



This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

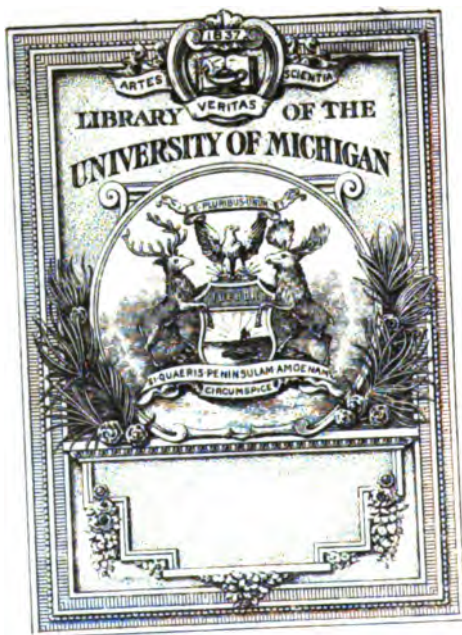
Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

- + *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.
- + *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.
- + *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.
- + *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at <http://books.google.com/>



University of Minnesota

Reference
Chemical Li

Q.I

A

N



University of Michigan

Neues

Handwörterbuch der Chemie.

Fünfter Band.

Holzstiche
aus dem xylographischen Atelier
von Friedrich Vieweg und Sohn
in Braunschweig.

P a p i e r
aus der mechanischen Papier-Fabrik
der Gebrüder Vieweg zu Wendhausen
bei Braunschweig.

Neues

Handwörterbuch der Chemie.

Auf Grundlage

des von

Liebig, Poggendorff und Wöhler, Kolbe und Fehling

herausgegebenen

Handwörterbuchs der reinen und angewandten Chemie

und unter Mitwirkung

von Hermann Fehling

bearbeitet und redigirt

von

Dr. Hermann v. Fehling,

weil. Professor der Chemie an der Königlich Technischen Hochschule in Stuttgart.

Nach dem Tode des Herausgebers fortgesetzt

von

Dr. Carl Hell,

Professor der Chemie an der Königlich Technischen Hochschule
in Stuttgart.

Fünfter Band.

Mit in den Text eingedruckten Holzstichen.

Braunschweig,

Druck und Verlag von Friedrich Vieweg und Sohn.

1890.

Alle Rechte vorbehalten.

P.

(Fortsetzung.)

Phenol $C_6H_5O = C_6H_5.OH$; syn. Monoxybenzol, Hydroxybenzol, Phenylalkohol, Phenylhydrat, Phenylsäure, Phensäure, Carbolsäure (Runge), Spirol, Salicon. Der Name Phenol rührt von Gerhardt⁶⁾ her. Phenol ist abgeleitet von *palveo*, ich erleuchte, weil es unter den Nebenproducten der Fabrikation des Leuchtgases zuerst aufgefunden wurde.

Nachdem schon Reichenbach²⁾ 1832 im Kresot des Holztheers in Alkali lösliche Bestandtheile beobachtet hatte, isolirte Runge¹⁾ 1834 aus dem Steinkohlentheer seine Carbolsäure. Aus dem Steinkohlentheer stellte Laurent³⁷⁾ 1841 das Phenol (*hydrate de phényle, acide phénique*) zuerst rein dar, ermittelte seine Zusammensetzung, beschrieb seine Eigenschaften und charakterisirte es durch Darstellung einer grossen Anzahl von Derivaten. Aus dem Holztheer wurde es 1859 von Duclos³⁾ rein dargestellt. 1848 fand es Wöhler⁵⁾ im Castoreum oder Bibergeil, dem Inhalt der dem Biber eigenen, im unteren Theile der Bauchhöhle gelegenen und in die Geschlechtstheile mündenden Absonderungsdrüsen, den Geil- oder Castorsäcken. Von Städeler¹¹⁾ wurde 1850 das Phenol neben dem höheren Homologen, dem Kresol (Täurylsäure), im Harn, zumal in dem der Kühe und Pferde gefunden und als constanter Bestandtheil dieses Harns erkannt. Buliginsky³⁸⁾ zeigte, dass die Phenole im Harn nicht im freien Zustande vorhanden sind, sondern erst durch Mineralsäuren in der Wärme in Freiheit gesetzt werden; aber erst etwa zehn Jahre später (1875) erkannte Baumann³⁹⁾ als die phenolbildenden Substanzen des Harns die Phenolschwefelsäuren. Derselbe Autor wies nach, dass sich Phenol unter den Fäulnissproducten des Eiweisses befindet⁸⁾ und leitete aus derselben Quelle den Phenolgehalt des Harns ab.

Phenol: Kekulé, Lehrbuch; Schultz, Chemie des Steinkohlentheers; Wurtz, Dictionnaire; Beilstein, Handb. — ¹⁾ Runge, Ann. Phys. 31, S. 69; 32, S. 308. — ²⁾ Reichenbach, Schweigg. J. 66, S. 301, 345; 67, S. 1, 57; 68, S. 352; Duclos, Ann. Chem. 109, S. 136; Marasse, Ann. Chem. 152, S. 63. — ³⁾ Kopp, Ann. ch. phys. [3] 13, p. 226; Compt. rend. 19, p. 1269. — ⁴⁾ Stenhouse, Ann. Chem. 57, S. 84. — ⁵⁾ Wöhler, Ebend. 67, S. 360. — ⁶⁾ Gerhardt, Ebend. 45, S. 21. — ⁷⁾ Griffith, Ber. 17, Ref. S. 171; Chem. News 49, p. 95. — ⁸⁾ Baumann, Ber. 10, S. 685; 12, S. 1450; 13, S. 279. — ⁹⁾ Salkowski u. Leube, Lehre vom Harn, S. 143; Ber. 9, S. 1595; 10, S. 842. — ¹⁰⁾ Brieger, Ber. 10, S. 1027. — ¹¹⁾ Städeler, Ann. Chem. 77, S. 17. — ¹²⁾ Berthelot, Zeitschr. Chem. 1869, S. 682; Ber. 2, S. 104. — ¹³⁾ Berthelot, Ann. ch. phys. [3] 33, p. 295. — ¹⁴⁾ Gautier, Ber. 10, S. 1180. — ¹⁵⁾ Linnemann u. Zotta, Ann. Chem. Suppl. 8, S. 254. — ¹⁶⁾ Tollens, Ber. 5, S. 71. — ¹⁷⁾ Prunier, Ebend. 9, S. 1933. — ¹⁸⁾ Hoppe-Seyler, Ebend. 12, S. 1552. — ¹⁹⁾ Nencki u. Giacomini, Ebend. 13, S. 2001. — ²⁰⁾ Leeds, Ebend. 14, S. 976. — ²¹⁾ Friedel u. Crafts, Ebend. 12, S. 289. — ²²⁾ Schultzen u. Naunyn, Archiv f. Anat. u. Physiol. 1867, S. 340. — ²³⁾ Munk, Pfäfer's Archiv. 12, S. 294. — ²⁴⁾ Rosenthal, Ann. Chem. 153, S. 345. — ²⁵⁾ Fischer, Ann. Chem. 127, S. 145. — ²⁶⁾ Ost, J. pr. Chem. [2] 17, S. 232. — ²⁷⁾ Gräbe, Ann. Chem. 139, S. 143. — ²⁸⁾ Kekulé, Compt. rend. 64, p. 752. — ²⁹⁾ Wurtz, Ebend. 64, p. 749; Ann. ch. phys. [4] 25, p. 111. — ³⁰⁾ Dusart, Compt. rend. 64, p. 859. — ³¹⁾ Degener, J. pr. Chem. [2] 17, S. 394. — ³²⁾ Church, Chem. Soc. 2. Ser. 1, p. 76; Ann. ch. phys. 1863, p. 502. — ³³⁾ Hofmann, Ann. Chem. 75, S. 356; JB. 1850, S. 440. — ³⁴⁾ Hunt, Ann. Chem. 76, S. 285; JB. 1849, S. 390. — ³⁵⁾ Griess, Ann. Chem. 121, S. 257; 137, S. 39. — ³⁶⁾ Liebermann, Ber. 5, S. 146; 6, S. 952. — ³⁷⁾ Laurent, Ann. ch. phys. 3, p. 195; J. pr. Chem. 25, S. 401. — ³⁸⁾ Buliginsky, Hoppe-Seyler's Med. chem. Unters. S. 234. — ³⁹⁾ Baumann, Pfäfer's Archiv 13, S. 285; Ber. 9, S. 54, 1389 u. 1715. — ⁴⁰⁾ Wöhler, Ann. Chem. 51, S. 146. — ⁴¹⁾ Gerland, Ebend. 91, S. 185. — ⁴²⁾ Lowe, Wurtz, Dict. 2, p. 796. —

Phenol entsteht ausser bei der Destillation des Holzes und der Steinkohle auch bei der trocknen Destillation einiger Harze (Benzoëharz, E. Kopp) und aromatischer Säuren (Chinasäure, Wöhler; Oxybenzoësäuren, Gerhardt). Die erste der künstlichen vom Benzol ihren Ausgang nehmenden Darstellungsweisen rührt von A. W. Hofmann und Hunt (1849) her, welche Anilin durch die Einwirkung der salpetrigen Säure in Phenol verwandelten. 1867 wurde es von Kekulé und von Wurtz durch Schmelzen von benzolsulfosaurem Kali mit Kalihydrat erhalten.

Das Phenol findet vielfache Anwendung als Antisepticum, zur Herstellung von Salicylsäure und in der Farbenindustrie; es wird daher fabrikmässig und zwar aus den Destillationsproducten des Steinkohlentheers dargestellt.

Uebersicht der Bildungs- und Darstellungsweisen.

1) Durch trockne Destillation: der Steinkohle [Runge¹⁾, Laurent²⁷⁾], des Holzes [Reichenbach²⁾, Duclos³⁾, Marasse²⁾], der Knochen (Reichenbach²⁾), des Benzoëharzes (E. Kopp²⁾), des Xanthorrhoeaharzes (Stenhouse⁴⁾), der Chinasäure (Wöhler⁴⁰⁾), der Oxybenzoësäuren (Gerhardt⁶⁾).

Auch im Erdöl finden sich geringe Mengen von Phenol; Griffith⁷⁾ erhielt Phenol durch Extraction von Coniferenholz, -Blättern und -Zapfen mit Wasser.

2) Bei der Eiweissfäulniss. Das im Verlauf der Fäulniss Phenol liefernde

- ⁴⁸⁾ Hamberg, Ber. 4, S. 751. — ⁴⁴⁾ Ladenburg, Ebend. 7, S. 1887. — ⁴⁵⁾ Adrieenz, Ebend. 6, S. 441. — ⁴⁶⁾ Lossen, Ann. Chem. 214, S. 81. — ⁴⁷⁾ Landolt, JB. 1864, S. 101; Ann. Phys. 122, S. 545. — ⁴⁸⁾ Flink, Wiedemann's Beiblätter 1884, S. 263. — ⁴⁹⁾ Petersson u. Widmann, J. pr. Chem. [2] 24, S. 129. — ⁵⁰⁾ Berthelot, Compt. rend. 73, p. 672. — ⁵¹⁾ Favre u. Silbermann, Ann. ch. phys. [3] 34, p. 443. — ⁵²⁾ H. Kopp, Ann. Chem. 95, S. 312. — ⁵³⁾ Reichenbach, J. pr. Chem. [2] 22, S. 1 u. 223. — ⁵⁴⁾ Gladstone, Chem. Soc. J. 1884, p. 241. — ⁵⁵⁾ Alexejeff, Ber. 10, S. 410. — ⁵⁶⁾ Lunge, Ebend. 16, S. 419. — ⁵⁷⁾ Baumann, Ebend. 10, S. 686. — ⁵⁸⁾ Tiemann, Ebend. 7, S. 610. — ⁵⁹⁾ Lex, Ebend. 3, S. 458. — ⁶⁰⁾ Salkowski, Zeitschr. anal. Chem. 11, S. 316. — ⁶¹⁾ Almén, JB. 1878, S. 1079. — ⁶²⁾ Landolt, Ber. 4, S. 770. — ⁶³⁾ Benedict, Ann. Chem. 199, S. 128; Ber. 13, S. 2083. — ⁶⁴⁾ Koppeschaar, Zeitschr. anal. Chem. 15, S. 233. — ⁶⁵⁾ Giacosa, Ber. 14, S. 2849. — ⁶⁶⁾ Chandelon, Ebend. 15, S. 2395. — ⁶⁷⁾ Kramers, Ann. Chem. 189, S. 129. — ⁶⁸⁾ Behr u. Dorp, Ber. 7, S. 398. — ⁶⁹⁾ Gräbe, Ann. Chem. 174, S. 190. — ⁷⁰⁾ Merz u. Weith, Ber. 14, S. 189. — ⁷¹⁾ Merz u. Weith, Ebend. 12, S. 1925. — ⁷²⁾ Christomanos, Ebend. 9, S. 83. — ⁷³⁾ Baeyer, Ebend. 8, S. 334. — ⁷⁴⁾ Tuttle, JB. 1857, S. 451. — ⁷⁵⁾ Geuther, Ber. 16, S. 2787. — ⁷⁶⁾ Merz u. Weith, Ebend. 13, S. 1299; Buch, Ebend. 17, S. 2634. — ⁷⁷⁾ Berthelot, JB. 1867. — ⁷⁸⁾ Wreden, Ann. Chem. 187, S. 163. — ⁷⁹⁾ Nagai, Ber. 11, S. 668. — ⁸⁰⁾ Wichelhaus, Ebend. 5, S. 248. — ⁸¹⁾ Borgmann, Ann. Chem. 151, S. 177; 152, S. 248. — ⁸²⁾ Barth u. Schreder, Ber. 11, S. 1332; 12, S. 417; Gautier, Bull. soc. chim. 33, p. 585. — ⁸³⁾ Weselsky, Ber. 8, S. 98. — ⁸⁴⁾ Stenhouse u. Groves, Ann. Chem. 188, S. 360. — ⁸⁵⁾ Liebermann, Ber. 7, S. 248. — ⁸⁶⁾ Kolbe, J. pr. Chem. [2] 10, S. 93; Schmitt, Ebend. [2] 31, S. 397. — ⁸⁷⁾ Wilms u. Wischin, Zeitschr. Chem. 1868, S. 6. — ⁸⁸⁾ Tiemann u. Reimer, Ber. 9, S. 1285; 9, S. 824. — ⁸⁹⁾ Tiemann, Ebend. 15, S. 2685. — ⁹⁰⁾ Greene, Am. Chem. J. 2, p. 19. — ⁹¹⁾ Liebmann, Ber. 14, S. 1842; 15, S. 152. — ⁹²⁾ Auer, Ebend. 17, S. 669. — ⁹³⁾ Döbner, Ebend. 9, S. 1918; 10, S. 1969; 11, S. 2268. — ⁹⁴⁾ Fabinyi, Ebend. 11, S. 283. — ⁹⁵⁾ ter Meer, Ebend. 7, S. 1201. — ⁹⁶⁾ Michaël, Ebend. 14, S. 656. — ⁹⁷⁾ Pechmann, Ebend. 16, S. 2127. — ⁹⁸⁾ Haitinger, Ebend. 16, S. 1229. — ⁹⁹⁾ Bartoli u. Papasogli, Ebend. 15, S. 249. — ¹⁰⁰⁾ Zulkowsky, Ebend. 17, Ref. S. 209; Wien. Monatshefte 5, S. 108. — ¹⁰¹⁾ Liebermann, Ber. 11, S. 1436. — ¹⁰²⁾ Reichl, Ebend. 9, S. 1429. — ¹⁰³⁾ Rasinsky, Ebend. 15, S. 2907; J. pr. Chem. [2] 26, S. 53. — ¹⁰⁴⁾ Döbner, Ber. 12, S. 1462. — ¹⁰⁵⁾ Griess, Ebend. 11, S. 2191; 14, S. 2032. — ¹⁰⁶⁾ Wallach, Ebend. 15, S. 2825, 3020. — ¹⁰⁷⁾ Liebermann, Ebend. 7, S. 1099. — ¹⁰⁸⁾ Krämer, Ebend. 17, S. 1877. — ¹⁰⁹⁾ Hirsch, Ebend. 13, S. 1909. — ¹¹⁰⁾ Schmitt u. Andresen, Ebend. 15, S. 82. — ¹¹¹⁾ O. N. Witt, Ebend. 15, S. 92. — ¹¹²⁾ Möhlau, Ebend. 16, S. 2843. — ¹¹³⁾ Bill, Virchow u. Hirsch, JB. 1872, S. 371; Böhm, Naunyn u. Böck, Intoxicationen S. 224. — ¹¹⁴⁾ Tauber, Zeitschr. physiol. Chem. 2, S. 366. — ¹¹⁵⁾ Schaffer, J. pr. Chem. [2] 18, S. 282. — ¹¹⁶⁾ Auerbach, Virchow's Archiv 77, S. 226. — ¹¹⁷⁾ Schmiedeberg, Arch. f. exp. Path. u. Pharm. 14, S. 307. — ¹¹⁸⁾ Baumann u. Preusse, Zeitschr. physiol. Chem. 4, S. 156. — ¹¹⁹⁾ Koch, Mitth. a. d. Reichsgesundheitsamte 1881. — ¹²⁰⁾ Eulenberg, Handbuch der öffentl. Gesundheitspflege. — ¹²¹⁾ Wernich, Desinfectionslehre. — ¹²²⁾ Vulpius, Wagner's Jahresber. 1884, S. 494. — ¹²³⁾ Martinon, Ber. 18, Ref. S. 378. — ¹²⁴⁾ Hofmann, Ber. 4, S. 249; Gumpert, Ebend. 18, Ref. S. 189. — ¹²⁵⁾ Leuckart u. Schmidt, Ebend. 18, S. 2338.

nähere Spaltungsproduct des Eiweisses ist das Tyrosin (Baumann⁸). Bei der Fällung von Eiweiss erhielten E. und H. Salkowski⁹) bis zu 2 Proc. Phenole (Phenol und p-Kresol).

Der menschliche Harn enthält in der Norm pro Tag 0,015 bis 0,050 g, in Krankheiten bis zu 0,6 g (Salkowski⁹). Im Harn der Pflanzenfresser finden sich pro Tag mehrere Gramm¹¹). Auch im Dickdarm und in den Fäces sind geringe Mengen von Phenolen nachgewiesen worden (Brieger¹⁰).

Ob das Phenol im Castoreum der Biber⁵) lediglich Product der Eiweiss-Fällung, ist noch nicht festgestellt.

3) Synthese aus Körpern der aliphatischen Reihe:

a. Durch Schmelzen von Acetylschwefelsäure mit Kali (Berthelot¹²).

b. Beim Durchleiten von Alkoholdampf oder Essigsäuredampf durch ein rothglühendes Rohr (Berthelot¹³).

c. Bei der Oxydation von Glycerin (Gautier¹⁴); beim Erhitzen von Glycerin mit Chlorcalcium (Linnemann und Zotta¹⁵); als Nebenproduct der Darstellung von Allylalkohol (Tollens¹⁶).

d. Bei der Reduction von Quercit mittelst Jodwasserstoff (Prunier¹⁷).

4) Durch Oxydation von Benzol:

a. Mittelst Palladiumwasserstoff und Wasser bei Luftzutritt (Hoppe-Seyler¹⁸). Durch Wasserstoffsuperoxyd oder Ozon [Nencki u. Giacomini¹⁹, Leeds²⁰].

b. Durch Einleiten von Sauerstoff in ein siedendes Gemisch von Benzol und Aluminiumchlorid (Friedel u. Crafts²¹).

c. Im Thierkörper [Schultzen u. Naunyn²², Munk²³].

5) Durch Umsetzung von Benzolderivaten:

a. Destillation der drei isomeren Oxybenzoesäuren mit Kalk (Gerhardt⁶) oder schnelles Erhitzen der freien Säuren [Rosenthal²⁴, Fischer²⁵, Ost²⁶, Gerland²⁷] oder Erhitzen mit Mineralsäuren im Rohr auf hohe Temperatur (Gräbe²⁷).

b. Durch Schmelzen von Benzolsulfosäure mit Kalihydrat [Kekulé²⁸, Wurtz²⁹, Dusart³⁰, Degener³¹].

c. Bei der Behandlung von Benzoldichlorid $C_6H_4Cl_2$ mit alkoholischem Kalihydrat (Church³²).

d. Durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Anilin [Hofmann³³, Hunt³⁴] oder durch Kochen eines Salzes des Diazobenzols mit Wasser (Griess³⁵).

e. Beim Erhitzen von Rosanilin (nicht von Anilin!) mit Wasser auf 220° bis 240° (Liebermann³⁶).

Die Bildung von substituirten Phenolen aus substituirten Benzolen s. unter „Substitutionsproducte“.

Zur fabrikmässigen Darstellung des Phenols werden die zwischen 150° und 200° überdestillirenden Antheile des rohen Steinkohlentheeröls verwendet, welche oft bis zu 25 Proc. von in Alkalien löslichen Körpern enthalten. Nachdem sie einige Zeit gestanden haben, bis ein Theil des Naphthalins auskrystallisirt ist, werden sie von diesem abfiltrirt und mit Natronlauge vom specifischen Gewicht 1,3 bis 1,35, entsprechend 21 bis 25 Proc. NaOH, in einem Mischcylinder mit Rührwelle durchgearbeitet. Die Menge der anzuwendenden Lauge wird vorher an einer abgemessenen Probe des Oels festgestellt. Eine etwaige Abscheidung von katem carbolsaurem Natron ist durch Wasserzusatz zu verhindern. Nach dem Durchrühren wird das Gemenge der Ruhe überlassen, wobei es sich in zwei Schichten, eine untere von carbolsaurem Natron in wässriger Lösung und eine obere von Theeröl trennt. Die untere Schicht wird dann abgezogen, mit Wasser versetzt und einige Zeit der Einwirkung der atmosphärischen Luft ausgesetzt. Hierbei scheiden sich braune harzige Substanzen aus, sowie der Rest des Naphthalins. Die filtrirte Lösung wird darauf durch Salzsäure oder verdünnte Schwefelsäure fractionirt gefällt. Bei dieser fractionirten Fällung werden zuerst harzige Bestandtheile, dann die Homologen des Phenols, schliesslich das mit den stärksten sauren Eigenschaften begabte Phenol abgeschieden.

Statt durch fractionirte Fällung aus der alkalischen Lösung kann man das Phenol von seinen Homologen auch durch Versetzen des Oels mit einer zur Sättigung unzureichenden Menge Natronlauge trennen. In diesem Falle wird zunächst das Phenol von dem Alkali gebunden.

Das aus der alkalischen Lösung durch Säure als braunes auf der Salzlösung aufschwimmendes Oel abgeschiedene Phenol wird zunächst mit Wasser gewaschen, dann entweder durch Chlorcalcium oder durch einen in die fast siedende Flüssigkeit geleiteten Luftstrom getrocknet und zur weiteren Reinigung der fractionirten Destillation unterworfen. Unter 186° destillirt wenig, aber ziemlich reines Phenol; die Hauptmenge geht zwischen 186° und 195° über. Diese Fraction wird in Ge-

fassen, die am Boden mit einem Hahn versehen sind, an einen kühlen Ort zur Krystallisation hingestellt. Sobald das Phenol auskrystallisirt ist, wird die den grössten Theil der Kresole enthaltende Mutterlange durch den Hahn abgelassen; die Krystalle werden, eventuell mit dem unter 186° übergegangenen Antheil durch erneute Destillation und Krystallisation weiter gereinigt.

Bei der fractionirten Destillation leitet man nach dem Vorgange von Ch. Girard zweckmässig die Dämpfe durch einen Condensator, welcher in ein zum Sieden erhitztes Phenolbad taucht, um so durch Condensation der Kresole ein möglichst phenolreiches Destillat zu gewinnen.

Ein sehr reines Phenol erhält man endlich durch Verwandlung von reinem Benzol in Benzolsulfosäure und Schmelzen des benzolsulfosauren Kalis mit Kalihydrat. Die bei diesem Schmelzprocess erreichbare Ausbeute hängt sehr von der Temperatur und der Menge des Alkalis ab. Bei Anwendung von 6 Mol. Kalihydrat auf 1 Mol. benzolsulfosaures Kali und Einhalten einer Temperatur von 252° erhielt Degener³¹⁾ über 96 Proc. Ausbeute. Bei Anwendung von Natronhydrat wächst die Ausbeute auch mit der Menge des Alkalis und der Temperatur; bleibt aber immer hinter der Ausbeute der Kalischmelze weit zurück. Bei der günstigsten Temperatur, 280° bis 290°, erhielt Degener nur etwa 25 Proc. Ausbeute. Ein Gemisch von Kali und Natron wirkt desto günstiger, je mehr Kali es enthält.

Das Phenol ist bei gewöhnlicher Temperatur starr, farblos, von eigenthümlichem Geruch und brennendem Geschmack. Es krystallisirt in langen Nadeln des rhombischen Systems (Laurent³⁷⁾. In Berührung mit atmosphärischer Luft färbt es sich allmählig roth, dann braun und wird durch Wasseraufnahme flüssig. Die Dämpfe des Phenols brennen mit leuchtender russender Flamme.

Der Schmelzpunkt liegt bei 42,2° (Lowe⁴²⁾; bei 40° bis 41° (Hamburg⁴³⁾; bei 39° bis 40° (Ladenburg⁴⁴⁾. Der Siedepunkt liegt bei 182,3° unter 760 mm Druck (Ladenburg⁴⁴⁾; bei 183,3° bis 184,1° (Adrieenz⁴⁵⁾. Laurent³⁷⁾ bestimmte den Schmelzpunkt = 34° bis 35°, den Siedepunkt = 187° bis 188°. Das specif. Gewicht, auf Wasser von gleicher Temperatur bezogen, ist bei 0° = 1,081 bis 1,094 (Lossen⁴⁶⁾; bei 18° = 1,085 (Laurent); bei 20° = 1,072 (Landolt⁴⁷⁾; bei 33° = 1,0597 (H. Kopp⁵²⁾; bei 46° = 1,056; bei 56° = 1,047 (Ladenburg).

Adrieenz⁴⁵⁾ bestimmte das specif. Gewicht und die Volumzunahme:

Spec. Gew.	Vol.	Spec. Gew.	Vol.
Bei 40° = 1,05483	= 1,01504	Bei 70° = 1,02890	= 1,04028
" 50° = 1,04663	= 1,02259	" 80° = 1,01950	= 1,04984
" 60° = 1,03804	= 1,03036	" 90° = 1,01015	= 1,05951
	Bei 100° = 1,00116		= 1,06899

Flink⁴⁸⁾ bestimmte für ein Phenol, das bei 37,28° schmolz, bei 180,99° kochte und bei 40° das specif. Gew. 1,0581 besass, die Ausdehnung von — 8,85° bis zum Siedepunkte. Wird das Volumen bei 0° = 1 gesetzt, so ist es

bei 37,28° vor dem Schmelzen	= 1,016292
" 37,28° nach "	= 1,069434
" 180,99° (Siedepunkt)	= 1,209241

Die Ausdehnung beträgt danach vom festen Zustande bis zum Siedepunkt 15,994 Einheiten des Molekularvolumens oder 18,98 Proc.; davon kommen auf das Schmelzen 4,406 Einheiten = 5,23 Proc. — Das Molekularvolumen des siedenden Phenols bestimmte Flink⁴⁸⁾ zu 100,238 und berechnete daraus das Molekularvolumen des festen Phenols bei 0° zu 82,894.

Die Schmelzwärme des Phenols bestimmten Petersson und Widmann⁴⁹⁾ für 1 Gewthl. = — 24,93 Calorien, für 1 Mol. = — 2343 Calorien.

Die Lösungswärme für 1 Mol. (= 94 g) in der 100fachen Menge Wasser bestimmte Berthelot⁵⁰⁾ = — 2075 Cal. Die Neutralisationswärme derselbe Autor = + 7400 bis 7500 Cal. bei Neutralisation mit Kali-, Natron-, Baryt- und Kalkhydrat.

Ammoniumphenolat unterliegt bei Gegenwart von Wasser einer theilweisen Zersetzung, da die Wärmeentwicklung dem zugesetzten Ammoniak nicht proportional ist und eine solche auch noch bei Zusatz von überschüssigem Ammoniak erfolgt. Auf Zersetzung deutet auch der Umstand, dass eine Mischung gleicher Aequivalente Phenol und Ammoniak bei weiterem Verdünnen Wärme bindet.

Die Verbrennungswärme bestimmten Favre und Silbermann⁵¹⁾ für 1 Gewthl. = 7842 Cal., für 1 Mol. = 737150 Cal. Rechenberg⁵²⁾ für 1 Gewthl. = 7908 Cal., für 1 Mol. 743 000 Cal. ($O + O_2 = CO_2 = 94 000$; $H_2 + O = H_2O = 69 000$).

Die Bildungswärme berechnete Rechenberg⁵²⁾ aus der Verbrennungswärme zu 28 000 Cal.

Die Brechungsexponenten (μ) für die Wasserstofflinien H_α , H_β , H_γ und für die Natriumlinie D bei 20° ; ferner die Constanten A und B der Cauchy'schen Dispersionsformel $\mu = A + \frac{B}{\lambda^2}$ sind nach Landolt⁴⁷⁾:

μ_α	μ_D	μ_β	μ_γ	A	B
1,54447	1,55033	1,56357	1,57555	1,52035	10393

Die Dichte des angewendeten Phenols bei 20° , auf Wasser von 4° bezogen, betrug 1,0702.

Die Brechungsexponenten eines Phenols, das bei 21° das specif. Gew. 1,0598 besaß, bestimmte Gladstone⁴⁴⁾ für die Strahlen A , D und H :

μ_A	μ_D	μ_H
1,5394	1,5509	1,5898

Specifische Refraction	Specifische Dispersion	Refractionsäquivalent	
		beobachtet	berechnet
0,5090	0,0476	47,84	47,2

Das Phenol löst sich in etwa 20 Thln. Wasser von gewöhnlicher Temperatur; die wässrige Lösung ist neutral gegen Lackmus.

Nach Hamberg⁴⁵⁾ löst es sich in 15 Thln. Wasser von 16° bis 17° . Nach Alexejeff⁴⁶⁾ wächst die Löslichkeit anfangs beinahe proportional der Temperaturerhöhung, später rascher, so dass bei 84° eine Mischbarkeit in jedem Verhältniss eintritt.

Temperatur	-10°	$+11^\circ$	12°	25°	26°	35°	45°	58°
Gehalt an Phenol in 100 Thln. der Lösung	3,75	4,83	4,85	5,13	5,27	5,36	6,19	7,33

Temperatur	59°	72°	77°	80°	82°	83°	84°
Gehalt an Phenol in 100 Thln. der Lösung .	8,03	9,83	11,83	13,78	17,3	17,97 bis 20,05	23,77 bis 100

Die Löslichkeit von Wasser in Phenol ist die folgende:

Temperatur	-10°	-5°	$+9^\circ$	$+32^\circ$	43°	53°	60°	71°	80°
Gehalt an Wasser in 100 Thln. der Lösung	19,85	20,92	23,3	26,75	26,93	31,99	34,44	40,72	49,52

Mit Alkohol, Aether, Eisessig, Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff mischt sich das Phenol fast in jedem Verhältniss.

Es löst sich leicht in Kali- und Natronlauge; weniger leicht in Ammoniak; in 2 Vol. Ammoniakwasser vom spec. Gew. 0,96 (= 10 Proc. NH_3) bei 40° (Hamberg⁴³⁾).

In kalten kohlensauern Alkalien ist es nahezu unlöslich (Lunge⁴⁶⁾), in der Siedehitze aber zersetzt wässrige Phenollösung etwas kohlensaures Alkali (Bau-mann⁴⁷⁾).

Die schärfsten Reactionen auf Phenol sind ausser dem eigenthümlichen Geruch die folgenden:

1) Ein mit Salzsäure befeuchteter Fichtenspan wird von Phenol blau gefärbt. Die die Färbung bedingende Substanz des Holzes ist das Coniferin (Tiemann⁶⁸).

2) Von Eisenchlorid wird eine wässrige Phenollösung violett gefärbt. Empfindlichkeitsgrenze 1:3000. Viele Substanzen, wie Alkohol, Benzoesäure, Salzsäure, Salze, beeinträchtigen oder verhindern jedoch die Reaction.

3) Fügt man zu einer wässrigen Phenollösung $\frac{1}{4}$ Vol. Ammoniak, dann einige Tropfen Chlorkalklösung oder Natriumhypochlorit und erwärmt gelinde, so färbt sich die Flüssigkeit blau oder bei starker Verdünnung nur grün. Empfindlichkeitsgrenze 1:50 000 [Lex⁶⁹, Salkowski⁶⁰].

4) Durch Bromwasser wird Phenol als Tribromphenol gefällt. Die anfangs amorphe Fällung wird nach einiger Zeit krystallinisch. Empfindlichkeitsgrenze 1:60 000.

5) Eine Phenollösung färbt sich beim Erwärmen mit Millon's Reagens (salpetrigsäurehaltigem Quecksilberniträt) roth. Empfindlichkeitsgrenze 1:2 000 000 (Almén⁶¹).

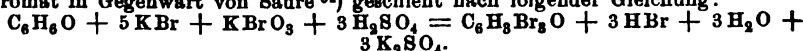
In vielen Fällen wird man vor Ausführung dieser Proben das Phenol durch Destillation aus saurer Lösung zu isoliren suchen. Da einige mit Wasserdämpfen flüchtige aromatische Säuren die angegebenen Reactionen, wenigstens zum Theil, ebenfalls zeigen, so extrahirt man, wenn die Anwesenheit derartiger Säuren vermuthet wird, das Destillat mit Aether, schüttelt die ätherische Lösung wiederholt mit wässriger Sodalösung und prüft dann erst den nach Verdunsten des Aethers bleibenden Rückstand auf Phenol. Kresol zeigt fast dasselbe Verhalten wie Phenol, und wird durch Bromwasser auch in Tribromphenol verwandelt, indem die Methylgruppe wegoxydirt wird.

Die quantitative Bestimmung des Phenols geschieht nach Laudolt⁶² in der Weise, dass man die mit Schwefelsäure angesäuerte Flüssigkeit der Destillation unterwirft und so lange destillirt, als eine Probe sich noch mit Millon'schem Reagens roth färbt. Handelt es sich um die Bestimmung des Phenolgehaltes eines festen Körpers, wie z. B. eines mit Phenol getränkten Verbandstoffes oder eines zu Desinfectionszwecken dienenden Carbolkalkes, so treibt man das Phenol nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure durch einen Strom von Wasserdampf aus. Das von aromatischen Säuren freie oder in der eben angegebenen Weise davon befreite Destillat oder ein aliquoter Theil des abgemessenen Destillates wird dann mit Bromwasser bis zur Gelbfärbung versetzt, der Niederschlag, nachdem er krystallinisch geworden ist, auf ein gewogenes aschefreies Filter filtrirt und über Schwefelsäure getrocknet (wegen seiner Flüchtigkeit nicht im Vacuum). Man vermeide einen zu grossen Ueberschuss von Brom, durch welchen nach Benedict⁶³ Tribromphenolbrom $C_6H_2Br_3 \cdot OBr$ an Stelle des gewünschten Tribromphenols $C_6H_2Br_3 \cdot OH$ gebildet wird.

Das Phenol lässt sich auch titrimetrisch bestimmen mit Bromwasser oder Brom-Bromkalilösung oder einer angesäuerten Lösung von Bromkalium und Kaliumbromat von bekanntem Gehalt mit Jodkaliumstärkekleister als Indicator. Nur muss der Titer der Bromlösung stets vor dem Gebrauch von neuem festgestellt werden; am besten an einer Phenollösung von bekanntem Gehalt [Koppeschaar⁶⁴, Degener³¹, Giacosa⁶⁵, Chandelon⁶⁶].

Die Titration des Phenols mit einer Lösung von Kaliumhypobromit⁶⁶, bei welcher das entstandene Tribromphenol in Lösung bleibt, wird in folgender Weise ausgeführt: Man bereitet sich die Hypobromitlösung, indem man 14 bis 15 g Kalihydrat, in 1 Liter Wasser gelöst, nach und nach mit 10 g Brom versetzt und die gelbe Lösung so weit verdünnt, dass 50 ccm derselben 0,05 g Phenol entsprechen. Sie hält sich alsdann, an einem kühlen und dunkeln Orte aufbewahrt, mehrere Monate unverändert. Um Phenol zu titriren, lässt man zu 50 ccm der Hypobromitlösung die nach einem vorläufigen Versuche auf 3 bis 5 pro Mille verdünnte Phenollösung aus einer Burette in einem Zuge unter Umschütteln so lange zufließen, bis die Färbung verschwunden ist. Danach genügen noch wenige Tropfen, um das Vermögen der Flüssigkeit, einen Streifen Jodkaliumstärkepapier zu bläuen, aufzuheben.

Die Fällung des Phenols durch ein Gemisch von Kaliumbromid und Kaliumbromat in Gegenwart von Säure⁶⁴ geschieht nach folgender Gleichung:



Zur Ausführung bedarf man nach der Pharm. germ. einer Lösung von 5,94 g trocknen reinen Kaliumbromats in 1 Liter Wasser und einer Lösung von 1,667 g trocknen reinen Kaliumbromats in 1 Liter Wasser. Die Mischung von je 50 ccm dieser beiden Lösungen liefert nach Zusatz von 5 ccm concentrirter Schwefelsäure so viel Brom, dass dadurch 0,0469 g Phenol in Tribromphenol verwandelt wird.

Die auf etwa 1 pro Mille verdünnte Phenollösung wird wieder zugelassen, zunächst bis die gelbe Farbe der Probe verschwunden ist, dann tropfenweise unter kräftigem Umschütteln, bis ein mit einer Jodzinkstärkelösung befeuchteter Streifen Fliesspapier sich beim Eintauchen nicht mehr blau färbt.

Zur Bestimmung des Wassergehaltes eines Phenols ist vorgeschlagen worden¹²²⁾, 1 Vol. Phenol mit 1 Vol. Olivenöl kräftig durchzuschütteln. Bleibt das Gemisch klar, so enthält das untersuchte Phenol jedenfalls nicht viel mehr als 10 Proc. Wasser. Bei einem solchen Wassergehalte tritt aber Trübung der Mischung ein, wenn man sie mit einem zweiten Volumen Olivenöl durchschüttelt.

Fernerer Verhalten des Phenols gegen Reagentien.

1) Beim Durchleiten von Phenol durch eine glühende Röhre bildet sich Benzol, Toluol, Xylol, Naphtalin, Anthracen und Phenanthren (Kramers⁶⁷⁾. Bei der Destillation über Bleioxyd entsteht Diphenylenoxyd [Behr und Dorp⁶⁸⁾, Gräbe⁶⁹⁾]. Beim Erhitzen mit Aluminiumchlorid entstehen: Benzol, Diphenyläther und Methylendiphenylenoxyd (Merz und Weith⁷⁰⁾, beim Erhitzen mit Chlorzink auf 350° bis 400° Diphenyläther (Merz und Weith⁷¹⁾, mit Kalium auf 240° Diphenyl (Christomanos⁷²⁾. Beim Ueberleiten über erhitzten Zinkstaub bildet sich Benzol (Baeyer⁷³⁾.

2) Aether des Phenols entstehen bei der Digestion desselben mit den Jodiden der Alkoholradicale und alkoholischem Kali.

3) Ester des Phenols mit unorganischen und organischen Säuren bilden sich bei der Behandlung von Phenol oder Phenolkalium mit den Säurechloriden; Phenylester der organischen Säuren auch beim Erhitzen des Phenols mit den Säuren und Phosphoroxychlorid.

Phenylschwefelsäure entsteht auch aus Phenolkalium und pyroschwefelsaurem Kali.

Cyansäuredampf verwandelt Phenol in Allophansäurephenylester⁷⁴⁾.

Mit Phenylcyanat vereinigt sich Phenol zu Phenylcarbaminsäure-phenylester¹²⁴⁾. Auf Anisol und Phenetol wirkt Phenylcyanat in Gegenwart von Aluminiumchlorid unter Bildung der Anilide der Methyl-, resp. Aethylparaoxybenzoesäure¹²⁵⁾.

4) Phosphorpentachlorid erzeugt Chlorbenzol, Phosphorpentabromid Brombenzol neben Triphenylphosphorsäureester.

5) Phosphorpentasulfid erzeugt Thiophenol (Phenylmercaptan) und Phenylsulfid neben Diphenylendisulfid und Benzol.

6) Phosphortrisulfid liefert nur wenig Mercaptan und Phenylsulfid; in grösserer Menge entsteht Triphenylphosphat und Benzol (Geuther⁷⁶⁾.

7) Durch Erhitzen mit Chlorzinkammoniak auf 300° wird Phenol in Anilin umgewandelt. Daneben entsteht Diphenylamin und Phenyläther. Beim Erhitzen von Phenol mit p-Toluidin und Chlorzink auf etwa 300° entsteht Phenyl-p-Tolylamin (Merz und Weith⁷⁸⁾.

8) Jodwasserstoff reducirt bei hoher Temperatur zu Benzol, Propan und Hexan (Berthelot⁷⁷⁾; zu Hexahydrobenzol (Wreden⁷⁸⁾.

9) Oxydationsmittel, wie Quecksilberoxyd und Eisenchlorid, geben keine definirten Producte.

Permanganat oxydirt bis zu Oxalsäure, Ameisensäure und Kohlensäure (Nagai⁷⁹⁾. Chromsäure liefert Phenochinon (Wichelhaus⁸⁰⁾, Kaliumchlorat und Salzsäure liefern Trichlorphenol, Tri- und Tetrachlorchinon (Borgmann⁸¹⁾. Wasserstoffsuperoxyd erzeugt aus Phenol in neutraler oder schwach saurer Lösung Brenzcatechin und daneben wenig Hydrochinon und Chinon (Martinon¹²⁸⁾.

10) Schmelzendes Natronhydrat verwandelt Phenol in Brenzcatechin, Resorcin und Phloroglucin; schmelzendes Kalihydrat in Salicylsäure, m-Oxybenzoesäure und zwei isomere Diphenole (Barth und Schreder⁸²⁾.

Nach Gautier⁸³⁾ ist das beim Schmelzen von Phenol mit Natronhydrat entstehende Trioxybenzol nicht identisch mit Phloroglucin (s. unter Phenoglucin Bd. IV, S. 1228 und Phloroglucin).

11) Concentrirte Schwefelsäure, Chlor, Sulfurylchlorid, Brom, Jod, Salpetersäure erzeugen substituirte Phenole. Die Nitrophenole sind das Ausgangsmaterial für die Darstellung der Amido-, Diazo- und Azophenole.

12) Salpetrige Säure in wässriger Lösung erzeugt Nitrophenole, in ätherischer Lösung salpetersaures Diazophenol neben o- und m-Nitrophenol (Weselsky⁸³⁾.

p-Nitrosophenol bildet sich beim Zusammenbringen von Phenol, Kaliumnitrit und Essigsäure in der Kälte und bei der Einwirkung von Nitroylschwefelsäure auf

Phenollösung (Stenhouse und Groves⁸⁴). Eine Mischung von etwas Phenol und Nitrosylschwefelsäure (concentrirte Schwefelsäure mit 6 Proc. Kaliumnitrit) wird nach wenigen Augenblicken tiefblau (Liebermann'sche Reaction⁸⁵).

13) Durch Kohlensäure wird Phenolnatrium bei 180° in salicylsaures Natrium verwandelt; Phenolkalium schon bei 150° in salicylsaures Kalium, bei höherer Temperatur in p-oxybenzoesaures Kalium (Kolbe⁸⁶).

14) Aus Phenolnatrium und Chlorkohlensäureester entsteht Salicylsäureester [Wurtz, Wilm und Wischin⁸⁷].

15) Salicylsäure und p-Oxybenzoesäure entstehen neben einander durch Digestion von Phenol mit Kohlenstofftetrachlorid und alkoholischem Alkali (Tiemann und Reimer⁸⁸).

16) Salicyl- und p-Oxybenzaldehyd entstehen durch Digestion von Phenol mit Chloroform und alkoholischem Alkali (Tiemann und Reimer⁸⁸). Daneben bildet sich der Triphenylester der Orthoameisensäure (Tiemann⁸⁹).

17) Salicylalkohol (Saligenin) bildet sich bei der Digestion von Phenol mit Methylchlorid und Natronlauge (Greene⁹⁰).

18) Homologe Phenole, Aethyl-, Propyl-, Amyl-, Benzylphenol, lassen sich durch Erhitzen von Phenol, Chlorzink oder Chlormagnesium und den betreffenden Alkoholen am Rückflusskühler darstellen [Liebermann⁹¹], Auer⁹²].

19) Benzotrichlorid wirkt auf Phenol in Gegenwart von Zinkoxyd unter Bildung von Benzoylphenol (Döbner⁹³).

20) Aus Phenol, Paraldehyd und Zinntetrachlorid wird Diphenoläthan erhalten (Fabinyi⁹⁴).

Bei Anwendung von Chloral statt des Aethylaldehyds und von concentrirter Schwefelsäure entsteht Dioxypheoltrichloräthan (ter Meer⁹⁵).

21) Salicylsäure und Phenol spalten mit Zinnchlorid erhitzt Wasser ab unter Bildung von Salicylphenol (Michaël⁹⁶).

22) Aus Phenol und Acetessigäther entsteht unter der Einwirkung der concentrirten Schwefelsäure β -Methylcumarin (Pechmann⁹⁷).

23) Beim Zusammenschmelzen von Phenolnatrium mit Schwefel entsteht Dioxypheylidisulfid (Haitinger⁹⁸).

24) Bei der Elektrolyse von alkalischer Phenollösung mit Kohle als positiver Elektrode werden zwei Körper gewonnen, die saure Eigenschaften haben und alkalische Kupferlösung reduciren, aber noch nicht näher untersucht sind (Bartoli und Papasogli⁹⁹).

Phenolfarbstoffe.

25) Wird rohes Phenol mit Oxalsäure und concentrirter Schwefelsäure, oder wird ein Gemisch von Phenol und Kresol mit einem Oxydationsmittel (Arsensäure) und concentrirter Schwefelsäure behandelt, so bildet sich ein rother Farbstoff, Corallin. Derselbe ist ein Gemisch von Aurin (p-Rosolsäure) und Methylaurin (Rosolsäure). Das Aurin $C_{19}H_{14}O_3$ ist als Anhydrid des Triphenolcarbinols aufzufassen und entsteht auch beim Behandeln von p-Rosanilin mit salpetriger Säure; das Methylaurin $C_{20}H_{16}O_3$ ist das Anhydrid eines Diphenolkresolcarbinols und entsteht auch beim Behandeln von Rosanilin mit salpetriger Säure.

Die Bildung von Aurin resp. Methylaurin ist der Einwirkung der Ameisensäure oder des nascirenden Kohlenoxyds (oder der nascirenden Kohlensäure?) auf Phenol resp. ein Gemisch von Phenol und Kresol zuzuschreiben, so dass zunächst die zugehörigen Leukoverbindungen entstehen, die sich leicht an der Luft oder unter der Einwirkung anderer Oxydationsmittel zu den Farbstoffen oxydiren: Vergl. die Artikel Corallin (Bd. II, S. 800) und Rosolsäure.

Dem Corallin verwandte Farbstoffe entstehen

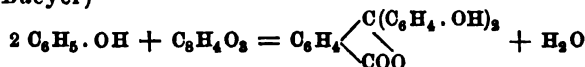
a) bei der Einwirkung der concentrirten Schwefelsäure auf ein Gemisch von Salicylaldehyd und Phenol [Zulkowsky¹⁰⁰, Liebermann¹⁰¹],

b) von Phenol und Glycerin (Reichl¹⁰²),

c) bei der Einwirkung von Chlorzink oder Schwefelsäure auf Phenol und Eisessig: Phenacetin $C_{16}H_{12}O_2$ (Rasinski¹⁰³), Phenacetolin (Degener),

d) beim Zusammenschmelzen von Benzotrichlorid und Phenol: Benzaurin $C_{19}H_{14}O_3$ (Döbner¹⁰⁴).

Phenolphtalein bildet sich, wenn man auf ein Gemisch von 2 Mol. Phenol und 1 Mol. Phthalsäureanhydrid concentrirte Schwefelsäure oder Zinnchlorid wirken lässt (Baeyer)

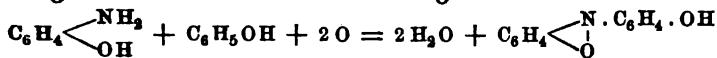
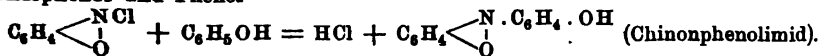


26) Das Oxyazobenzol ist ein gelbrother Farbstoff (Grüss⁸⁶).

Das Phenol vereinigt sich auch direct mit Diazoverbindungen zu Farbstoffen (Griess¹⁰⁶). Ferner entstehen Farbstoffe aus Amininen, salpetriger Säure und Phenol (Wallach¹⁰⁶).

27) Bei der Behandlung einer Lösung von Phenol in concentrirter Schwefelsäure mit Nitrosylschwefelsäure bilden sich Farbstoffe durch Vereinigung von Nitroso- resp. Nitrophenol mit Phenol [Liebermann¹⁰⁷, Krämer¹⁰⁸].

28) Indophenolartige Farbstoffe oder Indophenole entstehen durch Einwirkung von Chinonchlorimid auf Phenol und durch gemeinsame Oxydation von Para-amidophenol und Phenol



[Hirsch¹⁰⁹, Schmitt und Andresen¹¹⁰, O. N. Witt¹¹¹, Möhlau¹¹²].

29) Dinitrophenol, Trinitrophenol (Pikrinsäure) und ihre Derivate, Meta- und Isopurpursäure, s. unten.

Physiologisches Verhalten und Verwendung als Desinfections-mittel.

Der Carbolsäure kommt sowohl eine locale, ätzende, als auch eine allgemeine Wirkung zu. Wo die Carbolsäure mit der Hautoberfläche oder mit Schleimhäuten in Berührung kommt, bildet sich ein weisser, je nach der Concentration mehr oder weniger tiefer Schorf. Diese Wirkung stimmt mit derjenigen der schwächeren Säuren und der metallischen Aetzmittel genau überein und beruht auf der starken Affinität dieser Stoffe zu den Bestandtheilen der thierischen Gewebe. Eiweisslösungen werden durch mindestens 5 proc. Carbolsäurelösungen zum Gerinnen gebracht, wobei, wie Bill¹¹³) angiebt, keine chemische Verbindung zwischen beiden stattfinden soll. (Der äusserlichen Carbolsäureintoxikation sind vorzugsweise die Arbeiter in den Theerdestillationen ausgesetzt. Die daselbst häufig vorkommenden Augenentzündungen und Hautausschläge sind auf die Wirkung der Carbolsäure zurückzuführen.) Die allgemeine Wirkung des Phenols nach der Resorption in den Blutstrom, welche letztere durch die Haut, die Schleimhäute, Magen und Darm und in der Athmungsluft erfolgen kann, ist derart, dass nach Aufnahme grösserer Mengen in der Regel schon nach einigen Minuten Verlust des Bewusstseins und der willkürlichen Bewegungsfähigkeit eintritt. Die Vergifteten versinken in einen Schlafzustand, worin Sensibilität und Reflexbewegungen häufig vollständig aufgehoben sind. Die Athmung ist mühsam. Niemals aber wurden bis jetzt beim Menschen ausgebildete allgemeine Convulsionen beobachtet, die nach allen Experimentatoren bei Thieren niemals fehlen. Der Tod schliesst sich ohne besonders auffallende Erscheinungen an den comatösen Zustand an und erfolgt durch gleichzeitige Lähmung der Respirations- und Gefässnervencentren. Das Phenol gehört übrigens nicht zu den stärksten Giften. Unter den zur Beobachtung gekommenen, nach Ablauf weniger Stunden mit dem Tode endenden Vergiftungen waren zwei Theelöffel voll die kleinste Dosis¹¹³). Das Phenol tritt zum Theil, etwa zur Hälfte [Tauber¹¹⁴), Schaffer¹¹⁵), Auerbach¹¹⁶)], im Harn wieder aus und zwar an Schwefelsäure gebunden und, wenn die Schwefelsäure zur Bindung nicht ausreicht, als freies Phenol. Ein Theil des Phenols kann auch nach Schmiedeberg¹¹⁷) an Glycuronsäure gebunden sein.

Phenolschwefelsaures Salz ist nach Baumann unschädlich. Da nun in einem Falle, wo es an Schwefelsäure zur Bindung des Phenols im Organismus mangelt, die Schwefelsäure von eingegebenem Natriumsulfat hierzu verwendet wird, so kann das Natriumsulfat als Gegengift des Phenols benutzt werden.

Der Harn nimmt nach Phenoleinfuhr eine mehr oder weniger dunkle Farbe an. Diese rührt von Oxydationsproducten des Brenzcatechins und Hydrochinons her, welche in geringer Menge im Organismus aus Phenol entstehen (Baumann und Preusse¹¹⁸). S. auch den Art. „Harn“.

Das Phenol ist ein starkes Gift für die kleinsten Organismen, die Erreger von Fäulnis, Gährung und den sogenannten Infektionskrankheiten; es findet daher eine ausgedehnte Anwendung als Desinfectionsmittel. Die Thätigkeit der ungeformten Fermente (Diasase, Pepsin) wird durch Phenol weniger gehemmt. Obwohl das Phenol in der Fähigkeit, die Mikroorganismen zu tödten oder wenigstens durch Hemmung ihrer Thätigkeit für eine gewisse Zeit unschädlich zu machen, einer Anzahl anderer Desinfectionsmittel nachsteht, wie Sublimat, Arsenik, Thymol, Senföl, Kaliseife (Koch¹¹⁹), wird es doch von allen am häufigsten und allgemeinsten verwendet. Nach den Untersuchungen von Koch und Wolff-

hügel¹¹⁹) ist das Phenol nur wirksam in wässriger Lösung, durchaus unwirksam in einer Auflösung in Alkohol oder einem fetten Oele. Eine 2- bis 5 proc. wässrige Phenollösung dient zur Imprägnirung von Verbandstoffen, zum Auswaschen von Wunden, zum Abwaschen der chirurgischen Instrumente, wie der Hände des Operateurs, endlich zur Erzeugung eines sogenannten Carbolsprays (Lister'sches Verfahren). Blosser Räucherungen mit Phenol sind vollkommen unwirksam wegen der zu starken Verdünnung; eine erfolgreiche Desinfection von Räumen, wie Schiffen, Eisenbahnwagen etc. wird daher nur erreicht durch Bestreichen der Wände, des Bodens und aller vorhandenen Geräthschaften mit einer 5 proc. wässrigen Carbollösung. Zur Desinfection von Abfall- und Auswurfstoffen, von Latrinen, Senkgruben und dergleichen bedient man sich auch des Carbolkalks, der in der Weise hergestellt wird, dass man 100 Thle. frisch gebrannten Kalk mit 60 Thln. Wasser löscht und dem Pulver nach dem Erkalten mindestens 5 Thle. Carbol-säure zumischt, oder der Süvern'schen Mischung, die aus 100 Thln. Kalk, 10 Thln. Chlormagnesium und 10 Thln. Steinkohlentheer zusammengesetzt ist¹²⁰)¹²¹).

Verbindungen des Phenols mit Wasser, mit Basen (Phenolate) und mit Säuren.

Phenolhydrat $C_6H_5.OH + \frac{1}{2}H_2O$, durch Abkühlen von wässrigem Phenol erhalten, bildet Prismen, die bei 16° schmelzen und beim Erwärmen allmählig das Wasser abgeben (Calvert³). Alexejeff⁷) empfiehlt das mit 5 Proc. Wasser erstarrte Phenol, welches bei 37° schmelzen soll, zur Reindarstellung von Phenol durch Absaugen dieser Krystalle.

Phenolkalium $C_6H_5.OK$ und Phenolnatrium $C_6H_5.ONa$ erscheinen als weisse Krystallmassen, wenn man die Alkalimetalle in der äquivalenten Menge geschmolzenen warmen Phenols auflöst. Die Lösung erfolgt unter Wasserstoff-entwicklung (Laurent¹)⁶). Dieselben Verbindungen entstehen beim Eindampfen von Phenol mit der äquivalenten Menge Kali- oder Natronlauge und Erhitzen der

Verb. d. Phenols etc.: ¹) Laurent, Ann. ch. phys. [3] 3, p. 195. — ²) Romei, Bull. soc. chim. 1869, 11, p. 120. — ³) Cracé-Calvert, Ebend. 1865, 4, p. 208; Zeitschr. Chem. 1865, S. 531; Chem. Soc. J. 1865, p. 66. — ⁴) Gladstone u. Tribe, Chem. Soc. J. 39, p. 9; 41, p. 5; Ber. 15, S. 359. — ⁵) Kuhlmann, JB. 1864, S. 254. — ⁶) Hartmann, J. pr. Chem. [2] 16, S. 36; Kolbe, Ebend. [2] 10, S. 94. — ⁷) Alexejeff, Ber. 10, S. 410. — ⁸) Barth, Ann. Chem. 148, S. 49. — ⁹) Klepl, J. pr. Chem. [2] 25, S. 464. — ¹⁰) Hölzer, Ebend. [2] 25, S. 462. — ¹¹) Staub u. Smith, Ber. 16, S. 2517; 17, S. 1740. — ¹²) Dale u. Schorlemmer, Ebend. 16, S. 1378. — ¹³) Dyson, Ebend. 17, Ref. S. 70; Chem. Soc. J. 1883, p. 466. — ¹⁴) Cotton, Ber. 9, S. 70. — ¹⁵) Limpricht u. List, Ann. Chem. 90, S. 209. — ¹⁶) Merz u. Weith, Ber. 14, S. 189. — ¹⁷) W. Hoffmeister, Ebend. 3, S. 747; Ann. Chem. 159, S. 191. — ¹⁸) Fittig, Ann. Chem. 125, S. 329. — ¹⁹) Cahours, Ebend. 41, S. 69; 48, S. 65; 52, S. 327. — ²⁰) Goldschmidt u. Herzig, Ber. 15, S. 1081. — ²¹) Cahours, Ann. Chem. 78, S. 226; 74, S. 314. — ²²) Kolbe, Ber. 16, S. 1497; J. pr. Chem. [2] 27, S. 425. — ²³) Vincent, Ber. 16, S. 2513; Bull. soc. chim. 40, p. 106. — ²⁴) Gräbe, Ann. Chem. 139, S. 149; 152, S. 66. — ²⁵) Baly, Ebend. 70, S. 269. — ²⁶) Kastropp, Ber. 10, S. 1685. — ²⁷) Haller, Ebend. 17, S. 1887. — ²⁸) Kossel, Ebend. 16, S. 806; Zeitschr. physiol. Chem. 7, S. 292. — ²⁹) Cahours, Bull. soc. chim. 21, p. 78. — ³⁰) Silva, Zeitschr. Chem. 1870, S. 249. — ³¹) Riess, Ber. 3, S. 780. — ³²) Henry, Ebend. 5, S. 455. — ³³) Lauth u. Grimaux, Bull. soc. chim. 1867, 7, p. 107. — ³⁴) Sintenis, Ann. Chem. 161, S. 329. — ³⁵) Michael, Ber. 12, S. 2260. — ³⁶) Lippmann, JB. 1870, S. 548. — ³⁷) Henry, Ber. 16, S. 1378 u. 1688; Compt. rend. 96, p. 1233. — ³⁸) Burr, Zeitschr. Chem. 1869, S. 165. — ³⁹) Lippmann, Ebend. 1869, S. 447. — ⁴⁰) Weddige, Ber. 14, S. 2275; J. pr. Chem. [2] 24, S. 241. — ⁴¹) Schiff, Ann. Chem. Suppl. 5, S. 202. — ⁴²) Martini u. Weber, Ber. 16, S. 1252. — ⁴³) Heim, Ebend. 16, S. 1763 u. 1771. — ⁴⁴) Skrugham, Ann. Chem. 92, S. 316; JB. 1854, S. 604. — ⁴⁵) Glutz, Ann. Chem. 143, S. 181; JB. 1867, S. 627. — ⁴⁶) Jacobsen, Ber. 8, S. 1519. — ⁴⁷) Rembold, Zeitschr. Chem. 1866, S. 651. — ⁴⁸) Wallach u. Heymer, Ber. 8, S. 1235. — ⁴⁹) Schwarze, J. pr. Chem. [2] 10, S. 233. — ⁵⁰) Noack, Ber. 16, S. 1377. — ⁵¹) Baumann, Ebend. 9, S. 54; 11, S. 1907. — ⁵²) Orłowsky, Ebend. 8, S. 334. — ⁵³) Tiemann, Ebend. 15, S. 2686. — ⁵⁴) Nencki, Ebend. 15, S. 1579; J. pr. Chem. [2] 25, S. 273. — ⁵⁵) Rasinski, Ber. 15, S. 2908; J. pr. Chem. [2] 26, S. 53. — ⁵⁶) Weselsky, Ber. 2, S. 519. — ⁵⁷) Ettling u. Stenhouse, Ann. Chem. 53, S. 77. — ⁵⁸) Gerhardt u. Laurent, Ebend. 75, S. 75. — ⁵⁹) Guareschi, Ebend. 171, S. 141. — ⁶⁰) Städel, Ebend. 217, S. 24. — ⁶¹) Hertkorn, Ber. 18, S. 1679. — ⁶²) Kreysler, Ebend. 18, S. 1700 u. 1706. — ⁶³) Rapp, Ann. Chem. 224, S. 156.

zunächst teigig gewordenen Masse bei gelindem Feuer unter fortwährendem Durchrühren und Zerreiben mit einem schweren Pistill. Das so gewonnene Phenolkalium resp. Phenolnatrium ist ein durch die oxydirende Wirkung des atmosphärischen Sauerstoffs meist röthlichgelb gefärbtes, hygroskopisches Pulver (Kolbe⁶).

In Gegenwart von Wasser vereinigt sich das Phenol mit Metalloxyden nicht zu eigentlichen Salzen; diese Verbindungen haben vielmehr den Charakter von Additionsproducten oder sogenannten molekularen Verbindungen. Schmilzt man Phenol mit Kalihydrat zusammen oder dampft man eine alkoholische Lösung von Phenol mit der äquivalenten Menge Kalihydrat ein, so resultiren glänzende, gegen 95° schmelzende Blättchen der Verbindung $C_6H_5O \cdot KOH$, in absolutem Aether kaum löslich (Romei²). Diese Krystalle geben nach Grace-Calvert³) bei der Destillation mit Wasser 98 Proc. des Phenols ab und beim Pressen zwischen Fliesspapier das Alkali. Nach demselben Autor absorbiert Phenol grosse Mengen von Ammoniak, verliert es aber bei mässigem Erwärmen wieder.

Aluminiumphenolat $Al(C_6H_5O)_3$ entsteht, wenn Aluminium mit der äquivalenten Menge Phenol und einer Spur Jod auf etwa 100° erwärmt wird, als eine fast farblose, in der Kälte erstarrende Masse, die mit Wasser sofort in Phenol und Thonerde zerfällt⁴).

Ein Bariumphenolat $(C_6H_5O)_2 Ba(OH)_2 + H_2O$ erhält man beim Verdunsten äquivalenter Mengen von Phenol und Barytwasser im Vacuum in Form von Krystallkrusten¹). Die Lösungen dieser Verbindungen des Phenols mit Alkalien und alkalischen Erden reagiren alkalisch. Beim Vermischen von Phenollösungen mit Lösungen der schweren Metalle fallen unbeständige Verbindungen von wechselnder Zusammensetzung; es lohnt daher nicht, auf die Verbindungen des Phenols mit Kupfer, Quecksilber und Blei, welche Romei und Calvert beschrieben haben, hier einzugehen.

Thalliumphenolat $C_6H_5 \cdot OTl$ soll beim Vermischen einer Thalliumoxydlösung mit Phenol als krystallinisches Pulver fallen, welches, in kaltem Wasser schwer löslich, aus heissem in feinen Nadeln krystallisirt und ohne Zersetzung schmilzt⁵).

Mit Anilin, p-Toluidin, Rosanilin, Naphtylamin [Dale und Schorlemmer¹²), Dyson¹³), ferner mit schwefelsaurem Chinin (Cotton¹⁴) vereinigt sich Phenol zu Verbindungen, die sich aus Alkohol oder Petroleumäther umkrystallisiren lassen.

Die Verbindung von Anilin mit Phenol krystallisirt in glänzenden Tafeln, Schmelzpunkt 29,5°; die Verbindung von p-Toluidin mit Phenol krystallisirt aus Petroleum in zolllangen, bei 31,1° schmelzenden Krystallen; die Naphtylaminverbindung ist schwieriger rein zu erhalten. Die Verbindung von 1 Mol. Phenol, 1 Mol. Chininsulfat und 6 Mol. Wasser ist in Alkohol schwerer löslich als Chininsulfat; sie scheidet sich ab beim Vermischen gesättigter Lösungen der Componenten.

Mit Kohlensäure unter Druck zusammengebracht, liefert das Phenol den Kochsalzpyramiden ähnliche Krystalle von der Zusammensetzung $8 C_6H_5O + CO_2$ (Barth⁶); dieselben Krystalle erhielt Klepl⁹) durch Erhitzen von Salicylsäure oder p-Oxybenzoesäure im Rohr auf 260°. Die Krystalle schmelzen gegen 37° und zerfallen an der Luft schnell.

Mit schwefliger Säure verbindet sich Phenol zu grossen gut ausgebildeten rhombischen Tafeln, die auf 4 bis 5 Mol. Phenol 1 Mol. schweflige Säure enthalten (Hölzer¹⁰).

Eine in farblosen, bei 126° schmelzenden Blättchen krystallisirende Verbindung von 2 Mol. Phenol mit 1 Mol. Oxalsäure bildet sich, wenn Phenoldämpfe mit sublimirender wasserfreier Oxalsäure zusammen kommen. Dieselbe kann auch nach Ansicht der Beobachter als Phenylorthooxalsäureester aufgefasst werden. Sie zerfällt beim Zusammenbringen mit Wasser, Alkohol oder Aether (Staub und Smith¹¹).

Aether des Phenols.

Phenyläther $C_6H_5 \cdot O \cdot C_6H_5$ entsteht neben anderen Producten bei der trocknen Destillation des benzoësauren Kupfers¹⁵), beim Erwärmen von Phenol mit Aluminiumchlorid¹⁶) und in reichlicher Menge beim Erhitzen von Aluminiumphenolat neben Phenol, einem Kohlenwasserstoff $(C_6H_5)_x$ und einem, bei 97° schmelzenden, Keton $C_{12}H_{10}O$ ⁴); ferner beim Erwärmen von Diazobenzolsulfat mit Phenol¹⁷).

Nadeln oder vierseitige Säulen, nach Geranium riechend; Schmelzpunkt 28°, Siedepunkt 252°. Unlöslich in Wasser; wird beim Erhitzen mit Jodwasserstoff oder Zink nicht reducirt.

Dibromphenyläther $C_{12}H_8Br_2O$, durch Bromiren des Phenyläthers in Schwefelkohlenstoff dargestellt, krystallisiert aus Weingeist in Blättchen, Schmelzpunkt 53^0 bis 55^0 ¹⁷⁾, $58,5^0$ ¹⁸⁾; siedet oberhalb 360^0 .

Dinitrophenyläther $C_{12}H_8O(NO_2)_2$, durch Eintragen des Phenyläthers in rauchende Salpetersäure dargestellt, krystallisiert aus Alkohol in langen Nadeln die bei 135^0 schmelzen und unzersetzt destilliren ¹⁷⁾.

Diamidophenyläther $C_{12}H_8O(NH_2)_2$, aus dem vorigen durch Reduction mittelst Zinn und Salzsäure dargestellt, krystallisiert aus Weingeist in farblosen Lamellen, Schmelzpunkt 185^0 . — Sein Sulfat $C_{12}H_8O(NH_2)_2 \cdot H_2SO_4$ krystallisiert in Nadeln, löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol ¹⁷⁾.

Phenylätherdisulfosäure $C_{12}H_8O(SO_3H)_2$ bildet sich beim Erwärmen von Phenyläther mit dem gleichen Volumen Schwefelsäure auf 100^0 . Zerfliessliche Nadeln, unlöslich in Aether. Die krystallisirten Salze sind ziemlich leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol ¹⁷⁾ ¹⁸⁾. — Das Bariumsalz $C_{12}H_8S_2O_7 \cdot Ba$ ist ein krystallinisches Pulver, in kaltem und heissem Wasser gleich leicht löslich ¹⁷⁾. — Das Bleisalz erscheint unter dem Mikroskop in feinen Nadeln ⁷⁾. — Das Natriumsalz $C_{12}H_8S_2O_7 \cdot Na_2$ bildet mikroskopische rhombische Krystalle, leicht löslich. — Das Silbersalz $C_{12}H_8S_2O_7 \cdot Ag_2$ krystallisiert in kleinen warzenförmigen Aggregaten.

Methylphenyläther, Anisol, Dracol $C_6H_5 \cdot O \cdot CH_3$ entsteht bei der Destillation von Anissäure und von Gaultheriaöl mit Baryt oder Kalk ¹⁹⁾ ²⁰⁾, ferner beim Digeriren einer methylalkoholischen Lösung von Phenol, Kalihydrat und Jodmethyl in der Wärme ²¹⁾. Es wird zweckmässig dargestellt durch Erhitzen von methylschwefelsaurer Natronlösung mit einer dicken Lösung von Phenolnatrium in einem Autoclaven durch mehrere Stunden auf 150^0 . Zur Herstellung des methylschwefelsauren Natrons werden gleiche Volumina Alkohol und Schwefelsäure rasch gemischt, nach dem Erkalten mit Wasser verdünnt, mit Soda schwach alkalisch gemacht und über freiem Feuer eingedampft, bis reichliche Mengen schwefelsauren Natrons ankrystallisiert sind. Bei der Berechnung der erforderlichen Menge Phenolnatriums wird von der Annahme ausgegangen, dass 50 Proc. des Alkohols in ätherschwefelsaures Salz übergegangen sind. Das nach dem Öffnen des Autoclaven auf dem halbfesten Salzgemisch schwimmende Anisol wird mit Wasser geschüttelt und rectificirt (Kolbe ²²⁾). Eine andere Methode wird von Vincent ²³⁾ angegeben: In ein mit trockenem Natriumphenolat gefülltes, auf 190^0 bis 200^0 erhitztes Gefäss lässt man durch ein bis auf den Boden reichendes Zuleitungsrohr Chlormethyl treten, und zwar so schnell, wie es die aus dem Ableitungsrohr tretenden Dämpfe des entstehenden Anisols gestatten. In einer Stunde kann man circa 1 kg Phenolat zersetzen. Anisol ist eine angenehm ätherisch riechende Flüssigkeit, die bei 152^0 siedet; spec. Gew. 0,991 bei 15^0 ; wird von Salzsäure auch bei 120^0 kaum angegriffen, von concentrirter Jodwasserstoffsäure bei 130^0 bis 140^0 glatt in Phenol und Methylalkohol gespalten ²⁴⁾; wird weder von wässriger, noch alkoholischer Kalilauge verseift.

Aethylphenyläther, Phenetol $C_6H_5 \cdot O \cdot C_2H_5$ lässt sich nach den unter Anisol beschriebenen Methoden von Cahours ²¹⁾, Kolbe ²²⁾ und Vincent ²³⁾ oder durch Eintragen von Alkohol in ein erhitztes Gemisch von Phenol und Phosphorsäureanhydrid ²⁵⁾ oder auch durch die Einwirkung von Alkohol auf schwefelsaures Diazobenzol ¹⁷⁾ ²⁷⁾ darstellen. — Es wurde zuerst von Baly ²⁶⁾ durch Einwirkung von Baryt auf Salicylsäureäthylester erhalten, und als Salithol bezeichnet.

Phenetol ist ein farbloses Oel von aromatischem Geruch, leichter als Wasser und darin nicht löslich. Es siedet bei 172^0 ²¹⁾, 175^0 ²⁶⁾; es wird weder von wässriger noch alkoholischer Kalilauge verseift. Im thierischen Organismus geht es in Chinäthonsäure über ²⁸⁾.

Substitutionsproducte des Anisols und Phenetols s. unten unter „Substitutionsproducte des Phenols“!

Die weiteren Homologen des Anisols sind durch Digestion von Phenol, alkoholischer Kalilauge und den Jodiden, Bromiden oder Chloriden der Alkoholradicale dargestellt worden. Sie gleichen in ihren Eigenschaften und in ihrem Verhalten zu Reagentien dem Anisol und Phenetol.

Propylphenyläther $C_6H_5 \cdot O \cdot C_3H_7$, Siedepunkt 190^0 . Spec. Gew. 0,9686 bei 20^0 ²⁹⁾.

Isopropylphenyläther $C_6H_5 \cdot O \cdot CH(CH_3)_2$, Siedepunkt 178^0 . Spec. Gew. 0,958 bei 0^0 , 0,947 bei $12,5^0$ ³⁰⁾.

Isobutylphenyläther $C_6H_5 \cdot O \cdot C_4H_9$, Siedepunkt 198^0 . Spec. Gew. 0,9388 bei 16^0 ³¹⁾.

Isomylphenyläther $C_6H_5 \cdot O \cdot C_5H_{11}$, Siedepunkt 224^0 bis 225^0 ²¹⁾.

Allylphenyläther $C_6H_5 \cdot O \cdot C_3H_5$, Siedepunkt 192^0 bis 195^0 ³²⁾.

Benzylphenyläther $C_6H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$, perlmutterglänzende Schuppen von angenehmem Geruch. Schmelzpunkt 40^0 , Siedepunkt 286^0 ^{33) 34) 40)}, liefert in alkoholischer Lösung und in Gegenwart von Quecksilberoxyd mit Chlor oder Brom behandelte Monosubstitutionsproducte (s. Bd. I, S. 1190).

Phenolglycosid $C_6H_5 \cdot O \cdot C_6H_{11}O_5$. Aequivalente Mengen Acetochlorhydrase (durch Behandeln von Glucose mit Acetylchlorid erhalten) und Phenolkalium werden in absolutem Alkohol gelöst 24 Stunden stehen gelassen, die vom Chlorkalium abfiltrirte Lösung eingedunstet und der Rückstand unter Zusatz von Thierkohle aus Wasser umkrystallisirt. Weisse Nadeln, Schmelzpunkt 171^0 bis 172^0 , leicht löslich in warmem, etwas weniger in kaltem Wasser; rechtehend, zerfällt durch Erhitzen mit Säuren und Alkalien und durch die Einwirkung von Emulsin in Phenol und Glucose ³⁵⁾.

Phenylglycid $C_6H_5 \cdot O \cdot C_3H_5O$, durch Erwärmen einer alkoholischen Lösung von Phenolkalium und Epichlorhydrin hergestellt, krystallisirt aus Alkohol in Prismen ³⁶⁾.

Bromallylphenyläther $C_6H_5 \cdot O \cdot C_3H_4Br$, aus Phenolkalium und Monobromallylbromid dargestellt, ist eine unter geringer Zersetzung bei etwa 240^0 siedende, phenolartig riechende Flüssigkeit von spec. Gew. 1,4028 bei 11^0 ³⁷⁾. Er liefert, mit alkoholischem Kali behandelt,

Phenylpropargyläther $C_6H_5 \cdot O \cdot C_3H_3$, eine allmählig braun werdende, oberhalb 200^0 siedende Flüssigkeit ³⁷⁾.

Phenyläthyläther $C_6H_5 \cdot O \cdot C_2H_5$, bei 170^0 siedende Flüssigkeit, scheint bei der Einwirkung von Kali auf Bromäthylphenyläther als Nebenproduct zu entstehen ³⁷⁾.

Aethylendiphenyläther $(C_6H_5O)_2 \cdot C_2H_4$, durch Digestion von Aethylenbromid und 2 Mol. Phenolnatrium am Rückflusskühler oder im geschlossenen Rohre dargestellt, bildet Krystalle, die bei $98,5^0$ schmelzen; in Wasser unlöslich und mit Wasserdämpfen nicht flüchtig; liefert mit Schwefelsäure eine Disulfosäure, mit Brom ein Tetrabromderivat $(C_6H_4Br_2O)_2 \cdot C_2H_4$, das aus Chloroform in kleinen, unter 100^0 schmelzenden Nadeln krystallisirt ^{38) 39)}.

Chloräthylphenyläther $C_6H_5 \cdot O \cdot C_2H_4Cl$ entsteht aus Aethylenchlorobromid und Phenolkalium; hexagonale Blättchen des klinorhombischen Systems. Schmelzpunkt 25^0 , Siedepunkt 221^0 . Mit Wasserdämpfen flüchtig, liefert mit alkoholischem Kali den bei 230^0 siedenden Aethylenäthylphenyläther $C_6H_5 \cdot O \cdot C_2H_4 \cdot OC_2H_5$ ³⁷⁾.

Bromäthylphenyläther $C_6H_5 \cdot O \cdot C_2H_4Br$, durch Digestion äquivalenter Mengen Bromäthylens und Phenolnatrium in alkoholischer Lösung am Rückflusskühler dargestellt; Krystalle von eigenthümlichem Geruch. Schmelzpunkt 39^0 . Siedet nicht ganz ohne Zersetzung zwischen 240^0 bis 250^0 . Mit Wasserdämpfen flüchtig; liefert mit Ammoniak Imidodiäthylphenyläther, mit den Kalisalzen der Phenole und substituirten Phenole die entsprechenden Substitutionsproducte; mit alkoholischem Kali sehr leicht den schon oben genannten Aethylenäthylphenyläther ⁴⁰⁾.

Der Imidodiäthylphenyläther $(C_6H_5OC_2H_4)_2NH$ ist ein dickflüssiges Oel, welches mit Mineralsäuren und Oxalsäure schwer lösliche Salze bildet. Nur das Acetat ist leicht löslich ⁴⁰⁾.

Das bromwasserstoffsäure Salz $C_{10}H_{19}N \cdot HBr$ bildet schöne seidenglanzende, farblose Nadeln, welche bei ca. 216^0 unter Bräunung schmelzen. — Das chlorwasserstoffsäure Salz $C_{10}H_{19}N \cdot HCl$ krystallisirt in ähnlich sich ausscheidenden Nadeln vom Schmelzpunkt 213^0 . — Salpetersaures Salz. Farblose Nadeln vom Schmelzpunkt 197^0 . — Chromsaures Salz. Dunkelgelbe atlaaglanzende Blättchen, welche an der Luft braun werden. — Schwefelsaures Salz. Perlmutterglänzende farblose, ziemlich lösliche Blättchen. — Essigsäures Salz. Strahlig krystallinische Masse ⁴⁰⁾.

Verhalten der Phenyläther gegen Reagentien.

Unter der Einwirkung des Chlors, Broms, Jods, der Salpetersäure und der Schwefelsäure bilden Anisol und andere Phenyläther Substitutionsproducte, indem ein oder mehrere Wasserstoffatome des Benzolkerns durch Halogen, die Nitro- oder Sulfogruppe ersetzt werden. Die Substitution erfolgt nach den weiter unten unter „Substitutionsproducte des Phenols“ erörterten Regeln. Ueber das verschiedene Verhalten der Amidoderivate, Diazoderivate und Sulfosäuren des Phenols und der entsprechenden Derivate der Phenyläther s. unter „Substitutionsproducte des Phenols“ und unter den speciellen Capiteln.

Die meisten Substitutionsproducte der Phenyläther sind im reinen Zustande nur in der Weise dargestellt worden, dass man die substituirten Phenole mit Hilfe der Jodide oder der Bromide der Alkoholradicale ätherificirte ⁴⁰⁾.

Ester des Phenols mit unorganischen Säuren.

Borsäure-Phenylester. Phenylmonoborat $C_6H_5 \cdot BO_2$ entsteht durch Erhitzen von 2 Thln. Borsäureanhydrid mit 3 Thln. Phenol neben Phenyltriborat, welches letztere beim Erhitzen mit Alkohol auf 180° in Phenylborat übergeht. Terpentinähnliche Masse, zerfällt bei 350° in Phenyltriborat $C_6H_5 \cdot B_2O_5$ und Tetraphenyldiborat $(C_6H_5)_4B_2O_5$, welche beide amorph sind. Die Ester zerfallen beim Erhitzen mit Wasser oder Säuren leicht⁴¹⁾.

Kieselsäure-Phenylester. Tetraphenylsilicat $(C_6H_5)_4SiO_4$ wird durch Erhitzen von Phenol mit Siliciumtetrachlorid in folgender Weise dargestellt: 30 Thle. Chlorsilicium werden zu 100 Thln. geschmolzenen Phenols in einem mit Rückflusskühler versehenen Gefässe gefügt. Am oberen Ende des Kühlrohrs befindet sich ein Bunsen'sches Ventil, um den Eintritt von Feuchtigkeit zu verhindern. Dann wird im Oelbad erhitzt; anfangs mehrere Stunden auf 80° , dann allmählig bis auf 225° , bis die Entwicklung von Salzsäure vorüber ist. Bei der darauf folgenden fractionirten Destillation des Reactionsproductes geht das Tetraphenylsilicat zwischen 400° und 430° , die Hauptmenge bei 415° bis 420° über. Es erstarrt in der Kälte zu langen farblosen Prismen, die nach dem Abpressen zwischen Fliesspapier bei 47° bis 48° schmelzen. In derselben Form krystallisirt das Silicat, wenn man seine Lösung in einem Gemisch von Benzol und Petroleumäther unter einer Glaslocke neben Paraffin im Eisschranke eindampfen lässt. Das Tetraphenylsilicat löst sich leicht in wasserfreiem Alkohol, Aether, Benzol, Toluol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, auch in kaltem Eisessig und Ameisensäure. Von Wasser wird es leicht in Phenol und Kieselsäure umgewandelt; von Alkohol schon bei Siedetemperatur, schneller beim Erhitzen im Bohr in Phenol und Aethylsilicat. Beim Erhitzen mit überschüssigem Borsäureanhydrid im Rohr auf 350° entsteht in reichlicher Menge Borsäureester; daneben ein saurer Kieselsäureester und wahrscheinlich auch Kieselsäure. Homologe Ester sind aus den Kresolen, den Xylenolen, Thymol, Carvakrol, Menthol und den Naphtolen dargestellt worden. Die Silicate des Isobutylphenols und des Isoamylphenols sind bei 380° resp. 395° siedende Oele, die in einer Kältemischung krystallinisch erstarren⁴²⁾ 61).

Phosphorsäure-Phenylester. Triphenylphosphat $(C_6H_5)_3PO_4$ entsteht bei der Behandlung von Phenol mit Fünffach-Chlorphosphor oder Phosphoroxychlorid neben Chlorbenzol⁴⁴⁾ 45) 46) 63). In fast der berechneten Menge erhält man es, wenn man 1 Aeq. Phosphoroxychlorid mit 3 Aeq. Phenol 2 bis 3 Stunden am Rückflusskühler sieden lässt, das Reactionsproduct mit verdünnter Natronlauge schüttelt, den Rückstand in Aether aufnimmt und die ätherische Lösung nach dem Trocknen mit Chlorcalcium filtrirt und verdunsten lässt. Man kann auch zunächst das unveränderte Phenol und darauf unter vermindertem Druck das Triphenylphosphat abdestilliren⁴⁶⁾. Das letztere krystallisirt besonders schön aus ligroinhaltigem Aether in weissen, sternförmig gruppirten Nadeln, die bei 45° schmelzen. Es siedet gegen 407° . In Alkohol und Aether ist es leicht löslich; beim Erhitzen mit Cyankalium oder Ferrocyankalium liefert es reichlich Benzonnitril⁴³⁾. Es löst sich in concentrirter Schwefelsäure und krystallisirt unverändert wieder aus. Beim Kochen mit alkoholischer Barytlösung geht es in Diphenylphosphat über⁴⁷⁾. Beim Erhitzen von Triphenylphosphat mit trockenem Natriumacetat resp. Natriumbenzoat entstehen Phenylacetat resp. Phenylbenzoat. Wird Triphenylphosphat mit der 5- bis 6fachen Menge Schwefelkalium im Wasserstoffstrome erhitzt, so entsteht neben viel Phenol Phenylthiophosphat. Beim Erhitzen des Phosphats mit überschüssiger Magnesia entsteht über 40 Proc. Phenol, 3 bis 4 Proc. Diphenylenoxyd und 0,6 Proc. Diphenyloxyd; 24 Proc. bleiben unverändert; beim Erhitzen mit Bleioxyd 40 Proc. Phenol, 4 Proc. Diphenylenoxyd; beim Erhitzen mit Zinkoxyd Phenol und nur wenig Diphenylenoxyd; mit Kalk Phenol und Diphenylenoxyd⁶²⁾.

Kalte concentrirte Salpetersäure verwandelt das Triphenylphosphat in Tri-p-nitro-Triphenylphosphat, welches, unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, leicht in heissem Eisessig, aus letzterem in kleinen, schiefen Säulen krystallisirt; Schmelzpunkt 155° . Dasselbe Product entsteht, wenn p-Nitrophenolkalium anfangs in der Kälte, zum Schluss unter Erwärmung mit Phosphoroxychlorid behandelt wird. Bei längerem Erwärmen mit Alkohol am Rückflusskühler geht der Trinitrophenyläther in den, aus Alkohol in weissen, bei 135° schmelzenden Nadeln krystallisirenden Dinitro-diphenyläthylphosphorsäureester $[C_6H_4(NO_2)_2]_2PO_4(C_2H_5)$ über⁶³⁾.

Diphenylphosphorsäure $(C_6H_5)_2PO_4H$ wird durch Erwärmen von Triphenylphosphat mit alkoholischer Barytlösung oder durch Umsetzung von Diphenylphosphorsäurechlorid mit Wasser dargestellt; sie bildet sich auch neben Mono-

phenylphosphorsäure beim Eintragen von Phosphorsäureanhydrid in Phenol⁴⁷. Sie krystallisiert und hat den Schmelzpunkt 56°; leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol, unlöslich in Wasser. — Das Bariumsalz $(C_6H_5PO_3)_2Ba$ bildet warzig gruppirte Nadeln⁴⁷; das Silbersalz $C_{12}H_{10}PO_4Ag$ Nadeln. Das Kupfersalz ist leicht löslich. — Die durch Einwirkung kalter concentrirter Salpetersäure dargestellte Dinitro-diphenylphosphorsäure $[C_6H_4(NO_2)_2]_2PO_4H$ krystallisiert aus Alkohol in weissen Nadeln vom Schmelzpunkt 133,5°⁶⁸.

Monophenylphosphorsäure $(C_6H_5)_2PO_4H_2$ wird aus dem Dichlorid durch die Einwirkung des Wassers bei 50° hergestellt. Sie bildet zunächst ein Oel, welches bei der Abkühlung erstarrt und aus Chloroform umkrystallisiert werden kann. Die Monophenylphosphorsäure, durch die Einwirkung von Phosphorsäureanhydrid auf Phenol dargestellt und von dem Diphenylphosphat durch Umwandlung in das in Wasser schwer lösliche Kupfersalz getrennt, bildet in Wasser und Alkohol leicht lösliche Nadeln, Schmelzpunkt 98°⁴⁶ 47). Zerfällt bei der Destillation in Phenol und Metaphosphorsäure. Kalte concentrirte Salpetersäure verwandelt sie in p-Nitro-monophenylphosphorsäure $C_6H_4(NO_2).PO_4H_2$, die aus Wasser in Blättchen vom Schmelzpunkt 112° krystallisiert⁶⁸.

Von den Salzen der Phenylphosphorsäure sind bis jetzt dargestellt: Bariumsalz $(C_6H_5PO_3)_2Ba$ krystallisiert in schönen wasserhellen Säulen⁴⁶), warzigen, aus feinen weichen Nadeln bestehenden Krystallen, sehr löslich in Wasser. — Das Calciumsalz $(C_6H_5PO_3)_2Ca$ bildet kugelige, aus dünnen weichen Nadeln bestehende Aggregate. — Das Kaliumsalz krystallisiert schwierig in schuppigen Krystallen, sehr löslich in Wasser. — Das Kupfersalz $(C_6H_5PO_3)_2Cu$ bildet schöne glänzende grünlichblaue Blättchen, talkartig anzufühlen, sehr schwer löslich in Wasser⁴⁷). — Das Natriumsalz ist krystallinisch, aber sehr zerflüsslich⁴⁷).

Die Chloride $(C_6H_5O)_3PO.Cl$ und $(C_6H_5O)_2PO.Cl_2$ entstehen bei der Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf Phenol. Das Dichlorid siedet bei 241° bis 243°, das Monochlorid unter 272 mm Druck bei 214° bis 216°⁴⁶). Das Anilid der Diphenylphosphorsäure $(C_6H_5O)_2PO.NH.C_6H_5$ wird dargestellt, indem ein Gemenge gleicher Gewichttheile Phenol und Anilin auf Phosphorpentachlorid getropft, das Product erst mit Wasser, dann abwechselnd mit Natron und concentrirter Salzsäure gewaschen und schliesslich aus Alkohol umkrystallisiert wird. Es bildet sechseckige Tafeln vom Schmelzpunkt 127° bis 129°; unlöslich in Säuren und Alkalien. Es reagirt weder sauer noch alkalisch, wogegen das diphenylphosphorsaure Anilin, welches man durch Zutropfen eines Gemisches von Phenol und Anilin zu Phosphoroxychlorid erhält, sauer reagirt. Das diphenylphosphorsaure Anilin krystallisiert aus Alkohol in Nadeln, die gegen 160° schmelzen⁴⁶).

Triphenylthiophosphat $(C_6H_5O)_3PS$, durch Digestion von Phenol mit Phosphorsulfochlorid dargestellt, krystallisiert aus Alkohol in Nadeln, schmilzt bei 49°, siedet nicht ganz unzersetzt oberhalb 360°, färbt sich am Licht roth, wird durch Kochen mit Wasser nicht verändert. Aus der alkoholischen Lösung fällt auf Zusatz von Thalliumsalz Schwefelthallium aus. Es ist unlöslich in Wasser⁴⁹).

Triphenyltrithiophosphat $(C_6H_5S)_3PO$, aus Thiophenol und Phosphoroxychlorid dargestellt, bildet Prismen vom Schmelzpunkt 72°⁴⁹), ist nicht unzersetzt flüchtig und zersetzt sich mit Wasser.

Triphenylperthiophosphat $(C_6H_5S)_3PS$, aus Thiophenol mittelst Phosphorsulfochlorid zu erhalten, bildet seidglänzende Nadeln vom Schmelzpunkt 86°⁴⁹), ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff. Wird durch Kochen mit Wasser nicht verändert.

Phosphorigsäurephenylester resp. deren Chloride entstehen bei der Digestion der äquivalenten Mengen Phenol und Phosphortrichlorid und werden ausserdem durch fractionirte Destillation getrennt⁵⁰).

Triphenylphosphit $(C_6H_5)_3PO_3$ ist eine oberhalb 360° siedende, farb- und geruchlose, stark lichtbrechende Flüssigkeit vom specif. Gewicht 1,184 bei 18°; unlöslich in Wasser, wird davon zersetzt, vereinigt sich mit 1 Mol. Brom zu einem an der Luft rauchenden, in kleinen gelbrothen Tafeln, krystallisirenden Bromid⁵⁰).

Monophenylphosphorigsäurechlorid $C_6H_5O.PCl_2$ ist eine nicht ganz unzersetzt bei 218° siedende, an der Luft rauchende Flüssigkeit vom specif. Gewicht 1,348 bei 18°⁵⁰).

Diphenylphosphorigsäurechlorid $(C_6H_5O)_2PCl$ ist eine unter 731 mm Druck bei 295° siedende Flüssigkeit vom specif. Gewicht 1,221 bei 18°. Wird von Wasser nicht so heftig zersetzt wie das Dichlorid. Im ersten Stadium der Zersetzung bilden sich die Phenyl- resp. diphenylphosphorige Säure⁵⁰).

Schwefelsäure-Phenylester. Der saure Ester, Phenylschwefelsäure $C_6H_5O.SO_3.OH$, findet sich als Kalisalz im normalen Harn, vermehrt nach

Phenoleinführung. Synthetisch erhält man das Kalisalz, wenn man 100 Thle. Phenol, 60 Thle. Kalihydrat und 80 bis 90 Thle. Wasser unter allmählichem Zusatz von 125 Thln. pyroschwefelsauren Kalis bei 60° bis 70° mehrere Stunden durchschüttelt. Das Kaliumsalz krystallisirt aus starkem Alkohol in Blättchen, aus verdünntem, in rhombischen Tafeln; in kaltem absolutem Alkohol sehr wenig löslich; in 7 Thln. Wasser von 15°. Für sich erhitzt zerfällt es schon unter 100°, vollständig bei 150° bis 180°; der grösste Theil geht dabei in paraphenolsulfosaures Kali über (Baumann⁶¹). Es zerfällt beim Erhitzen mit Wasser, noch leichter mit Säuren allmählig in Phenol und Kaliumdisulfat, von kalter Essigsäure wird es nicht zerlegt; gegen Alkalien ist es sehr beständig. Die Phenylschwefelsäure wird von heisser verdünnter Essigsäure nur äusserst langsam, von kochender verdünnter Salzsäure in kurzer Zeit in Phenol und Schwefelsäure zerlegt. Phenylschwefelsaurer Baryt ist in Wasser und Säuren löslich. Vergl. auch den Art. „Harn“.

Schwefelsäurephenylester $(C_6H_5)_2SO_4$ erhielt Orłowsky⁶² bei der Einwirkung von Schwefelsäurechlorid auf Phenol als dicke ölige, mehr oder weniger dunkel gefärbte Flüssigkeit, die mit Wasser sofort in Phenol und Phenylschwefelsäure zerfällt, welche letztere nach dem Neutralisiren mit Bariumcarbonat als Barytsalz vom Phenol abfiltrirt wird.

Ester des Phenols mit organischen Säuren.

Die Ester der Kohlensäure, Essigsäure, Chloressigsäure, Buttersäure, Cyansäure, Sulfocycansäure u. a. siehe unter den betreffenden Säuren.

Dreibasischer Phenylameisensäureester $CH(C_6H_5O)_3$ lässt sich aus einer mit Chloroform erhitzten Lösung von Phenol in wässriger Alkalilauge durch Aether oder Chloroform extrahiren. Der schmierige Abdampfückstand giebt an siedendes Benzol eine krystallisirbare Substanz ab, die durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus heissem Alkohol gereinigt wird. Der so gewonnene Orthoameisensäureester bildet lange weisse Nadeln; unlöslich in Wasser, leicht löslich in Aether, Chloroform, siedendem Alkohol, siedendem Benzol, etwas weniger löslich in Ligroin; wird auch durch längeres Kochen mit Alkalilauge nicht verseift, durch alkoholisches Ammoniak oder Anilin bei 200° nicht verändert, von Säuren aber sehr leicht in Phenol und Ameisensäure zerlegt. Er schmilzt bei 71,5° und siedet unter 50 mm Druck bei 260° bis 270° ziemlich unzersetzt⁶³.

Bernsteinsäurephenylester $C_4H_4O_4(C_6H_5)_2$ wird zweckmässig durch Erhitzen von Bernsteinsäure und Phenol mit Phosphoroxchlorid dargestellt, bildet sich auch beim Erhitzen von Succinylchlorid mit Phenol. Perlmutterglänzende Blättchen aus Alkohol, schmilzt bei 118°, siedet unzersetzt bei 330°; unlöslich in Wasser, leicht löslich in Aether⁶⁴ ⁶⁵ ⁶⁶.

Das Phosphoroxchlorid lässt sich überhaupt mit Vortheil zur Darstellung der Phenylester verwenden⁶⁴.

Benzoessäurephenylester $C_6H_5.CO.OOC_6H_5$ wird am besten in der Weise dargestellt, dass 11 Thle. Benzoessäure mit 10 Thln. Phenol zusammengeschmolzen unter allmählichem Zusatz von Phosphoroxchlorid einige Minuten erwärmt werden, bis die Salzsäureentwicklung nachlässt. Die Schmelze wird dann nach dem Auswaschen mit Wasser und Alkali aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt⁶⁵. Der Ester bildet sich ferner bei der trocknen Destillation von Kupferbenzoat^{1b} ⁶⁷, aus Phenol und Benzoylchlorid⁶⁸ und beim Kochen von Phenol mit Benzamid⁶⁹.

Er krystallisirt aus Aether-Alkohol in monoklinen Prismen, schmilzt bei 68° bis 69° und siedet unzersetzt bei 314°. Ziemlich schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in heissem. Bei der Behandlung mit Chlor, Brom und Salpetersäure werden zunächst die Wasserstoffatome des am Sauerstoff hängenden Phenyls substituiert.

Chlorphenylbenzoat $C_6H_5.COOC_6H_4Cl$, gemengt mit Dichlorphenylbenzoat, schmilzt bei 87°⁶⁷. Ein Gemenge von Mono- und Dibromphenylbenzoat erhielten List und Limpricht^{1c} in Form langer, unter 100° schmelzender Nadeln. Beim Eintragen dieses Körpers in ein Gemisch von Salpetersäure und Schwefelsäure tritt eine Nitrogruppe in das Phenyl der Benzoessäure. In demselben Gemisch von Salpetersäure und Schwefelsäure wird das nicht substituirte Phenylbenzoat in Nitrobenzoessäure-Dinitrophenylester $C_6H_4(NO_2)COOC_6H_3(NO_2)_2$ übergeführt, Krystalle schwer löslich in Alkohol und Aether, schmilzt bei 150°; zerfällt mit alkoholischem Kali gekocht in Nitrobenzoessäure und Dinitrophenol.

I. Substitutionsproducte des Phenols mit anorganischen Radicalem.

Allgemeine Regeln für die Substitution.

Beim Eintritt eines neuen Substituenten in ein Benzolderivat treten meist zwei, selten drei Isomere auf. Diese Isomeren treten nicht in gleichen Mengen auf, sondern eines in bei weitem überwiegender Menge, so dass sich bezüglich der Art, in welcher vorzugsweise die Substitution erfolgt, Regelmässigkeiten angeben lassen. Der Ort, an welchen der zweite Substituent tritt, ist abhängig von der Art des ersten Substituenten; es entsteht ein anderes Nitrochlorbenzol, wenn Chlor auf Nitrobenzol wirkt, als wenn Salpetersäure auf Chlorbenzol wirkt und zwar im ersten Falle Metanitrochlorbenzol, im zweiten Paranitrochlorbenzol. Die folgende Tabelle zeigt, in welcher Weise der Ort des Eintritts von dem chemischen Charakter der Substituenten abhängig ist, oder welche Diderivate entstehen, wenn in ein Monoderivat ein weiterer Substituent eintritt. In dieser Zusammenstellung sind die Hauptproducte durch fett gedruckte Ziffern markirt.

Stelle 1	Reihe zu der das Diderivat gehört bei Eintritt von				
	Cl	Br	J	NO ₂	SO ₃ H
Cl	1 4 1 2	1 4 1 2	1 4	1 4 1 2	1 4
Br	verdrängt das Brom	1 4 1 2	?	1 4 1 2	1 4
J	verdrängt das Jod	verdrängt das Jod	1 4	1 4 1 2	1 4
OH	1 4 1 2	1 4 1 2 (1 3)	1 4 1 2 (1 3)	1 4 1 2	1 4 1 2
NH ₂ resp. NH(C ₂ H ₅ O)	1 4	1 4	1 4	1 4 1 2	1 4
CH ₃	1 4 1 2	1 4 1 2 (1 3)	?	1 4 1 2 (1 3)	1 4 1 2 (1 3)
NO ₂	1 3 1 4	verdrängen die Nitro- gruppe		1 3 1 2 1 4	1 3 1 2 1 4
SO ₃ H	?	1 3	?	1 3 1 2 1 4	1 3 1 4
CO ₂ H	1 3	1 3	1 3	1 3 1 2 1 4	1 3 1 4

Bei der Einwirkung von Chlor, Brom, Jod, Salpetersäure, Schwefelsäure auf Chlorbenzol, Brombenzol, Jodbenzol, Phenol, Anilin, Toluol entstehen also als Hauptproducte Paraderivate, als Nebenproducte Orthoderivate (die relative Menge des als Nebenproduct gebildeten Orthoderivates wächst mit der Heftigkeit des Verlaufes der Reaction), in ganz wenigen Fällen entstehen auch Metaderivate. Hat aber der erste Substituent stark sauren Charakter, wie NO₂, SO₃H, CO₂H in Nitrobenzol, Benzolsulfosäure und Benzoesäure, so tritt der zweite Substituent vorzugsweise in die Metastellung.

Bei der Bildung von Triderivaten aus Diderivaten sucht der eintretende Substituent den beiden schon vorhandenen gegenüber diejenige Stellung einzunehmen, welche er nach den für die Bildung von Diderivaten aus Monoderivaten geltenden Gesetzen jedem einzelnen der Substituenten gegenüber eingenommen haben würde. So tritt beim Chloriren von o-Nitrophenol das Chlor dem Hydroxyl gegenüber in die Para-, der Nitrogruppe gegenüber in die Metastellung. Trifft es sich aber, dass der dritte Substituent die Stellung nicht einnehmen kann, welche den Anforderungen der beiden ersten Substituenten zugleich entspricht, weil ein substituierbares Wasserstoffatom in der Stelle nicht vorhanden ist, so ist für die Stellung des dritten derjenige der beiden ersten Substituenten maassgebend, welcher auf den dritten den stärkeren orientirenden Einfluss ausübt. Bezüglich der Stärke des orientirenden Einflusses rangiren aber die Atome und Atomgruppen in folgender Reihe:



In dieser Reihe steht die Hydroxylgruppe fast oben an. Bei weiteren Substitutionen einfach substituierter Phenole wird sich also der dritte (und vierte) Substituent in erster Linie nach der Hydroxylgruppe richten und zu ihr in die Para- oder Orthostellung zu treten suchen.

Aus Phenolen der Reihe 1 4 werden also Phenole der Reihe 1 2 4; aus Phenolen der Reihe 1 2 ebenfalls solche der Reihe 1 2 4. Aus Phenolen der Reihe 1 3 werden vorzugsweise solche der Reihen 1 3 4 und 1 3 6 oder 1 2 3.

Bei dreifachen Substitutionen endlich im Phenol werden vorzugsweise die Parastellung und die beiden Orthostellungen besetzt, so dass Phenole der Reihe 1 2 4 6 resultiren.

Darstellung der substituirten Phenole.

1) Durch directe Substitution des Phenols. Die Wasserstoffatome des Benzolkerns im Phenol werden äusserst leicht durch die Halogene, den Schwefelsäure- und Salpetersäurerest ersetzt, so dass man die Reagentien, um einfach substituirte Phenole darzustellen, nur in der Kälte oder in geeigneter Verdünnung wirken lassen darf. Chlorphenol und Bromphenol lassen sich durch vorsichtige Behandlung von Phenol mit Chlor oder Brom in der Kälte, zumal in Eisessiglösung, darstellen. Ein Ueberschuss des Reagens erzeugt schon in der Kälte Trichlorphenol, resp. Tribromphenol. Das vierte und fünfte Wasserstoffatom wird viel schwieriger angegriffen, so dass man zu tetra- und pentasubstituirten Phenolen nur unter Anwendung höherer Temperatur oder auf Umwegen gelangen kann. Jod kann wegen der reducirenden Wirkung der Jodwasserstoffsäure nur dann Substitutionsproducte erzeugen, wenn die bei der Reaction entstehende Jodwasserstoffsäure durch einen Zusatz von Jodsäure oder gefälltem Quecksilberoxyd unschädlich gemacht wird. Die Bildung von Mono-, Di- und Trisulfosäuren und von Mono-, Di- und Trinitrophenolen hängt ebenfalls in erster Linie von der Temperatur, dann von der Stärke und Menge der angewendeten Schwefel- oder Salpetersäure ab. Mehr als drei Sulfo- oder Nitrogruppen hat man bis jetzt nicht in das Phenol einführen können. Eine Tetrasulfosäure ist zwar beschrieben, aber nicht genügend als solche charakterisirt worden. Durch successive Einführung von Chlor, Brom, Jod und von der Nitrogruppe lassen sich gemischte Substitutionsproducte herstellen.

Para-Nitrosophenol, das bis jetzt allein dargestellte Nitrosophenol, bildet sich bei geeigneter Einwirkung der salpetrigen Säure auf Phenol.

2) Halogen-substituirte Phenole und auch Nitrophenole¹⁾ werden aus substituirten Anilinen dargestellt, indem man die letzteren mittelst salpetriger Säure in substituirte Diazoverbindungen verwandelt und die schwefelsauren Salze derselben durch Kochen mit Wasser zerlegt. Auf diese Weise wird auch aus Thioanilin Oxyphenylsulfid dargestellt.

3) Statt von den Anilinen kann man auch von substituirten Nitrobenzolen ausgehen und diese durch Reduction zunächst in Aniline überführen.

4) Substituirte Phenole entstehen bei der Destillation der Kalk- oder Barytsalze substituierter Oxybenzoesäuren. So entsteht Bromphenol aus Bromsalicylsäure, Amidophenol aus Amidosalicylsäure, Amidophenolmethyläther oder Anisidin aus Amidoanissäure.

5) Chlorphenole erhält man auch beim Erhitzen der trocknen Platindoppelsalze der Diazophenole und beim Kochen der Diazophenole mit salzsaurer Kupferchlorürlösung; Brom- und Jodphenole bei der Behandlung der Diazophenole mit Brom- oder Jodwasserstoffsäure.

6) Die weniger nitrirten Derivate des Phenols können aus höher nitrirten erhalten werden, indem man z. B. Trinitrophenol durch Schwefelammonium in Dinitroamidophenol, letzteres in Diazodinitrophenol und weiter durch absoluten Alkohol in Dinitrophenol verwandelt. Nitrophenole entstehen auch bei der Behandlung von gechlorten oder amidirten Nitrobenzolen mit Alkali, so z. B. Nitrophenol aus Nitrochlorbenzol, aus Dinitrobenzol und aus Nitroacetanilid; Chlordinitrophenol aus Dichlordinitrobenzol und aus Chlordinitroanilin. Endlich entstehen Di- und Trinitrophenol bei der Oxydation von Dinitrobenzol und Trinitrobenzol mit Ferricyankalium in alkalischer Lösung.

7) Amido-, Azo- und Diazophenole werden durch Reduction der betreffenden Nitrophenole dargestellt.

Phenol, Substitutionsproducte I: Beilstein, Handbuch; Kekulé, Lehrbuch; Laubenheimer, Lehrbuch. — ¹⁾ Fittig, Ber. 7, S. 280. — ²⁾ Louguinine, Compt. rend. 86, p. 1392. — ³⁾ Post u. Mehrrens, Ber. 8, S. 1549. — ⁴⁾ Faust u. Müller, Ebend. 5, S. 777; 6, S. 132; Ann. Chem. 173, S. 303. — ⁵⁾ Chandon, Ber. 16, S. 1749. —

Eigenschaften der substituirten Phenole und Verhalten zu Reagentien.

Die substituirten Phenole sind mit Ausnahme einiger Sulfosäuren und Monohalogenverbindungen farblose oder wenig gelb gefärbte, in Wasser schwer lösliche, krystallisierte Substanzen. Einige, und namentlich die Monochlorphenole, besitzen einen unangenehmen, lange haftenden Geruch. Die Eigenschaften der substituirten Phenole sind im Vergleich zum Phenol derart geändert, dass die Halogen- und Nitroderivate zwar zumeist nicht die Eigenschaften der eigentlichen Säuren, aber doch einen weit mehr sauren Charakter als das Phenol besitzen, dass hingegen die Amidophenole Basen sind, in welchen der Hydroxylwasserstoff in wässriger Lösung nicht mehr durch Metalle ersetzt werden kann. Während die Alkalisalze des Phenols in wässriger Lösung schon durch Kohlensäure zersetzt werden, bilden die Halogen- und Nitroderivate viel beständigere Salze, so zwar, dass die höher halogenirten oder nitrirten Phenole sogar in der Kälte die Alkalicarbonate und in der Wärme die Carbonate der alkalischen Erden zersetzen. Während ferner die Aether des Phenols weder durch Alkalilauge verseift, noch durch Ammoniak verändert werden, wird z. B. aus Trinitrophenoläther bei der Einwirkung von Kalilauge Trinitrophenolkalium, bei der Einwirkung des Ammoniaks Trinitroanilin. — Wie die Halogene und die Nitrogruppe dem Phenol saure Eigenschaften verleihen, so schwächen sie auch die basischen Eigenschaften der Amidophenole. Die Nitroamidophenole verbinden sich nicht mehr mit Säuren, wohl aber mit Basen zu Salzen. Die halogensubstituirten Amidophenole haben mehr den basischen Charakter behalten.

Die folgende Tabelle²⁾, in welcher die Neutralisationswärmen einer kleinen Anzahl von Verbindungen angegeben sind, möge zeigen, wie sich in der Acidität die verschiedenen substituirten Phenole vom Phenol und unter sich unterscheiden, und ferner, wie sich Isomere unter sich verschieden verhalten. Es entwickeln beim Neutralisiren mit Natron, Phenole und Natron gelöst, in runden Zahlen

Phenol	7500 Calorien	Orthonitrophenol . . .	9300 Calorien
Metachlorphenol	7800 „	Dichlorphenol	9100 „
Paranitrophenol	8900 „	Trinitrophenol	13800 „

Post⁵⁾ stellt nach der Fähigkeit der Phenole, Bariumcarbonat zu lösen, indem er die von einem bestimmten Gewicht Bariumcarbonat nach der Einwirkung unter sich äquivalenter Phenolmengen bleibenden Rückstände wog, die folgende Reihe auf: Meta-, Ortho-, Paranitrophenol, β -Dinitro-, α -Dinitrophenol, α -Trinitrophenol.

Die halogensubstituirten Phenole werden bei der Behandlung mit Natriumamalgam wieder zu gewöhnlichem Phenol. Beim Schmelzen mit Kali tauschen die halogenirten Phenole das im einfach substituirten Benzol so beständige Halogen unschwer gegen die Hydroxylgruppe aus und werden so zu Dioxybenzolen. Unter der Einwirkung von Fünffach-Chlorphosphor wird das Hydroxyl der Halogen- und Nitrophenole durch Chlor ersetzt.

Die Nitrophenole gehen unter der Einwirkung kräftiger Reductionsmittel, wie Zinn und Salzsäure, in Amidophenole über. Aus Di- und Trinitrophenolen werden bei Anwendung gelinde wirkender Reductionsmittel, wie Schwefelammonium, Amidonitrophenole.

Bei der Behandlung mit Kalihydrat werden die Nitrophenole zu Azophenolen.

Die Amidophenole werden unter der Einwirkung der salpetrigen Säure zu Diazophenolen. Diazoamidoderivate der freien Phenole sind nicht bekannt; es lassen sich solche nur aus den Aethern der Amidophenole darstellen.

Halogen-, Nitro- und Nitrosophenole.

1. Chlorsubstitutionsproducte des Phenols und deren Aether.

o-Chlorphenol $C_6H_4Cl(OH)$ — ($OH:Cl = 1:2$) bildet sich beim Einleiten von Chlor in geschmolzenes Phenol, neben *p*-Chlorphenol und wird von diesem durch fractionirte Destillation getrennt⁴⁾. Ohne Isomere bildet es sich, wenn man eine wässrige Phenollösung mit soviel einer titrirten Natriumhypochloritlösung versetzt, dass das active Chlor genügt, um das Monochlorderivat zu erzeugen; das durch

⁵⁾ Beilstein u. Kurbatow, Ebend. 7, S. 488 u. 1396; Ann. Chem. 176, S. 39. —

⁷⁾ Schmitt, Ber. 1, S. 87. — ⁸⁾ Sandmeyer, Ebend. 17, S. 2651. — ⁹⁾ Nölting, Ebend. 9, S. 1794. — ¹⁰⁾ Hasse, Ebend. 10, S. 2192. — ¹¹⁾ Henry, Ebend. 2, S. 711.

Salzsäure ausgeschiedene o-Chlorphenol wird durch Destillation gereinigt⁶⁾; es entsteht ferner aus o-Chloranilin mittelst salpetriger Säure⁸⁾; bei der trocknen Destillation des Platindoppelsalzes des salzsauren o-Diazophenols⁷⁾; bei der Destillation von o-Amidophenol mit salzsaurer Kupferchlorürlösung und Natriumnitrit⁸⁾.

Farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit, die in der Kälte erstarrt und bei + 70° wieder schmilzt. Siedepunkt 175° bis 176°. Riecht wie alle Mono- und Dichlorphenole unangenehm und lange anhaftend; giebt beim Schmelzen mit Kali Brenzcatechin und wenig Resorcin⁹⁾ 4); mit Chlorphosphor o-Dichlorbenzol; mit Salpetersäure zwei isomere Chlornitrophenole⁴⁾. In alkalischer Lösung wird es durch Tetrachlorkohlenstoff in o-Chlor-p-oxybenzoesäure verwandelt¹⁰⁾.

o-Chlorphenylmethyläther, o-Chloranisol $C_6H_4Cl(OCH_3)$, bildet sich

- ¹²⁾ Fischli, *Ebend.* 11, S. 1463. — ¹³⁾ Herold, *Ebend.* 15, S. 1687. — ¹⁴⁾ Dubois, *Zeitschr. Chem.* 1866, S. 705; 1867, S. 205. — ¹⁵⁾ Kekulé, *Ber.* 6, S. 945; 5, S. 877. — ¹⁶⁾ Faust, *Ebend.* 6, S. 1022. — ¹⁷⁾ Petersen, *Ebend.* 6, S. 1399. — ¹⁸⁾ Baeyer u. Caro, *Ebend.* 8, S. 152. — ¹⁹⁾ Uhlemann, *Ebend.* 11, S. 1161. — ²⁰⁾ Petersen, *Ebend.* 6, S. 375. — ²¹⁾ Laurent, *Ann. Chem.* 23, S. 60. — ²²⁾ Fischer, *Ebend.* Suppl. 7, S. 180. — ²³⁾ Cahours, *Ann. Chem.* 52, S. 342. — ²⁴⁾ Seifart, *Ebend.* Suppl. 7, S. 198. — ²⁵⁾ Laurent, *Ann. Chem.* 43, S. 209. — ²⁶⁾ Faust, *Ebend.* 149, S. 149. — ²⁷⁾ Erdmann, *J. pr. Chem.* 19, S. 332; 22, S. 276; 25, S. 472; *Ann. Chem.* 37, S. 342; 48, S. 309. — ²⁸⁾ A. W. Hofmann, *Ann. Chem.* 53, S. 8. — ²⁹⁾ Piria, *Ebend.* 56, S. 47. — ³⁰⁾ Vogel, *Zeitschr. Chem.* 1865, S. 529. — ³¹⁾ Sintenis, *Ann. Chem.* 161, S. 338. — ³²⁾ Benedikt, *Ber.* 16, S. 1229 u. 2513; *Wiener Monatshefte* 4, S. 223. — ³³⁾ Levy u. Schultz, *Ber.* 13, S. 1429. — ³⁴⁾ Armstrong u. Harrow, *JB.* 1876, S. 447. — ³⁵⁾ Engelhardt u. Latschinow, *Ber.* 3, S. 625. — ³⁶⁾ Hirsch, *Ebend.* 13, S. 1907. — ³⁷⁾ Laurent, *Ann. Chem.* 48, S. 313. — ³⁸⁾ Schützenberger, *JB.* 1865, S. 525. — ³⁹⁾ Merz u. Weith, *Ber.* 5, S. 458. — ⁴⁰⁾ Ruoff, *Ebend.* 9, S. 1495. — ⁴¹⁾ Beilstein, *Ebend.* 11, S. 2182. — ⁴²⁾ Benedikt u. Schmidt, *Ebend.* 16, S. 2513; *Wiener Monatshefte* 4, S. 604. — ⁴³⁾ Hübner u. Brenken, *Ber.* 6, S. 171. — ⁴⁴⁾ Fittig u. Mager, *Ebend.* 8, S. 362. — ⁴⁵⁾ Körner, *Ann. Chem.* 137, S. 200. — ⁴⁶⁾ Fittig u. Mager, *Ber.* 7, S. 1175. — ⁴⁷⁾ Lippmann, *JB.* 1870, S. 548. — ⁴⁸⁾ Silva, *Zeitschr. Chem.* 1870, S. 250. — ⁴⁹⁾ Glutz, *Ann. Chem.* 143, S. 193. — ⁵⁰⁾ Fritzsche, *J. pr. Chem.* [2] 20, S. 295. — ⁵¹⁾ Saarbach, *Ebend.* [2] 21, S. 157. — ⁵²⁾ Wurster u. Nötting, *Ber.* 7, S. 905. — ⁵³⁾ Fittica, *Ebend.* 16, S. 2514. — ⁵⁴⁾ Möhlau u. Oehmichen, *Ebend.* 15, S. 85; *J. pr. Chem.* [2] 24, S. 476. — ⁵⁵⁾ Lippmann, *Zeitschr. Chem.* 1869, S. 447. — ⁵⁶⁾ Baeyer, *Ann. Chem.* 202, S. 138. — ⁵⁷⁾ Möhlau, *Ber.* 15, S. 2494. — ⁵⁸⁾ Baumann u. Brieger, *Ebend.* 12, S. 804. — ⁵⁹⁾ Post, *Ann. Chem.* 205, S. 33. — ⁶⁰⁾ Reinecke, *Zeitschr. Chem.* 1866, S. 366. — ⁶¹⁾ Benedikt, *Ann. Chem.* 199, S. 128; *Ber.* 13, S. 2083; *Wiener Monatshefte* 1, S. 361. — ⁶²⁾ Gessner, *Ber.* 9, S. 1509. — ⁶³⁾ Lobanoff, *Ebend.* 6, S. 1251. — ⁶⁴⁾ Nötting u. Wrzesinsky, *Ebend.* 8, S. 820. — ⁶⁵⁾ Busch, *Ebend.* 7, S. 461. — ⁶⁶⁾ Lautemann, *Ann. Chem.* 120, S. 299. — ⁶⁷⁾ Schall, *Ber.* 16, S. 1897, 1902. — ⁶⁸⁾ Griess, *Zeitschr. Chem.* 1865, S. 427. — ⁶⁹⁾ Schützenberger u. Sengewald, *JB.* 1862, S. 413; 1865, S. 524. — ⁷⁰⁾ Körner, *Zeitschr. Chem.* 1866, S. 662; 1868, S. 322. — ⁷¹⁾ Hlasiwetz u. Weselsky, *Ber.* 2, S. 523. — ⁷²⁾ Kekulé, *Ann. Chem.* 131, S. 231. — ⁷³⁾ Hofmann, *Ebend.* 103, S. 347. — ⁷⁴⁾ Fritzsche, *Ebend.* 110, S. 150. — ⁷⁵⁾ Weselsky, *Ber.* 8, S. 98. — ⁷⁶⁾ Natanson, *Ebend.* 13, S. 416. — ⁷⁷⁾ Fittica, *Ebend.* 13, S. 711. — ⁷⁸⁾ Engelhardt u. Latschinow, *Zeitschr. Chem.* 1870, S. 231; *Ber.* 3, S. 98. — ⁷⁹⁾ Zincke u. Walker, *Ber.* 5, S. 116. — ⁸⁰⁾ Laubenheimer, *Ber.* 9, S. 1828. — ⁸¹⁾ Salkowski u. Rudolph, *Ebend.* 10, S. 1254. — ⁸²⁾ Schröder, *Ebend.* 12, S. 563. — ⁸³⁾ Skraup, *Ebend.* 15, S. 893. — ⁸⁴⁾ Wallach u. Wüsten, *Ebend.* 16, S. 2010. — ⁸⁵⁾ Meyer u. Kreis, *Ebend.* 16, S. 1331. — ⁸⁶⁾ Nötting u. Wild, *Ebend.* 18, S. 1338. — ⁸⁷⁾ Mühlhäuser, *Ann. Chem.* 207, S. 237. — ⁸⁸⁾ Brunck, *Zeitschr. Chem.* 1867, S. 204. — ⁸⁹⁾ Lobry de Bruyn, *Ber.* 17, Ref. S. 20; *Rec. trav. chim.* 2, p. 236. — ⁹⁰⁾ Salkowski, *Ann. Chem.* 174, S. 278. — ⁹¹⁾ Groll, *J. pr. Chem.* [2] 12, S. 207. — ⁹²⁾ Hallock, *Ber.* 14, S. 37. — ⁹³⁾ Kolbe, *Ebend.* 16, S. 2514; *J. pr. Chem.* [2] 28, S. 82. — ⁹⁴⁾ Förster, *J. pr. Chem.* [2] 21, S. 343. — ⁹⁵⁾ Riess, *Ber.* 3, S. 780. — ⁹⁶⁾ Weddige, *Ebend.* 14, S. 2275; *J. pr. Chem.* [2] 24, S. 241. — ⁹⁷⁾ Wagner, *Ber.* 16, S. 1099; *J. pr. Chem.* [2] 27, S. 199. — ⁹⁸⁾ Kumpf, *Ber.* 17, S. 1076. — ⁹⁹⁾ Fritzsche, *Ber.* 12, S. 2178; *J. pr. Chem.* [2] 20, S. 267. — ¹⁰⁰⁾ Thate, *J. pr. Chem.* [2] 29, S. 145; *Ber.* 17, Ref. S. 328. — ¹⁰¹⁾ Weddige, *Ber.* 16, S. 400; *J. pr. Chem.* [2] 26, S. 444. — ¹⁰²⁾ Böttcher, *Ber.* 16, S. 629 u. 1933. — ¹⁰³⁾ Hübner, *Ebend.* 15, S. 370; *Ann. Chem.* 210, S. 328. — ¹⁰⁴⁾ Goldstein, *Ber.* 7, S. 374. — ¹⁰⁵⁾ Goldstein, *J. d. russ. chem. Ges.* 10, S. 353. — ¹⁰⁶⁾ Richter, *Ber.* 4, S. 460. — ¹⁰⁷⁾ Wagner, *Ebend.* 7, S. 77. — ¹⁰⁸⁾ Baeyer, *Ebend.* 7, S. 965. — ¹⁰⁹⁾ Hall, *Ebend.* 8, S. 1221. — ¹¹⁰⁾ Lehmann, *JB.* 1877, S. 549. — ¹¹¹⁾ Griess, *Ber.* 17, S. 340. —

im unreinen Zustande bei der Behandlung von Anisol mit Chlorphosphor¹¹⁾; wird rein dargestellt durch Digestion von o-Chlorphenol mit methylalkoholischer Kalilauge und Jodmethyl¹²⁾ und bildet sich auch in geringer Menge beim Erhitzen von Guajacol mit Chlorphosphor und nachherige Destillation mit Wasserdämpfen¹³⁾. Die Eigenschaften sind nicht angegeben. Herold¹³⁾ erhielt aus Chloranisidin und Äthylnitrit ein bei 190° bis 193° siedendes Chloranisol von unbekannter Constitution.

o-Chlorphenetol $C_6H_4Cl(OC_2H_5)$, aus o-Chlorphenol dargestellt, siedet bei 208° bis 208,5°⁶⁾.

p-Chlorphenol $C_6H_4Cl(OH)$ (1:4) bildet sich neben der Orthoverbindung beim Einleiten von Chlor in Phenol⁴⁾; beim Behandeln von Phenol mit Chlor und mit Sulfurylchlorid¹⁴⁾; beim Chloriren von Phenolsulfosäure mit Chlorphosphor und Zersetzen der Chlorphenylphosphorsäure durch Wasser im Rohr¹⁵⁾; bei der Destillation des Platindoppelsalzes von salzsäurem p-Diazophenol⁷⁾; aus p-Chloranilin mittelst salpetriger Säure⁶⁾.

Farblose, durchsichtige Krystalle; Schmelzpunkt 37°⁶⁾, 41°¹⁴⁾; Siedepunkt 218°. Riecht unangenehm, haftend; unlöslich in Wasser und kohlensaurer Alkalien; leicht löslich in Alkohol und Aether; liefert beim Schmelzen mit Kali Resorcin¹⁶⁾; Resorcin und Hydrochinon¹⁷⁾; beim Erhitzen mit Phtalsäureanhydrid und Vitriolöl, Chinizarin¹⁸⁾; wird in alkalischer Lösung durch Chlorkohlenstoff in p-Chlor-salicylsäure verwandelt¹⁰⁾.

p-Chloranisol $C_6H_4Cl(OCH_3)$ entsteht im unreinen Zustande beim Chloriren von Anisol mit Chlorphosphor¹¹⁾; wird rein aus p-Chlorphenol, Jodmethyl und Kali dargestellt⁶⁾; siedet bei 198° bis 202° und erstarrt noch nicht bei -18°.

p-Chlorphenetol $C_6H_4Cl(OC_2H_5)$ wird mittelst Jodäthyl aus dem Chlorphenol erhalten; Krystalle, die bei 21° schmelzen und bei 210° bis 212° siedend⁶⁾.

p-Chlorphenylphosphorsäure $C_6H_4ClO.PO(OH)_2$, Schmelzpunkt 80° bis 81°, entsteht bei der Behandlung von Phenol mit Chlorphosphor und Zersetzung der entstandenen Chloride durch Wasser¹⁵⁾. Das Bariumsalz $C_6H_4ClPO_4Ba$ krystallisiert.

m-Chlorphenol $C_6H_4Cl(OH)$ (1:3) entsteht aus m-Chloranilin bei der Behandlung mit salpetriger Säure⁶⁾; Uhlemann¹⁹⁾ stellt zunächst das Doppelsalz von salpetersaurem Diazochlorbenzol (aus m-Chloranilin) mit Quecksilberchlorid dar und zersetzt dieses durch Aufkochen. Eine aus weissen Nadeln bestehende Krystallmasse, Schmelzpunkt 28,5°; Siedepunkt 214°. Bildet sich auch beim Chloriren von Phenol²⁰⁾.

α-m-Dichlorphenol, unsymmetrisches, gewöhnliches, $C_6H_3Cl_2(OH)$ — (OH:Cl:Cl = 1:2:4) bildet sich beim Chloriren von Phenol (Laurent²¹⁾ 4) 22); beim Chloriren von Phenol mittelst Natriumhypochlorit neben dem gleich zu beschreibenden Isomeren und o-Chlorphenol. Die beiden Dichlorphenole krystallisieren aus dem Gemische aus und werden durch fractionirte Destillation getrennt⁶⁾.

Es ist wahrscheinlich auch identisch mit dem von Cahours²³⁾ durch Destillation von dichlorsalicylsaurem Baryt erhaltenen.

Krystallisiert aus Benzol in langen sechseckigen Nadeln vom Schmelzpunkt 43° und Siedepunkt 209° bis 210°; zersetzt in der Wärme kohlensäure Alkalien und Erden; die Salze werden in der Kälte durch Kohlensäure wieder zerlegt; liefert mit Chlorphosphor α-Trichlorbenzol vom Schmelzpunkt 16°.

¹¹²⁾ Willgerodt, *Ebend.* 14, S. 2632; 15, S. 1002. — ¹¹³⁾ Bantlin, *Ebend.* 11, S. 2099.

— ¹¹⁴⁾ Andreas, *J. pr. Chem.* [2] 21, S. 331; *Ber.* 13, S. 819. — ¹¹⁵⁾ Schiaparelli, *Ber.* 14, S. 1204; *Gazz. chim.* 11, p. 65. — ¹¹⁶⁾ Fittig, *Ber.* 7, S. 179. — ¹¹⁷⁾ Post, *Ebend.* 6, S. 399. — ¹¹⁸⁾ Salkowski, *Ebend.* 12, S. 156. — ¹¹⁹⁾ Bohn u. Heumann, *Ebend.* 15, S. 3038. — ¹²⁰⁾ Sachsse, *Ann. Chem.* 188, S. 145. — ¹²¹⁾ Willgerodt, *Ber.* 9, S. 979. — ¹²²⁾ Hepp, *Ebend.* 13, S. 2347. — ¹²³⁾ Griess, *Ann. Chem.* 113, S. 210. — ¹²⁴⁾ Kolbe, *Ebend.* 147, S. 67. — ¹²⁵⁾ Gruner, *Zeitschr. Chem.* 1868, S. 212. — ¹²⁶⁾ Hübner u. Schneider, *Ann. Chem.* 167, S. 92. — ¹²⁷⁾ Cahours, *Dend.* 69, S. 236. — ¹²⁸⁾ Salkowski, *Ber.* 5, S. 872. — ¹²⁹⁾ Willgerodt, *Ebend.* 12, S. 762. — ¹³⁰⁾ Cahours, *Ann. Chem.* 74, S. 315. — ¹³¹⁾ Maikopar, *Ber.* 6, S. 364. — ¹³²⁾ Austen, *Ebend.* 8, S. 666. — ¹³³⁾ Willgerodt, *Ebend.* 13, S. 887. — ¹³⁴⁾ Willgerodt u. Huetlin, *Ebend.* 17, S. 1764. — ¹³⁵⁾ Fikentscher, *Ebend.* 14, S. 899; *Inaug.-Diss.* Tübingen 1881. — ¹³⁶⁾ Kempf, *J. pr. Chem.* [2] 1, S. 407. — ¹³⁷⁾ Oppenheim u. Pfaunder, *Zeitschr. Chem.* 1865, S. 470. — ¹³⁸⁾ v. Sommaruga, *Ann. Chem.* 157, S. 335. — ¹³⁹⁾ Adlerskron u. Schumann, *Ber.* 12, S. 1346. — ¹⁴⁰⁾ Salkowski u. Rehs, *Ebend.* 7, S. 370. — ¹⁴¹⁾ Henriques, *Ebend.* 16, S. 235; *Ann. Chem.* 215, S. 321. — ¹⁴²⁾ Dacomo, *Ber.* 18, S. 1163.

Das Ammoniumsalz $C_6H_5Cl_2ONH_4$ krystallisiert aus ammoniakhaltigem Wasser in rhombischen Täfelchen, die an der Luft alles Ammoniak verlieren. — Das Kaliumsalz $C_6H_5Cl_2OK$ krystallisiert mit $\frac{1}{2}$ Mol. Wasser in rhombischen Täfelchen, wird von heissem Wasser allmählig zersetzt. Das Silbersalz $C_6H_5Cl_2OAg$ ist gelblich, amorph, leicht zersetzlich. Amorph ist auch das Bleisalz²²⁾.

Dichlorphenyläthyläther $C_6H_5Cl_2(OC_2H_5)$, mittelst Kalihydrat und Jodäthyl dargestellt, ist ein farbloses, bei 236° bis 237° siedendes Oel, schwerer als Wasser²³⁾.

Dichlorphenylacetat $C_6H_5Cl_2OCO.CH_3$ bildet sich leicht durch gelindes Sieden von Dichlorphenol mit Acetylchlorid. Farbloses, das Licht stark brechendes Oel von angenehmem, an Fruchtläther erinnerndem Geruch. Siedepunkt 244° bis 245° . Aetzende Alkalien zersetzen es beim Erwärmen²²⁾.

β -m-Dichlorphenol, benachbartes, $C_6H_5Cl_2(OH) — (OH:Cl:Cl = 1:2:6)$ wird dargestellt durch Kochen des aus p-Nitrodichlorphenol durch Reduciren und Diazotiren hergestellten Diazodichlorphenols mit Wasser und Soda und nachherige Destillation mit überschüssiger Schwefelsäure. Farblose Nadeln, in Wasser kaum löslich, in Alkohol und Aether in jedem Verhältniss; riecht unangenehm durchdringend; färbt sich an der Luft gelblich oder schwach violett. Es schmilzt bei 65° und siedet bei 218° bis 220° ²⁴⁾. Dasselbe Dichlorphenol bildet sich neben dem oben beschriebenen Isomeren bei der Behandlung von Phenollösung mit Natriumhypochlorit⁵⁾.

α -Trichlorphenol, gewöhnliches, $C_6H_5Cl_3(OH) — (OH:Cl:Cl:Cl = 1:2:4:6)$. Bildet sich beim Einleiten von Chlor in Phenol^{25) 26)}; in mit Wasser angerührten Indigo²⁷⁾; in Anilin²⁸⁾; in Saliginlösung und Destillation des Products mit concentrirter Schwefelsäure²⁹⁾; in phenolsulfosaures Kali³⁰⁾; in Phenylbenzyläther neben Benzylchlorid³¹⁾; bei der Behandlung von wässriger Phenollösung mit Natriumhypochlorit⁶⁾; beim Einleiten von Chlor in eine siedende Eisessiglösung von Tribromphenol³²⁾.

Feine lange Nadeln oder gerade rhombische Säulen. Schmelzpunkt 67° bis 68° ; Siedepunkt 244° ; leicht löslich in Alkohol und Aether; 1000 Thle. Wasser lösen bei $11,2^\circ$ 0,51 Thle., $25,4^\circ$ 0,858 Thle., 96° 2,43 Thle.⁴²⁾. Die Lösungen reagiren sauer. Das Trichlorphenol wird durch rauchende Salpetersäure in Dichlorchinon²⁶⁾, durch eine Lösung von Chromsäure in Eisessig und durch Salzsäure und chloresäures Kali in Chloranil umgesetzt³³⁾. Kaliumsulfid verwandelt es bei 170° in Dichlorphenolsulfosäure und Chlorphenoldisulfosäure³⁴⁾; von Chlorphosphor wird es in Di-trichlorphenylphosphorsäure und β -Tetrachlorbenzol verwandelt³⁵⁾. Eisenchlorid verwandelt es in Tetrachlorbenzol. Bei der Einwirkung von Säurechloriden entstehen die Trichlorphenylester der betreffenden Säuren¹⁴²⁾.

Das Ammonsalz $C_6H_5Cl_3ONH_4$ bildet wasserfreie Nadeln, schwer löslich in kaltem, leicht in heissem Wasser. Das Kaliumsalz $C_6H_5Cl_3OK + \frac{1}{2}H_2O$ bildet eine blumenkohlartige Masse, aus mikroskopischen Nadeln bestehend. Das Magnesiumsalz $(C_6H_5Cl_3O)_2Mg + 2H_2O$ krystallisiert in spitzen, kreisförmig gruppirten Nadeln; das Bariumsalz $(C_6H_5Cl_3O)_2Ba$ in schwer löslichen Blättchen mit 4 Mol. Wasser. Das Bleisalz $(C_6H_5Cl_3O)_2Pb$ in feinen, wasserfreien Prismen; das Silbersalz $C_6H_5Cl_3OAg$ ist zeisiggelb, amorph^{25) 26)}.

Trichlorphenyläthyläther $C_6H_5Cl_3(OC_2H_5)$ wird durch Kochen des Kalisalzes mit Jodäthyl dargestellt. Schöne weisse seidglänzende Prismen. Schmelzpunkt 43° bis 44° ; Siedepunkt 246° . Wird von wässriger Kalilauge nicht verändert; von rauchender Salpetersäure in einen Mono- und einen Dinitro-trichlorphenoläther verwandelt²⁶⁾.

Trichlorphenylacetat $C_6H_5Cl_3(OCOCH_3)$ bildet sich beim Kochen des Phenols mit Acetylchlorid; farbloses, dem Dichlorphenylacetat gleichendes Oel. Siedepunkt 261° bis 262° ²²⁾.

α -Trichlorphenolchlor $C_6H_5Cl_3(OCl)$ wird durch Einleiten von Chlor in in Salzsäure suspendirtes Trichlorphenol dargestellt. Es bildet glänzende prismatische Säulen, schmilzt bei 119° und ist unzerstört sublimirbar. Durch concentrirte Kalilauge wird es blau gefärbt und liefert beim Kochen damit neben braunen amorphen Körpern Trichlorphenol. Beim Erwärmen mit Schwefelsäure geht es unter Salzsäureentwicklung in Trichlorphenol und Chloranil über³⁹⁾.

Trichlorphenolbrom $C_6H_5Cl_3(OBr)$, in analoger Weise dargestellt, bildet kleine, wenig gefärbte, bei 99° schmelzende Krystalle, die durch Erwärmen mit Schwefelsäure in Trichlorbromphenol verwandelt werden³²⁾.

β -Trichlorphenol $C_6H_5Cl_3(OH)$ wird nach Hirsch³⁶⁾ auf folgende Weise erhalten: Chinonchlorimid liefert beim Kochen mit Salzsäure Mono-, Tri- und leicht auch Dichloramidophenol. Aus dem Trichlor-p-amidophenol wird mit Hilfe

der Diazoverbindung das Trichlorphenol dargestellt. Es schmilzt bei $54,1^{\circ}$ bis $54,5^{\circ}$ und siedet unzersetzt bei $248,5^{\circ}$ bis $249,5^{\circ}$. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol; von unangenehmem, lange anhaftendem Geruch. Das Bariumsalsz ($C_6H_2Cl_2O$)₂ Ba krystallisiert gut.

Tetrachlorphenol ist noch nicht rein dargestellt worden ²⁷⁾.

Pentachlorphenol $C_6Cl_5.OH$ bildet sich bei der Einwirkung von Chlor auf Istin ^{27) 37)}; von Chlorjod auf Phenol ³⁸⁾. Zur Darstellung leitet man Chlor in ein auf 100° bis 110° erhitztes Gemisch von 3 Thln. Phenol und 1 Thl. Antimontrichlorid, extrahiert das Antimon mit Salzsäure, das Chlorphenol dann mit heisser Sodablösung und reinigt es durch Destillation mit Wasserdampf und Krystallisation aus Ligroin ³⁹⁾. Gerade rhombische Säulen vom Schmelzpunkt 186° bis 187° ; sublimiert unzersetzt; sehr leicht löslich in Alkohol und Aether; weniger leicht in Benzol und Ligroin. Das Ammonsalsz $C_6Cl_5.ONH_4$ krystallisiert aus heissem Ammoniak in langen Nadeln und ist in Wasser fast unlöslich, leicht löslich in Weingeist. Das Kaliumsalsz $C_6Cl_5.OK$ und das Natriumsalsz $C_6Cl_5.ONa$ krystallisieren aus Aether-Alkohol in langen Nadeln. Das Kalisalz zerfällt beim Glühen in Chlorkalium und Tetrachlorphenylenoxyd. Von rauchender Salpetersäure wird das Perchlorphenol in der Kälte in Chloranil verwandelt; beim Erwärmen entsteht Chloranil und Chlorpikrin. Beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure im Rohr auf 350° wird es nicht verändert ⁴⁰⁾; beim Erhitzen mit Chlorjod auf etwa 300° entsteht Kohlen-säure, Perchlorbenzol, Perchlormethan und Perchloräthan ⁴⁰⁾; Chlorphosphor verwandelt es in Perchlorbenzol.

Pentachlorphenoldichlorid $C_6Cl_5(OH).Cl_2$ bildet sich beim Einleiten von Chlor in eine Lösung von m-Chloracetanilid in 90 Proc. Essigsäure. Nach dem Fällen mit Wasser und Auskochen des Rückstandes mit verdünnter Essigsäure wird das Ungelöste in Schwefelkohlenstoff aufgenommen und nach Verdunsten desselben aus Ligroin umkrystallisiert. Grosse dicke Säulen; Schmelzpunkt $78,5^{\circ}$ bis 80° ; sehr leicht löslich in Benzol, Schwefelkohlenstoff und Alkohol, wenig in 50proc. Essigsäure. Liefert beim Erhitzen mit absolutem Alkohol auf 230° Pentachlorphenol ⁴¹⁾.

Pentachlorphenoltrichlorid C_6Cl_5O bildet sich beim Einleiten von Chlor in eine Lösung von Pentachlorphenol in Eisessig; krystallisiert aus Petroleumäther in grossen farblosen, bei 102° schmelzenden Säulen. Es löst sich in Kalilauge unter Zersetzung. Die eisessigsauren Mutterlaugen enthalten eine Verbindung, die bei 100° schmilzt und anscheinend nach C_6Cl_5O zusammengesetzt ist ⁴²⁾.

2. Bromsubstitutionsproducte des Phenols und der Phenyläther.

o-Bromphenol $C_6H_4Br(OH)-(1,2)$ bildet sich neben der Paraverbindung beim Bromiren von Phenol in Eisessiglösung ⁴³⁾ und wird rein am besten dargestellt durch Behandeln von o-Bromanilin mit salpetriger Säure ⁴⁴⁾. Es ist ein bei 194° bis 195° siedendes, unangenehm und anhaftend riechendes Oel, das in der Kälte nicht erstarrt. Es liefert beim Schmelzen mit Kali Resorcin neben wenig Brenzcatechin.

p-Bromphenol $C_6H_4Br(OH)-(1,4)$ bildet sich beim Bromiren von Phenol in der Weise, dass man 160 Thle. Brom mittelst eines Luftstromes durch einen mit 94 Thln. Phenol beschickten, kalt gehaltenen Kolben hindurchleitet. Dabei geht mit der entweichenden Bromwasserstoffsäure etwas Tribromphenol über, welche beide man in Wasser auffangen kann ⁴⁵⁾; es entsteht ferner beim Bromiren von Phenol in Schwefelkohlenstofflösung und in Eisessiglösung neben dem durch fractionirte Destillation abzutrennenden o-Bromphenol ⁴³⁾ und ferner im reinsten Zustande beim Diazotiren von p-Bromanilin ⁴⁶⁾ und bei der Destillation von β -Bromsalicylsäure mit Baryt oder Kalk ²³⁾. Es krystallisiert aus Chloroform in grossen ahnähnlichen Krystallen, schmilzt bei 63° bis 64° und siedet bei 235° bis 236° ⁴³⁾; bei 238° ⁴⁶⁾. Von den mittelst der Jodide oder Bromide der Alkoholradicale dargestellten Aethern siedet der

Methyläther $C_6H_4Br(OCH_3)$ bei 223° ^{46) 11)}. Spec. Gew. 1,494 bei 9° .

Aethyläther $C_6H_4Br(OCH_2CH_3)$ bei 233° ⁴⁷⁾.

Iso-propyläther $C_6H_4Br.OCH(CH_3)_2$ bei 236° ⁴⁸⁾. Spec. Gew. 1,981 bei 0° , 1,957 bei $12,5^{\circ}$.

p-Bromphenyl-phosphorsäureester $(C_6H_4Br)_3PO_4$, durch Erhitzen von Phenylphosphat mit Brom dargestellt, krystallisiert aus Alkohol in perlmutterglänzenden Schüppchen ⁴⁹⁾.

p-Bromphenoxylessigsäure $C_6H_4Br.O.CH_2.CO_2H$ wird dargestellt, indem man zu 70 g Phenoxylessigsäureäthylester, der in 140 g Schwefelkohlenstoff

gelöst ist, unter Abkühlung 65 g Brom fügt, und den nach Abdestilliren des Schwefelkohlenstoffs bleibenden, in rhombischen Tafeln krystallisirenden Ester vom Schmelzpunkt 59° mit starker Natronlauge verseift⁵⁰⁾. Die Säure fällt nach dem Zusatz von Salzsäure und erscheint nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol in kleinen Prismen; Schmelzpunkt 153° bis 154° . Sie ist sehr schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether, schwerer in Schwefelkohlenstoff. Sie wird von kochenden Alkalien nicht verändert. Das Natriumsalz $C_6H_5BrO_3 \cdot Na$ krystallisirt mit 2 Mol. Wasser in farblosen biegsamen Nadeln; das Bariumsalz $(C_6H_5BrO_3)_2 Ba$ mit $1\frac{1}{2}$ Mol. Wasser in langen verfilzten, in Wasser schwer löslichen Nadeln; das Kupfersalz in blauen, in Wasser schwer löslichen Prismen; das Eisenoxydsalz ist ein hellgelber, amorpher, in siedendem Wasser schmelzender Niederschlag; das Zinnoxidulsalz krystallisirt in kleinen rhombischen Tafelchen⁵⁰⁾.

p-Bromphenoxylpropionsäure $C_6H_4Br \cdot O \cdot CH(OH_3)CO_2H$ bildet sich beim Eintröpfeln von Bromwasser in eine heisse wässrige Lösung von α -Phenoxylpropionsäure bis zur Gelbfärbung; krystallisirt aus verdünntem Alkohol in Nadeln, Schmelzpunkt 105° bis 106° ; schwer löslich in heissem Wasser, leicht in Alkohol und Aether; wird von kochender Natronlauge nicht verseift. Das Natriumsalz $C_6H_5O_3 Na$ bildet lange, glänzende, zerfliessliche Nadeln⁵¹⁾.

m-Bromphenol $C_6H_4 \cdot Br \cdot OH$ wird durch Diazotiren von m-Bromanilin dargestellt⁵²⁾; es ist blätterig-krystallinisch, schmilzt bei 32° bis 33° ; siedet bei 236° ; riecht weniger unangenehm als die Orthoverbindung; liefert beim Schmelzen mit Kali Resorcin und Brenzcatechin⁴⁴⁾.

Ein angeblich neues, viertes Bromphenol erhielt Fittica⁵³⁾ durch Bromiren einer alkoholischen Phenollösung. Es siedet bei 236° bis 238° und erstarrt nicht einmal in einer Kältemischung.

α -Dibromphenol $C_6H_3Br_2(OH)$ — ($OH:Br:Br = 1:2:4$) bildet sich beim Bromiren von Phenol in der Kälte mit 2 Mol. Brom und wird durch nachfolgende Destillation im luftverdünnten Raume gereinigt, wobei die unter 11 mm Druck bei etwa 154° übergehenden Antheile besonders aufgefangen werden⁴⁵⁾; es entsteht ferner beim Erhitzen von dibromsalicylsaurem Baryt²³⁾. Es bildet blendend weisse Krystalle, die bei 40° schmelzen, von schwachem, aber unangenehm und haftendem Geruch; es ist auch unter normalem Druck zum grössten Theile unzersetzt flüchtig; fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Schwefelkohlenstoff.

α -Dibromanisol $C_6H_3Br_2 \cdot OCH_3$ wird durch Digestion von Dibromphenol mit Kali und Jodmethyl in methylalkoholischer Lösung dargestellt⁴⁵⁾ und bildet sich auch beim Bromiren von Anisol²³⁾. Es krystallisirt in Schuppen, die bei 59° schmelzen und bei 272° siedeten.

α -Dibromphenetol $C_6H_3Br_2 \cdot OC_2H_5$ ist durch Bromiren von phenetolsulfosaurem Kali dargestellt worden⁴⁷⁾ und bildet sich auch durch die Einwirkung von Aethylnitrit auf Dibrom-o-amidophenetol und Kochen des entstandenen Dibromdiazophenetols mit Wasser⁵⁴⁾. Es bildet monokline Tafeln, die bei 268° siedeten.

Tetrabromäthylenphenyläther oder Dibromphenyläthylenäther $C_2H_4(OC_6H_3Br_2)_2$ bildet sich beim Bromiren von Aethylenphenyläther in einer Lösung von Chloroform. Er krystallisirt aus Chloroform, in welchem er in der Kälte wenig löslich ist, in Nadeln, die unter 100° schmelzen⁵⁵⁾.

β -Dibromphenol $C_6H_3Br_2(OH)$ — ($OH:Br:Br = 1:2:6$) bildet sich bei der Destillation von Tetrabromphenolphthalen mit 10 Thln. concentrirter Schwefelsäure⁵⁶⁾ und beim Kochen von p-Diazodibromphenol mit Alkohol und einigen Tropfen Schwefelsäure⁵⁷⁾. Es sublimirt schon bei gewöhnlicher Temperatur in Blättchen und krystallisirt aus Wasser in Nadeln; ist mit Wasserdämpfen flüchtig; schmilzt bei 55° bis 56° .

Tribromphenol $C_6H_2Br_3 \cdot OH$ — ($OH:Br:Br:Br = 1:2:4:6$) bildet sich beim Bromiren von Phenol²⁵⁾; von Indigo²⁷⁾; von Phenylbenzyläther⁵¹⁾; von p-Kresol⁵⁸⁾ und wird am einfachsten dargestellt in der Weise, dass man eine wässrige Phenollösung bis zur Gelbfärbung mit Bromwasser versetzt. Es entsteht ferner durch Erhitzen von tribromsalicylsaurem Baryt²³⁾. Es bildet lange, feine Nadeln, die bei 92° ⁵⁹⁾ resp. bei 95° ⁵¹⁾⁴⁵⁾ schmelzen und sehr leicht sublimiren oder mit Wasserdämpfen destilliren. Es wird zur quantitativen Bestimmung des Phenols benutzt (siehe S. 6). In Wasser ist es so gut wie unlöslich, in Alkohol leicht löslich. Concentrirte Salpetersäure verwandelt es in Dibromnitrophenol, Bromdinitrophenol und Pikrinsäure, rothe rauchende in o-Bromdinitrophenol und Dibromchinon²³⁾. Bromphosphor führt es in Tetrabrombenzol über.

Tribromanisol $C_6H_2Br_3 \cdot OCH_3$ wird durch Zusatz von Bromwasser zu

Amiesäure dargestellt; es krystallisiert aus Alkohol in Nadeln vom Schmelzpunkt 87⁰. Überschüssiges Bromwasser verwandelt es in Bromanil ⁶⁰).

Ein Tribromphenetol $C_6H_2Br_3 \cdot OC_2H_5$ entsteht, wenn das aus Tribrom-o-amidophenetol mittelst salpetriger Säure in alkoholischer Lösung dargestellte Tribrom-Diazophenetol mit Wasser gekocht wird. Es schmilzt bei 72,5⁰ ⁶⁴).

Tribromphenolbrom $C_6H_2Br_3 \cdot OBr$ entsteht beim Versetzen verdünnter Lösungen von Phenol, Kresol, Salicylsäure oder p-Oxybenzoesäure mit überschüssigem starkem Bromwasser. Es krystallisiert aus Chloroform oder Schwefelkohlenstoff in citronengelben Blättchen, die bei 118⁰ unter Zersetzung schmelzen. Es wird selbst von erwärmten concentrirten Laugen nicht angegriffen; schüttelt man aber eine Benzollösung desselben mit Kalilauge oder Ammoniak, so erhält man Tribromphenol. Beim Kochen mit Alkohol und bei der Behandlung mit Zinn und Salzsäure entsteht Tribromphenol; dasselbe neben Tribromanilin bei der Behandlung mit Anilin ⁶¹). Beim Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure geht es in das isomere

Tetrabromphenol $C_6HBr_4(OH)$ über, welches auch beim Erhitzen von Tribromphenol mit Brom auf 180⁰ entsteht ⁴⁵). Krystallisiert aus Alkohol, worin es sehr leicht löslich ist, in concentrisch gruppirten Nadeln vom Schmelzpunkt 120⁰, und ist sublimirbar.

Tetrabromphenolbrom $C_6HBr_4 \cdot OBr$ bildet sich beim Fällen von Tetrabromphenolkaliumlösung mit überschüssigem Bromwasser ⁶¹). Monokline Platten aus Chloroformlösung. Schmelzpunkt 121⁰. Geht beim Kochen mit Alkohol und bei der Behandlung mit Zinn und Salzsäure in Tetrabromphenol über; wird durch Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure in das isomere

Pentabromphenol $C_6Br_5(OH)$ verwandelt ⁶¹), welches auch beim Erhitzen von Tribromphenol mit Brom auf 220⁰ entsteht ⁴⁶); krystallisiert aus siedendem Schwefelkohlenstoff in langen glänzenden Nadeln. Schmelzpunkt 225⁰; sublimirbar; mit Basen bildet es schwer lösliche Salze. Die alkoholische Lösung reagirt sauer. Mit Salpetersäure erhitzt liefert es Bromanil und Brompikrin ⁴⁶); mit Brom auf 300⁰ erhitzt Hexabrombenzol ⁶²).

Pentabromphenolbrom $C_6Br_5 \cdot OBr$ fällt aus der Lösung des Pentabromphenolkaliums durch Zusatz von Bromwasser. Schmelzpunkt 128⁰. Unlöslich in kaltem Alkohol; verhält sich gegen heissen Alkohol, Zinn und Salzsäure und gegen Anilin wie Tri- und Tetrabromphenolbrom ⁶¹).

3. Jodsubstitutionsproducte des Phenols.

In Betreff der jodirten Phenole herrscht noch nicht die wünschenswerthe Klarheit. Lobanow ⁶³) behandelte Phenol in alkalischer Lösung mit Jod und Jodsäure und erhielt dann durch Destillation mit Wasserdämpfen zunächst ein flüssiges, bei — 23⁰ noch nicht erstarrendes Jodphenol. Dann folgte ein bei 64⁰ bis 66⁰ schmelzendes, welches in flachen Nadeln krystallisierte. Ein drittes Jodphenol unterschied sich von den beiden anderen zunächst durch die leichte Löslichkeit in Wasser; es krystallisierte aus Alkohol in sechsseitigen Tafeln vom Schmelzpunkt 89⁰. Schall ⁶⁷) erhielt durch Behandlung von trockenem Phenolnatrium mit Jod in Gegenwart von Schwefelkohlenstoff ein mit Wasser leicht flüchtiges Jodphenol als ölige Flüssigkeit. Dieses Jodphenol lieferte beim Schmelzen mit Kali nur Brenzcatechin, war also zweifellos, wenigstens in der Hauptmenge, Ortho-Jodphenol. Nur wenn die Temperatur der Schmelze 200⁰ überstieg, war auch Resorcin nachzuweisen. Ortho-Jodphenol erhielt zweifellos auch Lautemann ⁶⁶) ⁶⁶) durch Erhitzen von Jodsäure, da auch dieses Jodphenol, welches leider nicht beschrieben wird, beim Schmelzen mit Kali Brenzcatechin lieferte.

o-Jodphenol $C_6H_4J(OH)$ wurde von Nölting und Wrzesinski ⁶⁴) aus o-Nitrophenol durch Amidiren, Diazotiren und Behandeln mit Jodwasserstoff dargestellt. Schön krystallisirter bei 43⁰ schmelzender Körper.

p-Jodphenol $C_6H_4J(OH)$ — (1:4) stellte Griess ⁶⁸) durch Behandlung von p-Jodanilin mit salpetriger Säure dar; Körner ⁴⁵) durch Jodiren von Phenol mit Jod und Jodsäure in alkalischer Lösung; Schützenberger und Sengewald ⁶⁹) aus Phenol und Chlorjod. Das p-Jodphenol bildet lange schmale Blättchen, leicht löslich in Alkohol und Aether; es liefert beim Schmelzen mit Kali Hydrochinon ⁷⁰) und, wenn die Temperatur der Schmelze hoch steigt, auch, wie die Orthoverbindung, Resorcin ⁶⁴).

Es erscheint nicht gerechtfertigt, wie es z. B. in dem Register der Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft geschieht, ohne Weiteres das bei 43⁰ schmelzende als Ortho-, das bei 64⁰ bis 66⁰ schmelzende als Meta-, das bei 89⁰

schmelzende Jodphenol als Paraverbindung aufzufassen. Weder Griess⁶⁶⁾ noch Körner⁴⁶⁾ 70) haben den Schmelzpunkt ihres p-Jodphenols angegeben. Die Auffassung des bei 64° bis 66° schmelzenden Jodphenols als Metaverbindung ist aber durch nichts gestützt.

Auch über die Dijodphenole $C_6H_4J_2(OH)$ herrscht keine Klarheit. Hlasiwetz und Weselsky⁷¹⁾ erhielten durch Jodiren von Phenol in alkoholischer Lösung mit Jod und Quecksilberoxyd neben einem Mono-Jodphenol, welches in der Kalischmelze Resorcin lieferte, ein Dijodphenol als in Alkohol, Aether und Schwefelkohlenstoff leicht lösliche, sublimirbare, bei 150° schmelzende Krystalle, die, mit Kali geschmolzen, wenig Brenzcatechin, aber kein Trioxymol liefern. Schützenberger und Sengewald⁶⁹⁾ erhielten durch Behandeln von Phenol mit Chlorjod ein bei 170° schmelzendes Dijodphenol. Schall⁶⁷⁾ erhielt durch Jodiren von trockenem Phenolnatrium in Gegenwart von Schwefelkohlenstoff ein mit Wasserdämpfen flüchtiges Dijodphenol. Aus Alkohol umkrystallisirt zeigt es den Schmelzpunkt 68°. Es scheint in der Kalischmelze zu Pyrogallussäure zu werden, doch wurde dieses Resultat nicht vollkommen festgestellt. Das Kaliumsalz erhält man in Nadeln, wenn man die ätherische Lösung des Phenols mit einigen Tropfen alkoholischer Kalilauge versetzt. Die Acetylverbindung $C_6H_4J_2O(C_2H_5O)$ krystallisirt aus Eisessig in kleinen Säulen, die bei 107° schmelzen und bei 81° wieder erstarren. Das Benzoyldijodphenol $C_6H_4J_2O(C_7H_5O)$ schmilzt nach dem Umkrystallisiren aus Eisessig bei 95° bis 96°.

Trijodphenol $C_6H_3J_3(OH)$ wird durch die Einwirkung von Chlorjod auf Phenol dargestellt⁶⁸⁾; ferner durch Jodiren von Salicylsäure neben Jodsalicylsäuren auf folgendem Wege: 2 Aeq. Jod werden mit 1 Mol. Salicylsäure innig gemischt und über freiem Feuer erhitzt, bis die Schmelze zu sieden beginnt; dann wird mit verdünnter Kalilauge extrahirt, mit Salzsäure gefällt, aus dem Niederschlage unveränderte Salicylsäure durch heisses Wasser ausgewaschen. Aus der Lösung des Niederschlages in Sodaaflösung fällt beim Neutralisiren mit Salzsäure Trijodphenol, da es nur in überschüssigem Alkali löslich ist; die abfiltrirte Flüssigkeit giebt beim Eindampfen Krystalle von trijodsalicylsaurem Natron, bei weiteren Eindampfen di- und mono-jodsalicylsaures Natron. Beim Kochen von Trijodphenol mit concentrirter Sodaaflösung entsteht ein rother amorpher, in Schwefelkohlenstoff mit rother Farbe löslicher Körper von der Formel $C_6H_3J_3O$, Dijodphenylenoxyd⁶⁶⁾ oder wahrscheinlicher Tetrajod-diphenylchinon (s. unter Diphenole). Trijodphenol entsteht auch bei der Einwirkung von Jod und Jodsäure auf Salicylsäure⁷²⁾, beim Lösen von Jod und Jodsäure in Kalilauge, Zufügen von Phenol und Ausfällen durch Salzsäure⁴⁵⁾, endlich beim Jodiren von trockenem Phenolnatrium mit Jod in Gegenwart von Schwefelkohlenstoff⁶⁷⁾. Das Trijodphenol krystallisirt aus Weingeist in Nadeln. Schmelzpunkt 156°⁴⁵⁾, 149° bis 151°⁶⁷⁾; nicht sublimirbar; von unangenehmem, anhaftendem Geruch; ziemlich leicht löslich in Alkohol. Es wird von überschüssigem Chlorjod in Perchlorphenol, von Salpetersäure in Pikrinsäure, von Kaliumchlorat und Salzsäure in Chloranil verwandelt. Die alkalische Lösung färbt sich an der Luft grün. Das Ammoniumsalz $C_6H_3J_3ONH_4$ krystallisirt gut und ist in Wasser wenig löslich. Silbernitrat fällt aus der Lösung des Ammonsalzes das Silbersalz $C_6H_3J_3OAg$ als gelatinöse, gegen das Licht sehr empfindliche, bei Erhitzen roth werdende Masse⁶⁸⁾.

4. Nitrophenole, Nitrophenyläther und -Ester.

o-Nitrophenol $C_6H_4(NO_2)OH$ (1, 2). Beim Eintragen von 1 Thl. Phenol in ein Gemisch von 2 Thln. Salpetersäure und 4 Thln. Wasser entsteht o- und p-Nitrophenol; das Orthoderivat wird durch Destillation mit Wasserdämpfen vom Paraderivat getrennt⁷³⁾ 74). o-Nitrophenol entsteht ferner beim Einleiten von salpetriger Säure in ätherische Phenollösung⁷⁵⁾, beim Einleiten von Untersalpetersäureanhydrid in Schwefelkohlenstoff, in dem Phenolnatrium suspendirt ist⁶⁷⁾. Fast frei von Paranitrophenol bildet es sich beim Erwärmen von 25 Thln. Phenol, 25 Thln. Salpeteräther, 80 Thln. Wasser, 160 Thln. Vitriolöl auf 50° durch 4 bis 5 Stunden und Rectificiren der obersten Schicht⁷⁶⁾ 77). — Es bildet sich auch beim Erhitzen von o-Chlornitrobenzol mit Sodaaflösung auf 130°⁷⁸⁾; beim Schmelzen von γ -Bromnitrobenzol mit Kali⁷⁹⁾; beim Kochen von Dinitrobenzol mit verdünnter Natronlauge⁸⁰⁾, endlich bei zehnstündigem Erhitzen von Nitroanissäure mit Wasser auf 220°⁸¹⁾.

Nölting und Wild⁸²⁾ haben ein Verfahren kennen gelehrt, wonach Mono-Nitrophenole durch die Einwirkung von Salpetersäure auf Diazoverbindungen dargestellt werden. Man löst 93 g Anilin in 150 bis 200 g Schwefelsäure von 66° B. und 2 Liter Wasser, giebt zu der mit Eis gekühlten Lösung 69 g Natriumnitrit,

lässt einige Zeit stehen, fügt dann 119 g Salpetersäure vom spec. Gew. 1,335 (= 63 g HNO_3) hinzu und erhitzt am Rückflusskühler, bis die Stickstoffentwicklung aufgehört hat. Dann wird das o-Nitrophenol mit Wasserdämpfen abdestillirt, das p-Nitrophenol bleibt im Rückstande. Die beiden Isomeren bilden sich ungefähr in gleichen Mengen, von 93 g Anilin etwa 20 g Ortho- und 15 g Paranitrophenol. Fügt man zu der Lösung der Diazoverbindung Salpeter statt Salpetersäure, so erhält man fast nur Phenol, wenig Nitrophenol. Nach demselben Verfahren werden m-Nitro-p-Kresol aus p-Toluidin, m-Nitro-o-Kresol aus o-Toluidin und o-Nitro-naphtol aus α -Naphthylamin dargestellt.

Das o-Nitrophenol bildet schwefelgelbe Nadeln oder Prismen von aromatischem Geruch. Schmelzpunkt 45° ; Siedepunkt 193° ⁷⁶⁾; spec. Gew. 1,447 ⁸²⁾. Wenig löslich in kaltem Wasser, reichlich in heissem; die Lösung reagirt sauer. Es liefert mit o-Amidophenol, Glycerin und Schwefelsäure o-Oxychinolin ⁸³⁾, mit Milchsäure statt des Glycerins o-Oxychinaldin ⁸⁴⁾, in alkalischer Lösung mit p-Diazobenzolsulfosäure zusammengebracht wird es zu p-Sulfobenzol-Azo-nitrophenol ⁸⁵⁾; durch Chlorkohlenstoff und Alkali wird es in o-Nitrosalicylsäure verwandelt ¹⁰⁾. Bei vorsichtiger Oxydation mit Uebermangansäure vereinigen sich 2 Mol. Nitrophenol unter Austritt von 2 At. Wasserstoff. Der neu gebildete Körper löst sich sehr schwer in Alkohol und Aether, leichter in Essigsäure und Benzol, aus welchen Lösungen er sich in gelben mikroskopischen Prismen abscheidet, die bei 150° in goldglänzenden Nadeln sublimiren, ohne vorher zu schmelzen. In Alkalien löst er sich leicht mit blutrother Färbung ¹⁰⁴⁾.

Natriumsalz $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)\text{ONa}$, scharlachrothe Blätter aus 90 Proc. Alkohol, sehr leicht löslich in Wasser, schwer in Natronlauge ⁷⁴⁾.

Kaliumsalz $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)\text{OK} + \text{H}_2\text{O}$ ⁷⁶⁾, nach Fritzsche ⁷⁴⁾, Salkowski und Rudolph ⁸¹⁾ nur $\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$, orangefarbene Nadeln löslich in 6,34 Thln. Wasser von 6° , in 4,76 Thln. Wasser von 15° ; spec. Gew. 1,682 ⁸⁾.

Calciumsalz $[\text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)\text{O}]_2\text{Ca}$, orangefarbene Nadeln mit 1 Mol. H_2O ⁷⁴⁾ ⁷⁶⁾ oder dunklere Tafeln mit 4 Mol. H_2O ⁷⁴⁾.

Strontiumsalz $[\text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)\text{O}]_2\text{Sr} + 3\text{H}_2\text{O}$ ⁷⁴⁾, orangefarbene blätterige Krystalle.

Bariumsalz $[\text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)\text{O}]_2\text{Ba}$, scharlachrothe Tafeln, löslich in 108 Thln. Wasser von 6° ; in 70 Thln. von 15° ⁸⁾; spec. Gew. 2,3301 ⁸⁾.

Bleisalz, basisches, $[\text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)\text{O}]_2\text{Pb} + \text{Pb}(\text{OH})_2$, löslich in 4060,8 Thln. Wasser von 15° ; spec. Gew. 2,712 ⁸⁾.

Silbersalz $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)\text{OAg}$, tief orangerother Niederschlag, löslich in 725 Thln. Wasser von 15° ; spec. Gew. 2,661 ⁸⁾.

o-Nitrophenylmethyläther, o-Nitroanisol $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)\text{OCH}_3$ wird dargestellt durch Digestion der methylalkoholischen Lösung des Nitrophenols mit Kali und Jodmethyl ⁸⁷⁾; aus Nitrophenolsilber und Jodmethyl; entsteht auch neben der Paraverbindung beim Nitriren von Anisol ⁸⁸⁾; bei der Digestion von o-Dinitrobenzol mit alkoholischer Kalilauge ⁸⁹⁾. Gelbliches Oel, das in der Kälte erstarrt und bei 9° wieder schmilzt. Siedepunkt 265° ⁸⁸⁾; $276,5^\circ$ unter 734 mm Druck ⁸⁷⁾; giebt beim Erhitzen mit Ammoniak auf 200° o-Nitroanilin ⁹⁰⁾.

o-Nitrophenyläthyläther, o-Nitrophenetol $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)\text{OC}_2\text{H}_5$ bildet sich bei der Digestion des Kalisalzes des o-Nitrophenols mit Bromäthyl bei 150° ⁹¹⁾, in geringer Menge beim Nitriren von Phenetol ⁹²⁾, in geringer Menge auch beim Erhitzen der wässrigen Lösung von o-Nitrophenolnatrium mit äthylschwefelsaurem Kali ⁹³⁾. Tiefgelbes Oel; Siedepunkt 258° ⁹¹⁾; 268° ⁹⁴⁾.

o-Nitrophenylisobutyläther $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)\text{OCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, gelbes Oel; Siedepunkt 275° bis 280° ⁹⁵⁾.

o-Nitrophenyl-Bromäthylenäther $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)\text{OCH}_2\cdot\text{CH}_2\text{Br}$ wird durch tagelange Digestion einer alkoholischen Lösung von 1 Mol. Nitrophenolnatrium und 1 Mol. Aethylenbromid dargestellt. Das alkoholische Filtrat wird eingedampft, der Rückstand mit Soda gekocht, das in Soda Unlösliche mit Aether extrahirt und der vom Aether aufgenommene Antheil aus Alkohol, eventuell unter Zusatz von Thierkohle, umkrystallisirt. Grosse, dicke, hellgelbe Prismen vom Schmelzpunkt $43,5^\circ$, löslich in Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol; lässt sich mit Natriumcarbonat kochen; tauscht das Brom gegen Alkoholradicale, Säureradical, die Amid- und halbe Imidgruppe aus ⁹⁶⁾.

Aethylenphenyl-o-nitrophenyläther $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}\cdot\text{C}_2\text{H}_4\cdot\text{OC}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)$ entsteht durch Erhitzen von gleichviel Molekülen Bromäthylenphenyläther und o-Nitrophenolkalium im Rohr auf 125° . Er krystallisirt aus heissem Alkohol, in welchem er ziemlich schwer löslich ist, in farblosen, bei 86° schmelzenden Prismen. Dieselbe Verbindung kann durch Erhitzen des oben beschriebenen Bromäthylen-o-nitrophenyläthers mit Phenolkalium dargestellt werden.

Amidoäthylen-o-nitrophenyläther $C_6H_4(NO_2)O.C_2H_4.NH_2$ wird durch Erhitzen des Bromäthers mit überschüssigem alkoholischen Ammoniak auf 120° dargestellt. Aus dem Reactionsproduct wird nach Verdunsten des Alkohols Bromammonium mit Wasser, der Amidoäther mit concentrirter Salzsäure herausgewaschen. Das schwer lösliche salzsaure Salz des Imidoäthers bleibt zurück. Aus der salzsauren Lösung durch Ammoniak gefällt, aus Aether und siedendem Benzol umkrystallisirt, ist der Amidoäther rein. Er krystallisirt aus heissem Wasser in kleinen Blättchen, aus Aether und Benzol in ziemlich grossen, durchsichtigen Tafeln von zinnoberrother Farbe; er schmilzt bei 72° bis 73° . Die Lösungen sind nicht roth, sondern hellgelb. Aus den Lösungen in concentrirten Säuren wird der Aether schon durch Wasser abgeschieden. Bei der Behandlung des Amidoäthers mit Zinn und Salzsäure wird die Nitrogruppe reducirt. Das in Nadeln krystallisirende salzsaure Salz der Diamidoverbindung färbt sich schon an der Luft roth und wird von Eisenchlorid in grün schillernde, in Wasser mit rother Farbe lösliche Krystalle verwandelt ⁹⁶⁾.

Salzsaurer Imidodiäthylen-o-nitrophenyläther $[C_6H_4(NO_2)O.C_2H_4]_2NH.HCl$, dessen Darstellung eben schon erwähnt wurde, krystallisirt aus heissem Wasser oder Alkohol in kleinen, schwach gelb gefärbten Nadeln, welche bei 191° bis 192° schmelzen. Die freie Base, aus dem Chlorhydrat durch Natronlauge abgeschieden, bildet in Alkohol leicht lösliche, gelbe, gefärbte Krystalle ⁹⁶⁾.

Benzoylamidoäthylen-o-nitrophenyläther $C_6H_4(NO_2)O.C_2H_4.NH.C_6H_5O$ entsteht neben dem Dibenzoyläther beim Erwärmen des Amidoäthers mit 1 Mol. Benzoylchlorid. Er ist zum Unterschiede vom Dibenzoyläther schwerer löslich in Alkohol, aber leichter in Benzol und Aether. Aus Alkohol krystallisirt er in orangefarbenen Blättchen vom Schmelzpunkt 94° bis 95° ; er ist indifferent gegen Alkalien und Säuren. Bei der Reduction mit Zinn und Salzsäure entsteht daraus

Anhydrobenzoylamidoäthylen-o-amidophenyläther $C_6H_4.C_7H_5ON_2.C_7H_5$. Derselbe bildet, aus der salzsauren Lösung durch Natronlauge gefällt, mit Aether aufgenommen und aus Benzol umkrystallisirt, schwach violett gefärbte, glänzende Schuppen vom Schmelzpunkt 149° bis 151° ; sehr leicht löslich in Alkohol und Aether, sehr schwer in Wasser; von stark basischen Eigenschaften. Die schwefelsaure Lösung wird von Eisenchlorid oder Kaliumchromat sofort kirschroth gefärbt ⁹⁶⁾.

Dibenzoylamidoäthylen-o-nitrophenyläther $C_6H_4(NO_2)O.C_2H_4.NC(C_6H_5O)_2$ bildet gelbe, bei 121° bis 122° schmelzende Nadeln ⁹⁶⁾.

Die Benzoesäureverbindung $C_6H_4(NO_2)O.C_2H_4.C_7H_5O_2$ entsteht leicht, wenn der o-Nitrophenylbromäthyläther mit einem kleinen Ueberschuss von benzoësaurem Kali und Alkohol im Rohr auf 135° erhitzt wird. Von Alkohol befreit, mit Wasser ausgekocht und aus heissem Alkohol umkrystallisirt, erscheint sie in Nadeln, die bei 76° bis 77° schmelzen. Ihre Reductionsproducte s. unten unter o-Amidophenol ⁹⁶⁾.

o-Nitrophenyläthylenäther oder Aethylendinitrophenyläther $[C_6H_4(NO_2)O]_2C_2H_4$ wird durch Digestion von 2 Mol. Nitrophenolnatrium und 1 Mol. Aethylenbromid am Rückflusskühler oder im zugeschmolzenen Rohre dargestellt. Kurze dicke Prismen; Schmelzpunkt 163° ; schwer löslich in Alkohol und Benzol, wird durch Zinn und Salzsäure zum Diamidoäther reducirt ⁹⁷⁾.

o-Nitrophenylbenzyläther $C_6H_4(NO_2)OCH_2.C_6H_5$, durch mehrstündiges Erhitzen einer alkoholischen Lösung von Nitrophenolkalium und Benzylchlorid dargestellt, bleibt beim Verdunsten alkoholischer und ätherischer Lösungen als schwach gelblich gefärbtes Oel zurück, das nach einiger Zeit zu einer durchscheinenden spröden Krystallmasse erstarrt. Schmelzpunkt 29° .

o-Nitrophenyl-p-nitrobenzyläther krystallisirt aus Eisessig in Nadeln, die bei 129° schmelzen ⁹⁸⁾.

o-Nitrophenoxylessigsäure $C_6H_4(NO_2)OCH_2.COOH$ wird durch zehnstündiges Erhitzen einer wässrigen Lösung von Nitrophenolnatrium und Chloressigsäure im offenen Gefäss oder im Rohre bei 100° dargestellt. Mikroskopische reguläre Octaëder; Schmelzpunkt $158,5^\circ$; schwer löslich in Wasser. Bei der Reduction in saurer Lösung entsteht sofort das Anhydrid der Amidophenoxylessigsäure; in alkalischer Lösung entstehen als Zwischenproducte die Azoxy-, Azo- und Hydrazophenoxylessigsäure ⁹⁹⁾ ¹⁰⁰⁾.

Tri-o-nitrophenylphosphat $[C_6H_4(NO_2)O]_3.PO_4$, aus o-Nitrophenol und Chlorphosphor, krystallisirt aus Xylol in dünnen Nadeln; Schmelzpunkt 126° ; unlöslich in Wasser, Aether und kaltem Alkohol ⁷⁸⁾.

Tri-o-nitrophenylformiat $[C_6H_4(NO_2)O]_3.CH$, durch zehnstündiges Erhitzen von 2 Mol. Chloroform mit 3 Mol. Nitrophenolkalium und der 4- bis

6fachen Menge Alkohol im Rohr auf 150° dargestellt, durch Kochen mit Natriumcarbonat und Umkrystallisiren aus heissem Alkohol gereinigt, bildet feine farblose Nadeln, auch in heissem Alkohol schwer löslich; Schmelzpunkt 182°¹⁰¹).

o-Nitrophenolacetat $C_6H_4(NO_2)OCO \cdot CH_3$ bildet sich beim Eintragen von Nitrophenolnatrium in die ätherische Lösung der äquivalenten Menge Acetylchlorid. Aus Aether asymmetrische Tafeln, aus Petroleumäther Nadeln oder Prismen; unlöslich in Wasser, schwer löslich in Petroleumäther, leicht in Alkohol, Aether, Benzol. Schmilzt bei 40° bis 41°, siedet unter theilweiser Zersetzung bei 253°¹⁰²).

o-Nitrophenylbenzoat $C_6H_4(NO_2)OCO \cdot C_6H_5$ wird durch Zusatz von Phosphoroxychlorid zu einer Schmelze von gleichen Gewichtstheilen Nitrophenol und Benzoëssäure dargestellt, so dass die Temperatur nicht über 120° steigt. Aus verdünntem Alkohol umkrystallirt farblose Prismen vom Schmelzpunkt 58°. Wird die durch Reduction mit Zinn und Salzsäure erhaltene Zinnverbindung in alkoholischer Lösung durch Schwefelwasserstoff in der Hitze zerlegt, so entsteht unter Atomumlagerung Benzoylämidophenol $C_6H_4(OH) \cdot NH(C_7H_5O)$ vom Schmelzpunkt 167°; in der Kälte entsteht Anhydrobenzamidophenol [s. unter Amidophenole¹⁰³ 108)].

p-Nitrophenol $C_6H_4(NO_2) \cdot OH$ (1:4). Bildet sich durch Nitriren von Phenol mit verdünnter Salpetersäure bei möglichst niedriger Temperatur⁷³ 74) 106); in geringer Menge beim Einleiten von Untersalpetersäureanhydrid in Schwefelkohlenstoff, in welchem Phenolnatrium suspendirt ist⁶⁷); beim Erhitzen von p-Chlornitrobenzol mit Sodalösung auf 130°⁷⁸); von p-Bromnitrobenzol¹⁰⁶); aus Nitroanilin resp. Diazonitrobenzol¹); durch Erhitzen von Nitroacetanilid mit concentrirter Natronlauge¹⁰⁷); aus Nitrosophenol und concentrirter Salpetersäure¹⁰⁸); durch Destillation von p-nitrosalicylsaurem Kalk¹⁰⁹). Farblose Nadeln oder monokline Säulen (dimorph¹¹⁰); Schmelzpunkt 114°; siedet fast unzersetzt; mit Wasserdämpfen nicht flüchtig; in Wasser ziemlich löslich; spec. Gew. 1,468⁸²). Vereinigt sich mit o-Diazobenzoëssäure¹¹¹), mit Diazobenzolsulfosäure⁸⁶); liefert mit p-Amidophenol Glycerin und Schwefelsäure erhitzt Oxychinolin⁸⁸); mit Chlorkohlenstoff und Natronlauge p-Nitrosalicylsäure¹⁰).

Salze des p-Nitrophenols³ 74) 90).

Das neutrale und das saure Ammonsalz krystallisiren in gelben Nadeln. Man erhält das letztere durch vorsichtigen Zusatz von Essigsäure zu einer kalt gesättigten Lösung des erateren⁷⁴).

Bariumsalz $[C_6H_4(NO_2)O]_2Ba + 8H_2O$ fällt aus einer Lösung des Natriumsalzes auf Zusatz von Chlorbarium in rhombischen Tafeln oder monoklinen Prismen⁷⁴). Löslich in 97,03 Thln. Wasser von 6°; in 75,73 Thln. Wasser von 15°; spec. Gew. 2,322 bei 20°⁸).

Saures Bariumsalz $[C_6H_4(NO_2)O]_2Ba + 2C_6H_4(NO_2)OH + 4H_2O$ wird beim Verdunsten gleicher Aequivalente Neutralsalz und freier Säure in deutlichen Krystallen erhalten⁷⁴).

Basisches Bleisalz $3[C_6H_4(NO_2)O]_2Pb + 2PbO$ 74), $C_6H_4(NO_2)O \cdot Pb \cdot OH + 2H_2O$ 5) fällt aus einer Lösung des Natriumsalzes durch Bleiacetat; spec. Gew. 2,682 bei 20°, löst sich in 5719,06 Thln. Wasser von 15°⁸).

Saures Bleisalz $4[C_6H_4(NO_2)O]_2Pb + C_6H_4(NO_2)OH$ scheidet sich aus einer Auflösung von p-Nitrophenol in heissem, wässrigem, einfach-essigsaurem Blei beim Erkalten in dünnen Prismen aus; es lässt sich aus Wasser umkrystallisiren⁷⁴).

Neutrales Calciumsalz $[C_6H_4(NO_2)O]_2Ca + 4H_2O$ krystallisirt in gelben Nadeln;

Saures Calciumsalz $[C_6H_4(NO_2)O]_2Ca + C_6H_4(NO_2)OH + 8H_2O$ in kurzen, flachen Prismen⁷⁴).

Kaliumsalz $C_6H_4(NO_2)OK + 2H_2O$ krystallisirt in kleinen Blättchen; spec. Gew. 1,652 bei 20°; löslich in 21,55 Thln. Wasser von 6°, in 13,33 Thln. Wasser von 15°⁵).

Saures Kaliumsalz $C_6H_4(NO_2)OK + C_6H_4(NO_2)OH + 2H_2O$ krystallisirt in Prismen⁷⁴).

Magnesiumsalz $[C_6H_4(NO_2)O]_2Mg + 8H_2O$, Prismen oder Tafeln⁷⁴).

Natriumsalz $C_6H_4(NO_2)ONa + 4H_2O$, gelbbraune Krystalle, giebt an der Luft die Hälfte des Wassers ab. Wasser löst bei gewöhnlicher Temperatur 4,5 Proc. an wasserfreiem Salz auf⁷⁴).

Saures Natriumsalz $C_6H_4(NO_2)O \cdot Na + C_6H_4(NO_2)OH + 2H_2O$ fällt aus einer kalt gesättigten Lösung des neutralen Salzes auf Zusatz von Essigsäure in orangegelben feinen Prismen, die sich umkrystallisiren lassen⁷⁴). Das saure Salz bildet sich auch beim Neutralisiren des Nitrophenols mit Soda⁹⁰).

Silbersalz, neutrales $C_6H_4(NO_2)OAg + H_2O$ fällt aus einer Lösung des neutralen Natriumsalzes auf Zusatz von Silbernitrat in orangefarbenen Prismen ⁷⁴⁾. $C_6H_4(NO_2)OAg + 2H_2O$, löslich in 303,73 Thln. Wasser von 15°.

Saures $C_6H_4(NO_2)OAg + C_6H_4(NO_2)OH + H_2O$, aus der Lösung des sauren Natriumsalzes gefällt, bildet rothe Nadeln oder gelbgrüne Blätter ⁷⁴⁾.

Strontiumsalz, neutrales $[C_6H_4(NO_2)O]_2Sr + 7H_2O$ bildet dünne, gelbe, luftbeständige Prismen. Das saure Salz krystallisiert in hellgelben Prismen ⁷⁴⁾.

p-Nitrophenylmethyläther oder p-Nitroanisol $C_6H_4(NO_2)OCH_3$ bildet sich bei der Behandlung des Nitrophenols mit Jodmethyl und Kali und beim Erhitzen von p-Nitrochlorbenzol mit methylalkoholischem Kali im Rohr oder am Rückflusskühler ¹¹²⁾. Rhombische Säulen; Schmelzpunkt 48° ⁸⁸⁾, 52° ¹¹²⁾; Siedepunkt 258° bis 260° ⁸⁸⁾, 274° ¹¹²⁾; giebt beim Erhitzen mit Ammoniak auf 200° p-Nitroanilin.

p-Nitrophenyläthyläther oder p-Nitrophenetol $C_6H_4(NO_2)OC_2H_5$ wird aus dem Nitrophenol mit Hilfe von Jodäthyl dargestellt und bildet sich auch beim Nitrieren von Phenetol ⁹²⁾ und bei der Digestion des Nitrophenols mit ätherschwefelsaurem Kali ⁸⁸⁾; ferner beim Erhitzen von p-Chlornitrobenzol mit alkoholischem Kali im Rohr bis auf 200° oder verdünntem alkoholischem Kali am Rückflusskühler ¹¹²⁾; kurze Prismen; Schmelzpunkt 59°; Siedepunkt 283° ¹¹⁴⁾.

p-Nitrophenylisobutyläther $C_6H_4(NO_2)OCH_2CH(CH_3)_2$ siedet unter Zersetzung bei 285° bis 290° ⁹⁵⁾.

p-Nitrophenylbromäthyläther $C_6H_4(NO_2)OCH_2CH_2Br$ bildet sich bei tagelanger Digestion einer alkoholischen Lösung von 1 Mol. Äthylbromid und 1 Mol. Nitrophenolnatrium. Die Reinigung geschieht wie die der Orthoverbindung. Lange farblose Nadeln oder dreiseitige Tafeln, Schmelzpunkt 63° bis 64°; leicht löslich in Alkohol. Tauscht das Brom gegen die Amidgruppe und gegen Alkoholradicale aus ⁹⁶⁾.

Amidoäthyl-p-nitrophenyläther $C_6H_4(NO_2)O.C_2H_4.NH_2$ bildet sich neben einer geringen Menge der secundären Base beim Erhitzen des Bromäthyl-p-nitrophenyläthers mit alkoholischem Ammoniak und wird, wie es bei der Orthoverbindung angegeben ist, gereinigt. Er krystallisiert aus heissem Wasser in gelben glänzenden Schuppen vom Aussehen des Jodbleies; löslich in Alkohol, Äther, Benzol; schmilzt bei 108° bis 109°; verhält sich gegen Säuren wie die Orthoverbindung. Zinn und Salzsäure reducirt ihn zu einer Base, welche bei der Oxydation keinen Farbstoff, wie jene, sondern Chinon liefert ⁹⁶⁾.

p-Nitrophenyläthyläther oder Äthylendi-p-Nitrophenyläther $[C_6H_4(NO_2)O]_2.C_2H_4$ entsteht bei der Digestion des vorigen mit p-Nitrophenolnatrium; kleine Nadeln, Schmelzpunkt 143°, schwer löslich in Alkohol ⁹⁷⁾.

p-Nitrophenylbenzyläther $C_6H_4(NO_2)OCH_2.C_6H_5$ bildet sich aus Nitrophenolkalium und Benzylchlorid und krystallisiert aus Alkohol in farblosen Prismen vom Schmelzpunkt 106° ⁹⁸⁾.

p-Nitrophenyl-p-nitrobenzyläther $C_6H_4(NO_2)OCH_2.C_6H_4(NO_2)$, in analoger Weise dargestellt, krystallisiert aus Eisessig in farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 183° ⁹⁸⁾.

p-Nitrophenoxylessigsäure $C_6H_4(NO_2)OCH_2.COOH$, aus p-Nitrophenolnatrium und Monochloressigsäure dargestellt, krystallisiert aus heissem Alkohol in farblosen Blättchen, die bei 183° schmelzen. Das Natriumsalz $(C_6H_4NO_2)Na$ bildet mit 3 Mol. Wasser schwach gelbe, leicht lösliche Nadeln; das Bariumsalz $(C_6H_4NO_2)_2Ba + 10H_2O$ citronengelbe Schuppen; das Kupfersalz $(C_6H_4NO_2)_2Cu + 10H_2O$ himmelblaue, schwer lösliche Nadeln ⁹⁹⁾.

Tri-p-nitrophenylphosphat $[C_6H_4(NO_2)O]_3.PO_4$, aus p-Nitrophenol und Chlorphosphor, krystallisiert in kleinen Schuppen vom Schmelzpunkt 148°; unlöslich in kaltem Alkohol und Äther ⁷⁸⁾.

Tri-p-nitrophenylformiat $[C_6H_4(NO_2)O]_3.CH$ wird wie die Orthoverbindung dargestellt, ist in Alkohol noch schwerer löslich als jene; aus Benzol umkrystallisiert, schmilzt es bei 232° ¹⁰¹⁾.

p-Nitrophenylbenzoat $C_6H_4(NO_2)OCO.C_6H_5$, durch Zusammenschmelzen von Nitrophenol und Benzoesäure unter Zusatz von Chlorzink ¹¹⁵⁾ oder von Phosphoroxchlorid oder durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf p-Nitrophenolnatrium dargestellt, bildet farblose Nadeln vom Schmelzpunkt 142° ¹⁰⁸⁾.

m-Nitrophenol $C_6H_4(NO_2)OH$ —(1:3) wird in der Weise dargestellt, dass man 10 g m-Nitroanilin in 1½ Liter Schwefelsäure (1:10) löst und zu dem durch Abkühlen entstandenen Krystallbrei, unter stetem Umschütteln so lange eine concentrirte Lösung von Kaliumnitrit fügt, bis alles Salz gelöst ist, dann kocht, von etwas Harz abfiltrirt und mit Äther extrahirt ¹¹⁶⁾ ¹¹³⁾; bildet sich auch beim

Nitiren von Phenol ⁷⁶⁾ ¹¹⁷⁾; krystallisirt aus Aether in dicken gelben Krystallen; aus Schwefelkohlenstoff federartig; aus heissem Wasser fällt es zunächst als Oel, das bei etwa 60° erstarrt; beim Verdunsten einer kalten wässerigen Lösung krystallisirt es in langen Nadeln. Schmelzpunkt 96°. Unter gewöhnlichem Druck nicht destillirbar; unter 70 mm Druck bei 194° unzersetzt siedend; mit Wasserdämpfen nicht flüchtig ¹¹⁵⁾; liefert mit m-Amidophenol, Glycerin und Schwefelsäure erhitzt Oxychinolin ⁸²⁾; mit rauchender Salpetersäure gekocht Styphninsäure, mit Salpetersäure vom spec. Gew. 1,3 schwach erwärmt drei Dinitrophenole ¹¹³⁾.

Salze ³⁾ ¹¹²⁾: Bariumsalz $[C_6H_4(NO_2)_2O]_2Ba + 2H_2O$, gelbes Krystallpulver, spec. Gew. 2,343 bei 20°; löslich in 57,57 Thln. Wasser von 6°, 46,62 Thln. Wasser von 15°.

Bleisalz $[C_6H_4(NO_2)_2O]Pb(OH)$, orangerother flockiger Niederschlag; spec. Gew. 2,694 bei 20°; löslich in 7406,17 Thln. Wasser von 15°.

Kaliumsalz $C_6H_4(NO_2)_2OK + 2H_2O$, orangefarbige platte Nadeln; spec. Gew. 1,691 bei 20°; löslich in 8,29 Thln. Wasser von 6° und 6,15 Thln. Wasser von 15°.

Silbersalz $C_6H_4(NO_2)_2OAg$, braunroth, in der Wärme nicht beständig.

m-Nitroanisol $C_6H_4(NO_2)_2OCH_3$, aus dem Nitrophenol mit Kalihydrat und Jodmethyl dargestellt, krystallisirt aus Alkohol in farblosen platten Nadeln; Schmelzpunkt 38°, Siedepunkt 254°; leicht flüchtig mit Wasserdämpfen; giebt mit Ammoniak auf 200° erhitzt kein Nitroanilin ¹¹⁸⁾ ¹¹⁹⁾.

m-Nitrophenetol $C_6H_4(NO_2)_2OC_2H_5$, wie das Anisol dargestellt; gleicht demselben vollständig; Schmelzpunkt 34°; siedet unter geringer Zersetzung bei 264°; unter 70 mm Druck bei 169° ¹¹⁵⁾.

Bromäthylen-m-nitrophenyläther $C_6H_4(NO_2)_2O.C_2H_4Br$ wird analog der entsprechenden Ortho- und Paraverbindung aus m-Nitrophenolnatrium und Äthylenbromid dargestellt. Bemerkenswerth ist die grössere Reactionsfähigkeit des m-Nitrophenolnatriums gegen Äthylenbromid gegenüber der Ortho- und Paraverbindung. Während 40 g der letzteren mehrere Tage zur Umsetzung gebrauchen, genügt für die Metaverbindung ein vier- bis fünfständiges Erhitzen. Der Aether krystallisirt aus Alkohol in weissen perlmutterglänzenden Blättchen, welche bei 39° schmelzen; unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol. Beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak entsteht eine in farblosen Blättchen krystallisirende, jedoch nicht weiter untersuchte Amidoverbindung ⁹⁶⁾.

Dinitrophenole $C_6H_3(NO_2)_2OH$.

α-m-Dinitrophenol, gewöhnliches, unsymmetrisches ($OH:NO_2:NO_2 = 1:2:4$), wird dargestellt durch Nitiren von Phenol ²⁰⁾; durch Nitiren von o- und p-Nitrophenol ⁷⁰⁾, von p-Azophenol und Oxyazobenzol ¹¹⁹⁾; bei längerem Kochen von m-Nitrobenzolsulfosäure mit Salpetersäure ¹²⁰⁾; bei längerem Kochen von Dinitroanilin mit Kalilauge ¹²¹⁾; bei der Behandlung von Dinitrobenzol mit Ferricyanalkalium und Natronlauge ¹²²⁾ und endlich bei der Behandlung von Dinitroamidophenol mit Äthylnitrit ¹²³⁾. Die Darstellung geschieht nach Kolbe ¹²⁴⁾ in der Weise, dass man 50 g Phenol mit 500 g Wasser vermischt, mit 275 g Salpetersäure vom spec. Gew. 1,38 versetzt und dabei erwärmt. Das abfiltrirte Dinitrophenol wird aus heissem Wasser umkrystallisirt.

Gelblichweisse, rechtwinklige, gestreifte Tafeln vom Schmelzpunkt 113° bis 114°; in kleinen Mengen unzersetzt sublimirbar; sehr wenig löslich in kaltem Alkohol, leichter in heissem; leicht in warmem Aether, Benzol, Chloroform; in 21 Thln. siedendem Wasser, in 197 Thln. von 18°, in 7260 Thln. von 0° ¹²⁶⁾; mit Wasserdämpfen flüchtig.

Die Salze des *α-m-Dinitrophenols* ³⁾ ²⁵⁾ ¹²⁶⁾ ¹²⁶⁾ zeichnen sich in hohem Grade durch die Fähigkeit aus, mit Wasser in verschiedenen Verhältnissen zu krystallisiren ²⁵⁾ ¹²⁶⁾.

Das Ammoniumsalz bildet gelbe Nadeln, welche sich nicht sehr leicht in Wasser und noch weniger leicht in Alkohol lösen ²⁶⁾.

Bariumsalz $[C_6H_3(NO_2)_2O]_2Ba$, krystallisirt mit 7 Mol. Wasser in langen, goldgelben, prismatischen Nadeln; mit 6 Mol. Wasser in feinen, hellgelben Nadeln; mit 5 Mol. Wasser in orangerothen Prismen; löslich in 320 Thln. Wasser von 7°, viel leichter in warmem Wasser und in heissem 90proc. Alkohol ¹²⁶⁾. Es krystallisirt ferner mit 4 Mol. Wasser monoklin; spec. Gew. 2,439 bei 20°; löslich in 320,5 Thln. Wasser von 6°, in 201 Thln. Wasser von 15° ³⁾.

Bleisalz $C_6H_3(NO_2)_2O.Pb.OH + 2H_2O$, bildet lange, goldgelbe, spiessige Nadeln ¹²⁶⁾; spec. Gew. 2,817 bei 20°; löslich in 1260,24 Thln. Wasser von 15° ³⁾, auch in heissem Wasser schwer löslich, leicht aber in verdünnter Essigsäure, aus welcher Lösung es beim Eindampfen unverändert wieder ankrystallisirt ¹²⁶⁾.

Kaliumsalz $C_6H_3(NO_2)_2OK$. Die zuerst mit $\frac{1}{2}$ Mol. Wasser ausgeschiedenen

gelben Nadeln gehen beim Stehen in der Mutterlauge in dunkelgelbe, glänzende Prismen mit 1 Mol. Wasser über. Das Salz löst sich in 59,2 Thln. Wasser von 70°¹²⁶⁾, in 70,31 Thln. Wasser von 60°, in 41,54 Thln. Wasser von 15°; spec. Gew. 1,778 bei 20°²⁾.

Magnesiumsalz $[C_6H_5(NO_2)_2O]_2Mg$, krystallisiert mit 12 Mol. Wasser in derben Prismen, mit 9 Mol. in Nadeln; ziemlich löslich in kaltem Wasser, noch leichter in heissem¹²⁶⁾.

Mangansalz $[C_6H_5(NO_2)_2O]_2Mn + 5H_2O$ krystallisiert in rosafarbenen Nadeln¹²⁶⁾.

Natriumsalz $C_6H_5(NO_2)_2ONa + H_2O$, leicht lösliche Nadeln¹²⁶⁾.

Nickelsalz $[C_6H_5(NO_2)_2O]_2Ni + 8H_2O$, grüne Nadeln¹²⁶⁾.

Silbersalz $C_6H_5(NO_2)_2OAg + H_2O$ ¹²⁶⁾ bildet lange gelbe Nadeln, die sich am Licht schwärzen, und in Wasser und Alkohol schwer, in Aether nicht löslich sind; spec. Gew. 2,755 bei 20°; löslich in 270 Thln. Wasser von 15°²⁾.

α -m-Dinitroanisol $C_6H_5(NO_2)_2OCH_3$ entsteht beim Nitrieren von Anisol oder Anissäure¹²⁷⁾¹²⁸⁾; durch Zusatz einer methylalkoholischen Lösung von Kaliumhydroxyd zu einer gleichen Lösung von α -Chlor-m-dinitrobenzol¹²⁹⁾.

Lange blassgelbe flache Nadeln. Schmelzpunkt 88°²⁾; spec. Gew. 1,341 bei 30°; löst sich in 64 Thln. 95 proc. Alkohol bei 21°. Wird von alkoholischem Kali in der Wärme verseift; giebt mit Ammoniak auf 200° erhitzt Dinitroanilin¹²⁸⁾⁹⁰⁾.

α -m-Dinitrophenetol $C_6H_5(NO_2)_2OC_2H_5$ erhält man durch Nitrieren von Phenetol mit rauchender Salpetersäure¹³⁰⁾ und bei derselben Behandlung von p-Azophenetol neben zwei isomeren Trinitroazoxyphenetolen¹¹⁴⁾; aus Trinitrophenolsilber und Jodäthyl⁹⁰⁾; durch Behandlung von Chlordinitrobenzol mit alkoholischem Kali¹³¹⁾; durch Versetzen einer absolut alkoholischen Lösung des Dinitrophenols mit Natrium¹³²⁾. Die Darstellung geschieht am besten so, dass man eine alkoholische Lösung von α -Dinitrochlorbenzol mit einer wässrig-alkoholischen Lösung von etwa der berechneten Menge Kalihydrat versetzt. Die Reaction tritt ohne Wärmezufuhr ein. Nach einigem Stehen scheidet sich der neue Aether in Nadeln aus¹²⁹⁾.

Das α -Dinitrophenetol krystallisiert aus heissem Wasser, in welchem es schwer löslich ist, in langen Nadeln, aus Alkohol in glänzenden Blättchen; mit Wasserdämpfen ist es flüchtig; es schmilzt bei 85°¹¹⁴⁾, bei 84°¹⁴⁰⁾; es löst sich in 64 Thln. 90 proc. Alkohol bei 21°; wird von Ammoniak in Dinitroanilin verwandelt⁹⁰⁾¹⁴⁰⁾.

α -m-Dinitrophenylpropyl- und Isoamyläther sind auf demselben Wege, aber nicht vollständig rein dargestellt worden¹²⁹⁾.

α -m-Dinitrophenylallyläther $C_6H_5(NO_2)_2OC_3H_5$, in derselben Weise dargestellt, krystallisiert aus Aethylalkohol in langen farblosen Nadeln oder zähen faserigen asbestähnlichen Krystallen vom Schmelzpunkt 46° bis 47°¹²⁹⁾.

α -m-Dinitrophenylglycerinäther $C_6H_5(NO_2)_2O.C_3H_5(OH)_2$, durch Lösen von Dinitrochlorbenzol in der 50fachen Menge Glycerin, Zusatz von Glycerinkalilösung und Erwärmen dargestellt, durch Wasserzusatz ausgefällt und aus Aether umkrystallisiert, erscheint strahlig-krystallinisch und schmilzt gegen 83°¹²⁹⁾.

α -m-Dinitrophenylphenyläther $C_6H_5(NO_2)_2OC_6H_5$ bildet sich beim Versetzen einer alkoholischen Lösung von Dinitrochlorbenzol mit der berechneten Menge Phenolkalium. Harnstoffähnliche Prismen vom Schmelzpunkt 71°¹²⁹⁾¹³¹⁾.

α -Di-m-Dinitrophenyläther $[C_6H_5(NO_2)]_2O$, in analoger Weise mittelst Dinitrophenolkalium dargestellt, bildet kurze dicke Krystalle, fast unlöslich in Alkohol, schwer löslich in Aether, leicht in kochendem Eisessig, Benzol und Chloroform. Schmelzpunkt 195°¹³³⁾.

α -m-Dinitrophenyl-p-nitrophenyläther $C_6H_5(NO_2)_2O.C_6H_4(NO_2)$ krystallisiert aus verdünnt-alkoholischer Lösung in dünnen wasserhellen irregulären sechseitigen Täfelchen; leicht löslich in Chloroform, Benzol, Eisessig und Aceton; schwer in Aether; unlöslich in Petroleumäther. Schmelzpunkt 114°¹³⁴⁾.

α -m-Dinitrophenyl-o-nitrophenyläther $C_6H_5(NO_2)_2O.C_6H_4(NO_2)$ krystallisiert aus Alkohol in kleinen Nadelchen, schmilzt bei 119°, gleicht im Uebrigen der Paraverbindung¹³⁴⁾.

α -m-Dinitrophenylbenzyläther $C_6H_5(NO_2)_2OCH_2.C_6H_5$ wird durch Zusammenreiben von Dinitrophenolsilber mit Benzyljodid dargestellt. Das Reactionsproduct wird mit warmem Wasser gewaschen und nach dem Trocknen mit Eisessig oder Benzol ausgezogen. Aus Eisessig fast farblose Blättchen. Schmelzpunkt 149°; wird durch alkoholisches Ammon schon in der Kälte in Benzylalkohol und α -Dinitroanilin verwandelt⁹⁸⁾.

α -m-Dinitrophenyl-p-nitrobenzyläther $C_6H_5(NO_2)_2OCH_2.C_6H_4(NO_2)$ wird wie der vorige dargestellt, aber unter Erwärmen auf dem Wasserbade⁹⁸⁾; ferner durch Nitrieren von Phenylbenzyläther mit concentrirtester Salpetersäure¹²⁵⁾. Schmelzpunkt 201°.

α -Tetranitrodiphenylcarbonat $C_{13}H_6N_4O_{11} = [C_6H_5(NO_2)_2]_2 \cdot CO_2$ bildet sich beim Eintragen von Diphenylcarbonat in ein Gemisch von rauchender Salpetersäure und concentrirter Schwefelsäure. Hellgelbe Warzen vom Schmelzpunkt 125.5° . Fast unlöslich in Aether, leicht löslich in Benzol; wird durch Erhitzen mit absolutem Alkohol auf 120° in Dinitrophenetol verwandelt¹³⁶).

Metapurpursäure $C_7H_5N_3O_4$. Das Kaliumsalz dieser Säure scheidet sich in undeutlichen dunkelrothen, grün glänzenden Krystallen aus, wenn man in eine auf 70° erwärmte Lösung von 2 Thln. Cyankalium allmählig eine concentrirte wässrige oder verdünnt-alkoholische Lösung von 1 Thl. m-Dinitrophenol einträgt. Das Kaliumsalz $C_7H_4N_3O_4 \cdot K + H_2O$ bildet metallisch schillernde, undeutliche, sehr leicht lösliche Krystalle. Die wässrige Lösung giebt mit Chlorbarium, Chlorstrontium und Kupfersulfat braune Niederschläge. Das Silbersalz $C_7H_4N_3O_4 \cdot Ag$ ist dunkelroth, grün glänzend. Die freie Säure ist nicht bekannt¹³⁷). Da sich bei der Bildung der Metapurpursäure Ammoniak entwickelt, scheint sie nach folgender Gleichung zu erfolgen¹³⁸): $C_6H_4(NO_2)_2O + 2HCN + H_2O = C_7H_5N_3O_4 + NH_3 + CO_2$.

Benachbartes oder β -m-Dinitrophenol ($OH:NO_2:NO_2 = 1:2:6$) entsteht neben dem vorigen, dem α -m-Dinitrophenol, beim Erwärmen von o-Nitrophenol mit wenig mehr, als dem gleichen Gewichte Salpetersäure (spec. Gew. 1,37) und wird durch die Unlöslichkeit seines Barytsalzes in kochendem 90 proc. Alkohol von jenem getrennt¹³⁹ 140); bildet sich ferner beim Nitriren von m-Nitrosalicylsäure neben Dinitrosalicylsäure¹³⁹) und beim Erhitzen von Dinitroanissäure oder Dinitro-p-oxybenzoesäure mit Wasser auf 170° ⁸¹).

Krystallisirt aus Wasser in hellgelben kurzen feinen Nadeln vom Schmelzpunkt 63° bis 64° . Bei vorsichtigem Erhitzen sublimirbar; löst sich in kaltem Wasser leichter als die α -Verbindung, in kochendem Wasser aber weniger; ist mit Wasserdämpfen schwerer flüchtig als jene. Leicht löslich in Benzol, Chloroform, Aether und heissem Alkohol. Schwächere Säure als die α -Verbindung. Die Salze krystallisiren mit einem bestimmten Wassergehalte; wird durch überschüssige Salpetersäure in Pikrinsäure verwandelt.

Salze³) 128): Bariumsalz $[C_6H_5(NO_2)_2O]_2Ba + H_2O$, platte goldgelbe Nadeln, löslich in 605 Thln. Wasser von 6° , fast unlöslich in kochendem 90 proc. Alkohol. Spec. Gew. 2,406 bei 20° .

Bleisalz $[C_6H_5(NO_2)_2O]_2Pb \cdot PbO$, feine orangefarbige Nadelchen oder glänzende Nadeln; löst sich in 2706 Thln. Wasser von 15° .

Kaliumsalz $C_6H_5(NO_2)_2OK$, platte rothe Nadeln, löslich in 60 Thln. Wasser von 6° . Spec. Gew. 1,757 bei 20° .

Magnesiumsalz $[C_6H_5(NO_2)_2O]_2Mg + 6H_2O$, schöne, rothe, derbe Nadeln. Natriumsalz $C_6H_5(NO_2)_2ONa + 3H_2O$, hochrothe, stark glänzende, lange Nadeln.

Silbersalz $C_6H_5(NO_2)_2OAg$, dunkelrother krystallinischer Niederschlag, löst sich in 290 Thln. Wasser von 15° , in 309 Thln. Wasser von 6° . Spec. Gew. 2,733 bei 20° .

β -Dinitroanisol $C_6H_5(NO_2)_2OCH_3$ wird durch Behandlung von trockenem Dinitrophenolsilber mit Jodmethyl dargestellt. Farblose bei 116° schmelzende Nadeln vom Schmelzpunkt 116° ⁸⁵), löslich in 110 Thln. 90 proc. Alkohol von 21° . Wird durch wässriges Ammoniak bei 130° in β -Dinitroanilin verwandelt¹⁴⁰).

β -Dinitrophenetol $C_6H_5(NO_2)_2OC_2H_5$, in derselben Weise dargestellt, bildet feine farblose Nadeln. Schmelzpunkt 57° bis 58° ¹⁴⁰).

β -Dinitrophenylbenzyläther $C_6H_5(NO_2)_2OCH_2 \cdot C_6H_5$, aus Dinitrophenolsilber und Benzyljodid dargestellt, krystallisirt aus Eisessig in farblosen Prismen vom Schmelzpunkt 76° ⁸⁸).

β -Dinitrophenyl-p-nitrobenzyläther $C_6H_5(NO_2)_2OCH_2 \cdot C_6H_4(NO_2)$ krystallisirt aus Benzol in langen faserigen farblosen Nadeln. Schmelzpunkt 137° . Beide Benzyläther werden durch alkoholisches Ammoniak in β -Dinitroanilin und Benzylalkohol resp. Nitrobenzylalkohol verwandelt⁸⁹).

Symmetrisches oder γ -m-Dinitrophenol ($OH:NO_2:NO_2 = 1:3:5$ ¹¹³) ($OH:NO_2:NO_2 = 1:3:6$ ¹⁴¹). Bildet sich neben den beiden unten beschriebenen o-Dinitrophenolen beim Nitriren von m-Nitrophenol. Die Darstellung und Trennung geschieht folgendermassen¹¹⁸):

m-Nitrophenol wird in Portionen von 20 g in hohen Bechergläsern, die man mit Uhrgläsern bedeckt, mit dem gleichen Gewichte Salpetersäure von 1,3 spec. Gew. übergossen und die Reaction durch gelindes Erwärmen eingeleitet. Es entwickeln sich bald Massen rother Dämpfe und die Flüssigkeit kommt in lebhaftes Aufkochen. Nach dem Erkalten wird die untere der entstandenen zwei Schichten mit kaltem Wasser gewaschen; das Gemenge der drei Dinitrophenole bildet so

ein zähflüssiges gelbes Oel, das auch bei 0° nicht vollständig erstarrt. Man löst es in viel kochendem Wasser und neutralisirt mit kohlensaurem Baryt. Die Bariumsalze werden nun durch fractionirte Krystallisation getrennt, wobei zuerst die Salze von γ (Schmelzpunkt 104°) und ϵ (Schmelzpunkt 144°) in rothen Krusten auskrystallisiren; das Salz von δ (Schmelzpunkt 134°) ist ausserordentlich leicht löslich und bleibt in den letzten Mutterlaugen zusammen mit einem noch nicht näher untersuchten Doppelsalz (?), welches beim Zersetzen mit Säuren δ -Dinitrophenol giebt, dabei aber salpetrige Säure entwickelt. Die Salze von γ und ϵ werden durch Auskochen mit Alkohol, in welchem das γ -Salz viel leichter löslich ist, von einander getrennt, oder es werden die freien Dinitrophenole im Dampfstrom destillirt, wobei γ überdestillirt, ϵ zurückbleibt. Alle diese drei Dinitrophenole geben mit concentrirter Salpetersäure längere Zeit gekocht Styphninsäure. Sie sind alle drei starke Säuren und treiben Kohlensäure mit Leichtigkeit aus ihren Salzen aus.

γ -m-Dinitrophenol krystallisirt aus Wasser und aus Alkohol in hellgelben Nadeln. Schmelzpunkt 104°. Es ist in Wasser und kaltem Alkohol schwer, in heissem und in Aether leicht löslich; mit Wasserdämpfen leicht flüchtig. Liefert in Salpetersäure gelöst, in der Kälte stehen gelassen ausser Styphninsäure noch Tetranitrodioxybenzol und zwei isomere Trinitrophenole¹⁴¹⁾.

Bariumsalz $[C_6H_3(NO_2)_2O]_2Ba + 3H_2O$, zu Warzen gruppirte dünne braune Nadelchen mit schönem Samtglanz. $[C_6H_3(NO_2)_2O]_2Ba + 2H_2O$, hellrothe faserige Krystalle, trocken rothbraun, schwerer löslich als jenes.

Kaliumsalz $C_6H_3(NO_2)_2OK + 2H_2O$, dicke hellrothe Nadeln, die beim Trocknen scharlachroth werden.

γ -Dinitroanisol $C_6H_3(NO_2)_2OCH_3$, dargestellt aus dem Kaliumsalz und Jodmethyl, krystallisirt aus Alkohol in flachen hellgelben Nadeln, die bei 96° schmelzen; siedet unzersetzt oberhalb 360° und ist mit Wasserdämpfen leicht flüchtig. Liefert mit alkoholischem Ammoniak auf 170° erhitzt nur wenig Dinitroanilin^{118) 141)}.

δ -o-Dinitrophenol, unsymmetrisches o-Dinitrophenol ($OH:NO_2:NO_2 = 1:3:4$); Darstellung siehe oben! krystallisirt aus Wasser in farblosen langen seideglänzenden Nadeln, die nach kurzer Zeit zu einem sandigen Pulver zerfallen. Es hat grosse Neigung, unter Wasser flüssig zu bleiben und schmilzt unter Wasser schon bei 50° bis 60°; trocken bei 134°. Die Schmelzröhrchen zeigen dabei einen grünen Anflug, bei dem γ -Dinitrophenol einen rothen. Mit Wasserdämpfen ist es nicht flüchtig. Liefert mit concentrirter Salpetersäure in der Kälte stehen gelassen nur β -Trinitrophenol^{118) 141)}.

Bariumsalz $[C_6H_3(NO_2)_2O]_2Ba + 3H_2O$, rothbraune Prismen, in Wasser sehr leicht löslich.

Kaliumsalz $C_6H_3(NO_2)_2OK$, aus Wasser rothe Nadeln, sehr leicht löslich.

δ -o-Dinitroanisol $C_6H_3(NO_2)_2OCH_3$ wird aus dem Kaliumsalz mit Jodmethyl dargestellt, krystallisirt in feinen goldgelben Nadeln vom Schmelzpunkt 70°. Mit Wasserdämpfen weniger leicht flüchtig als die γ -Verbindung. Geht beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak auf 190° glatt in ein Nitroanisidin (Schmelzpunkt 129°) über, welches bei der Behandlung mit Aethylnitrit p-Nitroanisol liefert¹¹⁸⁾.

ϵ -o-Dinitrophenol, benachbartes, ($OH:NO_2:NO_2 = 1:2:3$); Darstellung siehe oben! fällt aus Alkohol in dicken gelben Krystallen, aus Wasser in gelben schwerlöslichen Nadelchen. Schmelzpunkt 144°. Die Schmelzröhrchen zeigen einen rothen Anfang wie bei γ . Mit concentrirter Salpetersäure in der Kälte stehen gelassen liefert es nur γ -Trinitrophenol.

Bariumsalz $[C_6H_3(NO_2)_2O]_2Ba$, prachtvolle braune sammtglänzende Nadeln, in Alkohol und Wasser schwerer löslich als die Bariumsalze von γ und δ ¹¹⁸⁾.

Kaliumsalz $C_6H_3(NO_2)_2OK + 2H_2O$, aus Wasser, gelbe Nadeln, die beim Trocknen dunkelroth werden; in Alkohol schwerer löslich als die Kalisalze von γ und δ .

ϵ -Dinitroanisol $C_6H_3(NO_2)_2OCH_3$ krystallisirt aus Alkohol in farblosen dicken Tafeln. Schmelzpunkt 118°. Liefert, mit alkoholischem Ammoniak auf 190° erhitzt, ein bei 76° schmelzendes Nitroanisidin, welches durch Aethylnitrit in m-Nitroanisol verwandelt wird¹¹⁸⁾.

Trinitrophenole und deren Aether.

1) Gewöhnliches symmetrisches Trinitrophenol $C_6H_2(NO_2)_3.OH$, ($OH:NO_2:NO_2:NO_2 = 1:2:4:6$).

Pikrinsäure (Chrysolepinsäure). Die Pikrinsäure ist der älteste künstliche organische Farbstoff. Schon 1771 beobachtete Woulfe, dass bei der Ein-

wirkung von Salpetersäure auf Indigo ein Körper gebildet wird, welcher Seide gelb färbt. Haussmann erhielt den Körper 1788 auf demselben Wege und erkannte den bitteren Geschmack desselben und seine sauren Eigenschaften. Weiter stellte 1799 Pikrinsäure durch die Einwirkung von concentrirter Salpetersäure auf Seide im krystallisirten Zustande her und nannte sie damals „jaune amer“, ein Name, der sich lange Zeit erhielt. Fourcroy und Vauquelin studirten die Eigenschaften des Welter'schen Bitters näher, lehrten die beste Methode, es aus Indigo darzustellen und unterschieden es namentlich auch von der Oxalsäure, mit der es Haussmann noch confundirt hatte. Bartholdi stellte das Welter'sche Bitter aus Weidenextract mit Hülfe von Salpetersäure dar. Chevreul untersuchte 1809 dann wieder die aus dem Indigo dargestellte Substanz auf ihr Verhalten in der Wärme und stellte eine Anzahl von Salzen dar. Liebig nannte die Substanz Kohlenstickstoffsäure, *acide carbazotique*, analysirte sie und beschrieb ihre Salze (1827). Dumas gab ihr den Namen Pikrinsäure, *acide picrique*, stellte von Neuem ihre Zusammensetzung fest und analysirte auch ihre Salze. In der Folge wurde sie noch von Wöhler, Marchand, Schunck (Chrysolepinsäure), Robiquet, Stenhouse, Delalande, Piria, E. Kopp, Rieckher u. A. untersucht. Laurent stellte sie (1841) durch Nitriren von Phenol dar und erkannte sie als Trinitrophenol.

Die Pikrinsäure findet gegenwärtig ausgedehnte Verwendung in der Farbenindustrie, besonders zum Gelbfärben und in Verbindung mit anderen, namentlich

Pikrinsäure und ihre Isomeren: 1) G. Schultz, *Chemie des Steinkohlentheers* S. 451. — 2) Beilstein, *Handbuch* S. 1018. — 3) Haussmann, *J. Phys.* 1788, März. — 4) Fourcroy u. Vauquelin, *Ann. ch. phys.* [1] 55, p. 303. — 5) Chevreul, *Ebend.* 72, p. 113. — 6) Liebig, Schweigger's *Ann.* 49, S. 373; 51, S. 374; *Pogg. Ann.* 13, S. 191; 14, S. 466; *Ann. ch. phys.* [2] 35, p. 72; 37, p. 286; *Ann. Chem.* 9, S. 82. — 7) Dumas, *Ann. ch. phys.* [2] 53, p. 178; [3] 2, p. 228; *Ann. Chem.* 9, S. 80; 39, S. 350. — 8) Wöhler, *Pogg. Ann.* 13, S. 488. — 9) Moretti, Schweigg. *Ann.* 51, S. 69. — 10) Robiquet, *J. pharm.* 13, p. 44; 14, p. 179. — 11) Marchand, *J. pr. Chem.* 23, S. 363; 26, S. 397; 32, S. 35; 44, S. 91. — 12) Mulder, *Ebend.* 48, S. 1. — 13) Schunck, *Ann. Chem.* 39, S. 7; 65, S. 234. — 14) Welter, *Ann. ch. phys.* [1] 29, p. 301. — 15) Stenhouse, *Ann. Chem.* 57, S. 84; 66, S. 243. — 16) Lea, *JB.* 1858, S. 415. — 17) Wittstein, *Ebend.* 1875, S. 427. — 18) Kopp, *Ann. ch. phys.* [3] 13, p. 233. — 19) Bartholdi, *Ann. ch. phys.* [2] 22, p. 187. — 20) Böttger u. Will, *Gmel. Handb.* 5, S. 679. — 21) Piria, *Ann. Chem.* 56, S. 63. — 22) Delalande, *Ebend.* 45, S. 337. — 23) Laurent, *Ebend.* 43, S. 219; *Ann. ch. phys.* [3] 3, p. 221. — 24) Hepp, *Ber.* 13, S. 2346. — 25) Engelhardt u. Latschinow, *Ebend.* 3, S. 424. — 26) Bersch, *Anilinfarbstoffe*, S. 243. — 27) Schmidt u. Glutz, *Ber.* 2, S. 52. — 28) J. Marcell, *Industrieblätter* 1878; *Wagner's Jahresber.* 1878, S. 1077. — 29) Körner, *JB.* 1867, S. 618. — 30) Rüdorff, *Ber.* 12, S. 251. — 31) Schröder, *Ebend.* 12, S. 563. — 32) Marchand, *JB.* 1847/1848, S. 539. — 33) Post u. Hühner, *Ber.* 5, S. 408. — 34) Husemann, *Toxicologie*, S. 726 u. *Suppl.* S. 120. — 35) Berthelot, *Compt. rend.* 73, p. 675; *Tscheltzow*, *Ber.* 18, Ref. S. 521. — 36) Marchand, *Ann. Chem.* 48, S. 336; 52, S. 345. — 37) Müller, *Zeitschr. Chem.* 1865, S. 189. — 38) Post u. Mehrrens, *Ber.* 8, S. 1552. — 39) Frisch, *JB.* 1867, S. 622. — 40) Schabus, *Ebend.* 1850, S. 392. — 41) Rath, *Ebend.* 1860, S. 411. — 42) Schultz, *Steinkohlentheer*, S. 454. — 43) Sarrau u. Vielle, *Compt. rend.* 93, p. 61. — 44) Brugère, *Ebend.* 69, p. 718. — 45) Sprengel, *Dingl. pol. J.* 212, S. 323; *Wagner's Jahresber.* 1875, S. 434. — 46) Nobel, *Engl. P. Nr.* 226, v. 20. Jan. 1879. — 47) Dessignolle u. Casthelaz, Schultz, *Steinkohlentheer*, S. 456. — 48) Brugère, *Zeitschr. Chem.* 1869, S. 687. — 49) E. Jacobsen, *Wagner's Jahresber.* 1878, S. 508. — 50) Fritzsche, *Compt. rend.* 54, p. 910; *Ann. Chem.* 109, S. 247. — 51) Berthelot, *Bull. soc. chim.* 1867, 7, p. 30. — 52) Wichelhaus, *Ber.* 2, S. 305. — 53) Weiler, *Ebend.* 7, S. 1186. — 54) Schmidt, *Ebend.* 6, S. 495. — 55) Gräbe, *Ebend.* 3, S. 743. — 56) Grabowski, *Ebend.* 7, S. 1807. — 57) Miquel, *Ebend.* 9, S. 1035. — 58) Marchetti, *Ebend.* 16, S. 796. — 59) Cahours, *Ann. Chem.* 69, S. 238. — 60) Friedländer, *JB.* 1879, S. 514. — 61) Salkowski, *Ann. Chem.* 174, S. 259. — 62) Stenhouse u. Müller, *Ebend.* 141, S. 80. — 63) Austen, *Ber.* 8, S. 666. — 64) Willgerodt, *Ebend.* 12, S. 1277. — 65) Willgerodt, *Ebend.* 17, S. 1764. — 66) Andrews, *Ebend.* 13, S. 244. — 67) Kumpf, *Ebend.* 17, S. 1075. — 68) Tommasi u. David, *Ann. Chem.* 169, S. 167; *Ber.* 6, S. 1134. — 69) Schiff, *Ber.* 6, S. 1204. — 70) Hlasiwetz, *Ann. Chem.* 110, S. 289. — 71) Baeyer, *JB.* 1859, S. 458. — 72) Henriques, *Ber.* 16, S. 235; *Ann. Chem.* 215, S. 321. — 73) Bantlin, *Ber.* 10, S. 524. — 74) Willgerodt, *Ebend.* 17, Ref. S. 353. — 75) Bantlin, *Ebend.* 8, S. 21. — 76) Rieckher, *Arch. Pharm.* 44, S. 149. — 77) Kuhlmann, *JB.* 1864, S. 254.

blauen Farbstoffen, zum Grünfärben. In Verbindung mit Alkalien wird sie zur Herstellung von Pulversurrogaten (Pikratpulver) für Schiess- und Sprengzwecke verwendet. Das Material zur Herstellung im Grossen ist das Phenol.

Pikrinsäure entsteht durch Behandlung einer grösseren Anzahl von Substanzen mit Salpetersäure: Indigo [Woulfe¹⁾, Haussmann²⁾, Fourcroy und Vauquelin³⁾, Chevreul⁴⁾, Liebig⁵⁾, Dumas⁷⁾, Wöhler⁸⁾, Moretti⁹⁾]; Aloe [Robiquet¹⁰⁾, Marchand¹¹⁾, Mulder¹²⁾, Schunck¹³⁾]; Seide [Welter¹⁴⁾, Liebig⁶⁾]; Xanthorrhöharz [Stenhouse¹⁵⁾, Lea¹⁶⁾, Wittstein¹⁷⁾]; Benzoëharz (E. Kopp¹⁸⁾; Weidenrindenextract [Bartholdi¹⁹⁾, Böttger und Will²⁰⁾]; Salicin und Salicylderivate [Piria²¹⁾, Delalande²²⁾, Marchand¹¹⁾]; Phenol (Laurent²³⁾, o- und p-Nitrophenol und zahlreiche andere Phenolderivate, die hier nicht einzeln aufgeführt werden können. Hepp²⁴⁾ stellte Pikrinsäure durch Erwärmen von Trinitrobenzol mit Ferricyankalium und Soda dar. Engelhardt u. Latschinow²⁵⁾ aus Chlortrinitrobenzol durch die Einwirkung des Wassers. Die Bildung von Pikrinsäureäthern aus Trinitrobenzol s. unten!

Zur Darstellung der Pikrinsäure bringt man in einen auf Sägespänen stehenden, mit dreifach durchbohrtem, paraffingetränktem Kork versehenen Glasballon etwa 400 Thle. chlorfreier Salpetersäure vom spec. Gew. 1,29 oder 1,3 und lässt allmählig 100 Thle. mit etwas Wasser verflüssigter Carbonsäure zufließen. Ausbeute 90 bis 110 Proc. des angewendeten Phenols¹⁾ 26).

Der jetzt in den Fabriken befolgte Arbeitsmodus läuft darauf hinaus, zunächst Phenolsulfosäure zu erzeugen und diese mit Salpetersäure zu nitriren. Zur Erzeugung der Sulfosäure erhitzt man gleiche Theile krystallisirtes Phenol und concentrirte Schwefelsäure von 1,843 spec. Gew. auf etwa 100° so lange, bis eine mit Wasser verdünnte Probe kein Phenol mehr abscheidet. Nun wird entweder die mit der doppelten Menge Wasser verdünnte Sulfosäure allmählig in concentrirte Salpetersäure (1 Mol. Phenol auf 4 bis 5 Mol. Salpetersäure), die sich in Ballons von Steingut befindet, eingetragen; oder es wird die Salpetersäure zu der unverdünnten Sulfosäure hinzugefügt, welche sich in diesem Falle in mit Blei ausgeschlagenen Bütten oder gusseisernen Töpfen mit Rührwerk befindet, ähnlich denen, wie sie bei der Darstellung von Nitrobenzol verwendet werden. Die nach dem Erkalten ausgeschiedenen Krystalle werden auf einer Centrifuge von der anhängenden Flüssigkeit befreit, mehrmals mit Wasser gewaschen, abgepresst und dann aus schwach saurem Wasser umkrystallisirt. Häufig auch bewirkt man die Reinigung der Säure durch Umkrystallisiren des Natriumsalzes, indem man die Säure in einer zur vollständigen Salzbildung unzureichenden Menge heisser Natronlauge löst, heiss von öligen Substanzen abfiltrirt, zum Filtrat Natronlauge im Ueberschuss fügt und das nach dem Erkalten ausgeschiedene und mit Wasser gewaschene pikrinsäure Natron in heisser wässriger Lösung durch Schwefelsäure zerlegt^{1) 27) 28)}.

Die Pikrinsäure krystallisirt aus Wasser oder Alkohol in blassgelben Blättchen oder Prismen, aus Aether in rhombischen Säulen, die bei 122,5° schmelzen, bei vorsichtigem Erhitzen unzersetzt sublimiren, bei raschem Erhitzen aber verpuffen²⁹⁾. Die Krystalle haben bei mittlerer Temperatur das spec. Gew. 1,813³⁰⁾ oder auf Wasser von 4° bezogen 1,763³¹⁾. Die Säure löst sich³²⁾

bei 5° in 160 Thln. Wasser	bei 22° in 77 Thln. Wasser
15° 86	26° 73
20° 81	79° 26

Die Lösung ist viel tiefer gelb gefärbt als die krystallisirte Säure und färbt die Haut und thierische Gewebe intensiv gelb. Ein Liter Wasser wird von einem Milligramm Pikrinsäure noch deutlich, wenn auch schwach gelb gefärbt. Die wässrige Lösung der Pikrinsäure hat einen äusserst bitteren Geschmack. Die Pikrinsäure löst sich leicht in Alkohol und Aether und in etwa 10 Thln. Benzol von gewöhnlicher Temperatur. Sie löst sich ferner in concentrirter Schwefelsäure, fällt aber auf Zusatz von Wasser zum grössten Theil wieder aus. Die Lösung in concentrirter Schwefelsäure ist farblos. In concentrirter Salpetersäure löst sie sich in reichlicher Menge: Chlor, Chlorkalk, Chlorjod, Salzsäure und chloresäures Kali verwandeln sie in Chlorpikrin und Chloranil; Bromwasser in Brompikrin und Bromanil; Chlorphosphor in Trinitrochlorbenzol oder Pikrylchlorid. Behandelt man Pikrylchlorid in alkoholischer Lösung mit Kaliumsulfoxid, so entstehen Thio-pikrinsäure resp. Pikrylsulfoxid⁷⁴⁾. Heisse ätzende Alkalien und Barytwasser zersetzen sie in der Wärme unter Abscheidung von Ammoniak und von Blausäure³³⁾. Mit Cyankalium erwärmt liefert sie Isopurpursäure (s. unten). Durch schwache Reductionsmittel, wie Eisenoxysulfate und Schwefelammonium, wird sie zu Pikraminsäure oder Dinitroamidophenol reducirt; durch Schwefelammonium in

grossen Ueberschuss auch bis zu Diamidonitrophenol; durch Zinnchlorür oder Jodwasserstoff zu Triamidophenol.

Die Pikrinsäure vereinigt sich mit Kohlenwasserstoffen und Phenolen zu krystallisierten Verbindungen; mit Metalloxyden zu krystallisierten Salzen, welche letzteren alle die Eigenschaft besitzen, beim Erhitzen oder durch Stoss oder Schlag zu explodieren.

Die Pikrinsäure ist ein sehr empfindliches Reagens für Alkaloide, Pyridin- und Chinolinbasen, welche zum Theil aus selbst stark sauren Lösungen vollständig durch sie gefällt werden. Sie findet daher auch Verwendung zur Reindarstellung derartiger organischer Basen.

Die Pikrinsäure ist eine starke Säure und bildet gut charakterisirte, meistens schwer lösliche Salze. Die Neutralisationswärme der Pikrinsäure bestimmte Berthelot³⁵⁾ zu 13400 bis 13800 Calorien. Beim Neutralisiren der Pikrinsäure wird also ziemlich ebenso viel Wärme frei wie beim Neutralisiren von Salpetersäure oder von Salzsäure (13690 Calorien nach Berthelot).

Die Pikrinsäure gehört nicht zu den starken Giften. Kräftige Erwachsene vertragen sie in täglichen Dosen von 1 g selbst längere Zeit sehr gut. Vor gewaltigen Vergiftungen wird ihr intensiv bitterer Geschmack schützen. Die Vergiftung äussert sich unter Anderem durch eine nach einigen Tagen auftretende Gelbfärbung der Haut und namentlich der Augen. Die übrigen Erscheinungen sind complexer Natur und noch nicht genügend erforscht³⁴⁾.

Nachweis von Pikrinsäure: Liegt eine Flüssigkeit zur Untersuchung vor, so extrahirt man entweder die angesäuerte Flüssigkeit sofort mit Aether oder man dampft zunächst bei neutraler Reaction auf dem Wasserbade ein und extrahirt den Abdampfdruckstand mit warmem angesäuertem Alkohol. Mit letzteren werden auch feste oder halb feste Untersuchungsobjecte zunächst extrahirt. Der nach dem Verdunsten des Alkohols bleibende Rückstand wird in Wasser aufgenommen und mit Aether extrahirt. Nach dem Verdunsten des Aethers wird die Pikrinsäure selten schon so rein zurückbleiben oder in so grosser Menge, dass man sie durch Bestimmung der Krystallform und des Schmelzpunktes identificiren kann. Man löst daher den Rückstand in Wasser, filtrirt, wenn nöthig, oder reinigt durch Zusatz von Thierkohle und prüft einen Theil der Lösung auf seinen Geschmack, seine Farbe und seine Fähigkeit zu färben. Zu letzterem Zwecke hängt man je einen Faden Baumwolle und Wolle oder Seide hinein. Enthält die Lösung Pikrinsäure, so wird nach 24 Stunden oder einigen Tagen der Wolle- oder Seidenfaden gelb gefärbt sein, der Baumwollfaden nicht. Einen anderen Theil der wässrigen Lösung erwärmt man mit etwas Cyankaliumlösung. Pikrinsäure wird durch Uebergang in Isopurpursäure roth gefärbt. Auch das in gelben glänzenden Nadeln krystallisirende, erst in 300 bis 400 Thln. kalten Wassers lösliche Kaliumsalz und das durch ammoniakalische Kupfersulfatlösung gefällte krystallinische grünliche Kupferammonsalz können zum Nachweis benutzt werden.

Prüfung der Pikrinsäure auf ihre Reinheit⁴²⁾.

Die Pikrinsäure des Handels enthält häufig Beimengungen, welche ihr entweder von der Darstellung her anhaften oder in betrügerischer Absicht zugesetzt worden sind.

1) Harzartige Körper: Man löst 1 Thl. Pikrinsäure in 60 Thln. kochenden Wassers, fügt eine Spur Schwefelsäure hinzu und filtrirt. Harzige Substanzen bleiben auf dem Filter.

2) Oxalsäure: Die meist von der Darstellung herrührenden farblosen Oxalsäureprismen lassen sich unter dem Mikroskop von den gelben rhombischen Blättchen unterscheiden. Auch lässt sich durch Behandlung der Säure mit Kalkwasser der schwer lösliche oxalsaure Kalk leicht von dem leichter löslichen pikrinsauren Kalk trennen.

3) Salpeter und Glaubersalz bleiben beim Auskochen der Säure mit absolutem Alkohol als farblose Salze übrig.

4) Zucker kann in der Art bestimmt werden, dass man die Säure genau mit kohlensaurem Kali neutralisirt, das Filtrat vorsichtig auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft und den Rückstand wiederholt mit starkem Alkohol auszieht. Das alkoholische Filtrat wird nach dem Eindampfen mittelst der Trommer'schen oder einer anderen Methode auf Zucker geprüft.

Anwendung der Pikrinsäure⁴²⁾.

1) Als Färbemittel: In der Färberei wird die Pikrinsäure entweder direct oder in Gemeinschaft mit anderen Farbstoffen verwendet. Ein Theil wird auch zur Darstellung von Isopurpursäure (Grénat soluble, Granatbraun, s. unten) ver-

arbeitet, welche in neuerer Zeit als Ersatzmittel der Orseille in die Färberei eingeführt wurde. Nur die thierische Faser (Seide, Wolle, Leder) wird direct durch Pikrinsäure dauernd und echt gefärbt, während die Pflanzenfaser (Baumwolle, Leinen) einer Beize bedarf. Das Färbevermögen der Pikrinsäure ist so bedeutend, dass 6,84 g krystallisirter Säure 1 kg Seide strohgelb, 3,73 g krystallisirter Säure 1 kg Seide citronengelb färben. Die Farben sind gegen Licht, Luft und Alkalien fast vollkommen beständig, ihre Haltbarkeit wird jedoch durch vorheriges Ansieden der Seide mit Alaun und Weinstein erhöht. Auch die mit Albumin oder Casein imprägnirte Seide lässt sich durch Pikrinsäure sehr schön und haltbar färben. Gewöhnlich wird die ausgekochte und genetzte Seide in dem mit etwas Schwefelsäure versetzten Pikrinsäurebade bei 40° ausgefärbt, chevillirt und kalt und im Schatten getrocknet. Auf Wolle, welche zuvor mit Alaun imprägnirt ist, lässt sich ein schönes und echtes Gelb hervorbringen, wenn man sie zuerst in ein auf 45° erwärmtes Bad von Kaliumdichromat, dann in eine kochende concentrirte Lösung von Pikrinsäure bringt.

Mischfarben werden entweder durch Ueberfärben schon gefärbter Zeuge hervorgebracht, oder durch Färben in einem Bade, welches gleichzeitig Pikrinsäure und einen anderen Farbstoff enthält. Mit Fuchsin wird so ein Orange (Nacarat), mit Indigocarmin ein Grün erhalten. Beim Ueberfärben wird der vorher gut genässte Stoff mit etwas Essigsäure oder Salzsäure enthaltendem Wasser gewaschen, ausgerungen, durch das kochend heisse Pikrinsäurebad gezogen, kurze Zeit der Luft ausgesetzt und tüchtig gewaschen.

Die Pikrinsäure fällt Leim aus seinen wässerigen Lösungen in klebrigen gelben fadenziehenden Massen und besitzt die Eigenschaft, enthaarte thierische Haut in Leder zu verwandeln und gleichzeitig gelb zu färben.

Zum Rothfärben von Holz, Leder, Knochen, Horn, Seide, Wolle und mit Gelatine versetzt als Tinte empfiehlt Puscher 4 g Pikrinsäure in 250 g kochendem Wasser zu lösen, mit 8,3 g Ammoniak zu versetzen, dann 2 g Fuchsin in 50 g Alkohöl zu lösen, mit 375 g Wasser zu verdünnen, mit 58 g Ammoniak zu versetzen und schliesslich beide Flüssigkeiten zu mischen. Zum Färben genügt ein- bis zweimaliger Anstrich. Elfenbein und Knochen werden vorher in ein schwaches Salpetersäure- oder Salzsäurebad gebracht. Runde Gegenstände werden einige Zeit in die Beize gelegt; Holz kann vorher mit Kleister überzogen werden.

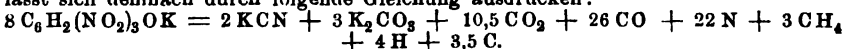
2) Für Schiess- und Sprengzwecke und zu bengalischem Licht. Beim Erhitzen oder durch Stoss oder Schlag explodiren alle pikrinsauren Salze, nicht die Pikrinsäure, aufs Heftigste.

Ueber die Explosionsgase des Kaliumpikrats haben Sarrau und Vieille⁴³⁾ Untersuchungen angestellt, indem sie in demselben geschlossenen luftleeren Raume verschiedenen grosse Mengen explodiren liessen, um auf diese Weise die mittlere Dichte der Explosionsgase zu variiren. Die Resultate sind in folgender Tabelle wiedergegeben, auf 0° und normalen Druck reducirt:

	Mittlere Dichte der Gase		
	0,023	0,3	0,5
Blausäure und blausaures Ammon	1,98 Proc.	0,32 Proc.	0,31 Proc.
Kohlensäure	10,56 "	13,37 "	20,48 "
Kohlenoxyd	62,10 "	59,42 "	50,88 "
Sumpfgas	0,17 "	2,38 "	5,39 "
Wasserstoff	10,31 "	6,77 "	2,68 "
Stickstoff	16,88 "	17,74 "	18,26 "
Gasvolum pro Kilogramm Pikrat	574,1 l	557,9 l	—
Procente Cyankalium im festen Rückstand	29,8	34,7	24,3

Der feste Rückstand enthielt ausserdem Kaliumcarbonat und ganz wenig Kohle.

Die Umsetzung bei der Explosion des Kaliumpikrats für die Gasdichte = 0,5 lässt sich demnach durch folgende Gleichung ausdrücken:



Brugère's⁴⁴⁾ Pikratpulver besteht aus 54 Thln. pikrinsaurem Ammon und 46 Thln. Kalisalpeter. Hiervon liefert 1 kg 480 Liter Gas. 2,6 g leisteten in

einem Chassepotgewehr dasselbe, wie die vorschriftsmässigen 5,5 g Schiesspulver. Abel empfahl dieses Pulver als Sprengladung für Bomben. Eine von Sprengel⁴⁵⁾ entdeckte Classe von Sprengstoffen, welche alle übrigen an Wirkung übertreffen soll, besteht in der Lösung von Pikrinsäure und anderen Nitrokörpern, wie Nitrobenzol, Dinitrobenzol, Nitronaphtalin, in starker Salpetersäure. Das Gemisch wird, entweder in flüssigem Zustande oder von Sand oder dergleichen aufgesogen, durch einen Zünder zum Explodiren gebracht.

Nobel⁴⁶⁾ hat explosive Gemische von verschiedener Energie hergestellt, um die Wirkung des Schiesspulvers zu verlangsamen oder zu beschleunigen. Die letztere Wirkung wird durch einen Zusatz von Pikrat erreicht. Geeignete Mischungen dieser Art sind:

1) Für Schiesszwecke:

a) weniger brisantes Pulver, 80 Thle. Kaliumnitrat, 6 oder weniger Theile Schwefel, 14 Thle. Holzkohle;

b) brisanteres Pulver, α) gewöhnliches Schiesspulver, β) comprimirte Schiessbaumwolle, γ) gleiche Theile Kaliumnitrat und Ammoniumpikrat mit $\frac{1}{10}$ Proc. Gummi.

2) Für Sprengzwecke:

a) weniger brisantes Pulver: gewöhnliches Sprengpulver oder solches, in welchem Kaliumnitrat durch Natriumnitrat ersetzt ist;

b) brisanteres Pulver: α) gleiche Theile Bleipikrat oder Kalumpikrat und Kaliumnitrat unter Zusatz von $\frac{1}{10}$ Proc. Gummi, um das Körnen zu erleichtern, β) Sprenggelatine, γ) comprimirte Schiessbaumwolle in Körnern oder Scheiben.

Pikrinsaures Ammoniak liefert nach Dessignolle und Casthelaz⁴⁷⁾ mit gewissen Metalloxyden farbige Flammen und zwar:

50 Thle. Ammoniumpikrat und 50 Thle. Ferropikrat eine gelbe Flamme,

48 " " " 52 " Bariumnitrat eine grüne Flamme,

54 " " " 46 " Strontiumnitrat eine rothe Flamme.

Für grünes bengalisches Feuer eignet sich nach Brugère⁴⁸⁾ eine Mischung von 25 Thln. Ammoniumpikrat, 67 Thln. Bariumnitrat und 8 Thln. Schwefel. E. Jacobsen⁴⁹⁾ empfahl die Pikrate der alkalischen Erden zur Verwendung beim Messen von Distanzen während der Nachtzeit bei Manövern und im Kriege. Die Zeitdifferenz zwischen dem Aufleuchten und dem Hörbarwerden der Detonation dient zum Messen der Distanz. Zur Entzündung werden die Pikrate über freiem Feuer erhitzt, bis die Explosion eintritt, oder sie werden mit Hülfe des Bickford'schen Zünders zur Explosion gebracht.

Salze der Pikrinsäure.

Aluminiumsalz $[C_6H_2(NO_2)_3O]_4Al_2O + 16H_2O$, sternförmig gruppirte Krystalle⁵⁷⁾.

Ammoniumsalz $C_6H_2(NO_2)_3ONH_4$, hellgelbe Blätter oder sechsseitige Säulen des rhombischen Systems, leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol⁷⁾ 58).

Bariumsalz $[C_6H_2(NO_2)_3O]_2Ba + 5H_2O$, tiefgelbe schiefe Prismen, löslich in 176,5 Thln. Wasser von 60° 56) 58).

Bleisalze $[C_6H_2(NO_2)_3O]_2Pb + H_2O$, braune Nadeln¹⁸⁾, löslich in 170 Thln. Wasser von 60° 58).

$[C_6H_2(NO_2)_3O]_2Pb \cdot 4PbO$, fällt in mikroskopischen rectangulären Prismen beim Vermischen einer heissen verdünnten Bleiacetatlösung mit stark ammoniakalischer Pikrinsäurelösung (Laurent²³⁾ 56).

$[C_6H_2(NO_2)_3O]_2Pb \cdot 2PbO + 3H_2O$, fällt in Form glänzender, fettig anzufühlender Blättchen bei vorsichtigem Zusatz von Ammoniak zu einer schwach sauren Lösung von pikrinsaurem Ammon und Bleiacetat⁵⁶⁾.

$[C_6H_2(NO_2)_3O]_2Pb \cdot PbO + 2H_2O$, kleine gelbe rhomboëdrische Tafeln, fällt beim Aufkochen einer Lösung von pikrinsaurem Ammon und Bleiacetat (Laurent).

$[C_6H_2(NO_2)_3O]_2Pb \cdot Pb(C_2H_3O_2)_2 + 4H_2O$, gelbe glänzende rhomboëdrische Tafeln; scheidet sich beim Abkühlen einer heissen Mischung von Bleiacetat und Kalumpikrat aus⁵⁶⁾ 76).

Cadmiumsalz $[C_6H_2(NO_2)_3O]_2Cd + 7H_2O$, gelbe rhombische Nadelchen¹⁶⁾ 57).

Calciumsalz $[C_6H_2(NO_2)_3O]_2Ca + 5H_2O$, Prismen, leicht löslich in Wasser⁵⁸⁾.

Eisenoxydulsalz $[C_6H_2(NO_2)_3O]_2Fe + 5H_2O$, grünlichgelbe dicke Prismen¹⁶⁾ 57).

Eisenoxydsalz $[C_6H_2(NO_2)_3O]_4Fe_2O + 16H_2O$, röthlich gelbe kleine Prismen oder gelbe Nadeln¹⁶⁾ 57).

Kaliumsalz $C_6H_2(NO_2)_3OK$, gelbe glänzende Nadeln oder Prismen des rhombischen Systems, löslich in 340,5 Thln. Wasser von 60°, in 228 Thln. Wasser

von 150°, in 14 Thln. siedendem Wasser, in 1138 Thln. 90 proc. Alkohol bei 0°, in 735 Thln. bei 20°³⁸⁾ 39) 40).

Kobaltsalz $[C_6H_2(NO_2)_3O]_2Co + 5H_2O$, durch Kochen von kohlen- saurem Kobaltoxyd mit Pikrinsäure und Umkrystallisiren aus kochendem Weingeist dargestellt, krystallisirt aus Wasser in braunen Nadeln³⁶⁾.

Kupfersalz $[C_6H_2(NO_2)_3O]_2Cu + 5H_2O$, grüne glänzende Nadelchen, wie das Kobaltsalz dargestellt³⁶⁾.

Magnesiumsalz $[C_6H_2(NO_2)_3O]_2Mg + 5H_2O$, lange platte Nadeln, ziemlich löslich in Wasser.

Mangansalz $[C_6H_2(NO_2)_3O]_2Mn + 8H_2O$, schöne grosse Krystalle des rhombischen Systems, verliert an der Luft 3 Mol. Wasser¹⁶⁾ 36).

Natriumsalz $C_6H_2(NO_2)_3ONa$, feine gelbe Nadeln, löslich in 10 bis 14 Thln. Wasser von 15° (Liebig).

Nickelsalz $[C_6H_2(NO_2)_3O]_2Ni + 8H_2O$, zolllange grüne Krystalle, wie das Kobaltsalz dargestellt, leicht löslich in Alkohol, verliert an der Luft 3 Mol. Wasser³⁶⁾.

Silbersalz $C_6H_2(NO_2)_3OAg + \frac{1}{2}H_2O$ ³⁶⁾ + 1 H₂O³⁸⁾, feine glänzende Nadelchen; löslich in 170 Thln. Wasser von 6°³⁸⁾.

Strontiumsalz $[C_6H_2(NO_2)_3O]_2Sr + 5H_2O$, trikline⁴¹⁾ Krystalle, ziemlich löslich in Wasser, wenig in Alkohol³⁶⁾.

Thalliumsalz $C_6H_2(NO_2)_3OTl$, löslich in Wasser, fast unlöslich in Alkohol; krystallisirt wie das Kaliumsalz⁷⁷⁾.

Zinksalz $[C_6H_2(NO_2)_3O]_2Zn + 8H_2O$ verliert, wie das Mangansalz und das Nickelsalz, 3 Mol. Wasser an der Luft oder im Vacuum³⁶⁾.

Doppelsalze wurden von Müller³⁷⁾ in gelben blumenkohlartigen Krystallaggregaten dargestellt: $3C_6H_2(NO_2)_3ONa \cdot [C_6H_2(NO_2)_3O]_2Mg + 9H_2O$; $6C_6H_2(NO_2)_3ONa \cdot [C_6H_2(NO_2)_3O]_2Zn + 12H_2O$; $6C_6H_2(NO_2)_3ONa \cdot [C_6H_2(NO_2)_3O]_2Cd + 12H_2O$; $6C_6H_2(NO_2)_3ONa \cdot [C_6H_2(NO_2)_3O]_2Co + 12H_2O$; $6C_6H_2(NO_2)_3ONa \cdot [C_6H_2(NO_2)_3O]_2Ni + 12H_2O$; $6C_6H_2(NO_2)_3ONa \cdot [C_6H_2(NO_2)_3O]_2Fe + 12H_2O$.

Lea¹⁸⁾ hat eine Reihe von Verbindungen der Pikrate mit Ammoniak untersucht: $[C_6H_2(NO_2)_3O]_2Zn + 3NH_3$; $[C_6H_2(NO_2)_3O]_2Cd + 3NH_3$; $[C_6H_2(NO_2)_3O]_2Co + 4NH_3$; $[C_6H_2(NO_2)_3O]_2Cu + 4NH_3$; $[C_6H_2(NO_2)_3O]_2Ag + 2NH_3$. Meist gelbliche Niederschläge.

Die Verbindungen der Pikrinsäure mit organischen Basen und Harnstoffen werden bei der Besprechung der letzteren aufgeführt.

Verbindungen der Pikrinsäure mit Kohlenwasserstoffen und Phenolen.

Diese Verbindungen werden durch Zusammenmischen gesättigter alkoholischer Lösungen der Componenten in der Kälte oder in der Wärme hergestellt, [Fritzsche⁵⁰⁾, Berthelot^{51)]}

Benzolpikrat $C_6H_6 \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$, kleine gelbe glänzende rhombische Krystalle, Schmelzpunkt 85° bis 90°; in einer Benzolatmosphäre beständig, an der Luft das Benzol abgebend.

Naphtalinpikrat $C_{10}H_8 \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$, schöne goldgelbe Nadeln; Schmelzpunkt 149°; lässt sich an der Luft trocknen; wird von einem grossen Ueberschuss von Alkohol zersetzt.

Bromnaphtalinpikrat $C_{10}H_7Br \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$ bildet sich, wenn Naphtalinpikrat mit einer Schwefelkohlenstofflösung von 1 Aeq. Brom in zugeschmolzener Röhre erhitzt wird. Es erscheint nach dem Umkrystallisiren aus Chloroform in langen glänzenden gelben Nadeln, die bei 133° ohne Zersetzung schmelzen⁵²⁾.

Anthracenpikrat $C_{14}H_{10} \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$, rubinrothe Krystalle, Schmelzpunkt 170°; wird von Wasser, Alkohol und Aether zersetzt.

Isoanthracenpikrat krystallisirt aus Benzol in oft zolllangen rothen Nadeln, wurde aber nicht vollkommen rein erhalten⁵⁴⁾.

Methylanthracenpikrat gleicht dem vorigen⁵³⁾.

Pyrenpikrat $C_{16}H_{10} \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$ krystallisirt aus Alkohol oder Benzol in langen rothen Nadeln; wenig löslich in kaltem Alkohol, leichter in heissem, in Aether, Schwefelkohlenstoff und am leichtesten in Benzol. Heisser 90 proc. Alkohol verändert die Verbindung nicht, dagegen zersetzt sie heisses Wasser⁵⁵⁾.

Chrysenpikrat $C_{18}H_{12} \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$, büschelförmig gruppirte gelbe Nadelchen oder weisse durchsichtige Lamellen⁵⁰⁾ 51).

Retenpikrat $C_{18}H_{18} \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$, orangegelbe Nadeln⁵⁰⁾ 51).

Dinaphtylmethanpikrat $C_{21}H_{16} \cdot 2C_6H_2(NO_2)_3OH$. Das Dinaphtylmethan verbindet sich nicht mit 1, sondern mit 2 Mol. Pikrinsäure. Man erhält diese

Verbindung, wenn man 1 Mol. des Kohlenwasserstoffs und 2 Mol. Pikrinsäure, in möglichst wenig siedendem Chloroform gelöst, zusammenbringt. Nach dem Erkalten setzen sich rothgelbe Prismen ab; Schmelzpunkt 142° bis 143° . Von Alkalien und Ammoniak wird die Verbindung leicht zersetzt ⁶⁰).

Benzyl-naphtylpikrat $C_{11}H_7 \cdot C_6H_5(NO_2)_3OH$, krystallisirt in Nadeln ⁶⁷. α -Naphtolpikrat $\alpha C_{10}H_7(OH) \cdot C_6H_5(NO_2)_3OH$, orangefelbe Nadeln; Schmelzpunkt 189° bis 190° ; leicht löslich in Alkohol und Aether ⁶⁸).

β -Naphtolpikrat $\beta C_{10}H_7(OH) \cdot C_6H_5(NO_2)_3OH$, gelbe Nadeln; Schmelzpunkt 155° ; leicht löslich in Alkohol, Aether und Chloroform. Ammoniak zerlegt beide Pikrate in ihre Componenten ⁶⁹).

Aether der Pikrinsäure.

Pikrinsäuremethyläther oder Trinitroanisol $C_6H_5(NO_2)_3OCH_3$ bildet sich beim Behandeln von Anissäure oder Anisol mit Salpeterschwefelsäure ⁶⁰ und aus pikrinsaurem Silber und Jodmethyl. Gelbe monokline Tafeln vom Schmelzpunkt 64° ⁶⁰); zerfällt beim Kochen mit Kalilauge in Pikrinsäure und Methylalkohol; liefert beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak Trinitroanilin ⁶¹).

Pikrinsäureäthyläther $C_6H_5(NO_2)_3OC_2H_5$ bildet sich aus pikrinsaurem Silber und Jodäthyl ⁶² und beim Versetzen einer absolut alkoholischen Lösung von Trinitrobenzol mit Natrium ⁶³ oder mit festem Aetzkali ⁶⁴). Lange, fast farblose Nadeln; Schmelzpunkt $78,5^{\circ}$ ⁶²), 83° ⁶⁵); giebt mit alkoholischem Ammoniak Trinitroanilin ⁶¹).

Pikrinsäurejodäthyläther $C_6H_5(NO_2)_3OCH_2 \cdot CH_2J$ bildet sich beim Erwärmen von Silberpikrat mit einer Chloroformlösung von Aethylenjodür. Aus Chloroform beim vollständigen Verdunsten desselben, blassgelbe Tafeln oder Prismen; aus heissem Alkohol fast farblose Nadeln; Schmelzpunkt $69,5^{\circ}$; unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol und in Aether ⁶⁶).

Pikrinsäureäthyläther (?) bildet sich neben dem vorigen, bei Anwendung von einem halben Aequivalent Aethylenjodür und Erhitzen im Rohre auf 100° ; Schmelzpunkt 78° ; leichter löslich in Alkohol ⁶⁶).

Pikrinsäurephenyläther $C_6H_5(NO_2)_3OC_6H_5$ bildet sich beim Versetzen einer alkoholischen Lösung von Pikrylchlorid mit einer verdünnt alkoholischen Lösung von Phenolkalium. Weisse Nadeln ⁶⁴).

Pikrinsäure-p-nitrophenyläther $C_6H_5(NO_2)_3OC_6H_4(NO_2)$ wird durch Erhitzen von Pikrylchlorid mit p-Nitrophenolkaliumlösung am Rückflusskühler dargestellt. Dünne wasserhelle Blättchen; Schmelzpunkt 153° ; sehr leicht löslich in Chloroform, Benzol, Eisessig und Aceton, weniger leicht in Alkohol, Aether und Petroleumäther ⁶⁶).

Pikrinsäure-o-nitrophenyläther $C_6H_5(NO_2)_3OC_6H_4(NO_2)$, wie der vorige dargestellt, krystallisirt aus Alkohol in kleinen, fast farblosen Nadeln; Schmelzpunkt 172° bis 173° ⁶⁵).

Pikrinsäurebenzyläther $C_6H_5(NO_2)_3OCH_2 \cdot C_6H_5$ bildet sich beim Zusammenreiben von pikrinsaurem Silber und Benzyljodid. Krystallisirt aus Benzol in gelblichen, zu Büscheln vereinigten Prismen vom Schmelzpunkt 149° . Alkoholisches Ammon zersetzt ihn schon in der Kälte zu Trinitroanilin und Benzylalkohol ⁶⁷).

Pikrinsäure-p-nitrobenzyläther $C_6H_5(NO_2)_3OCH_2 \cdot C_6H_4(NO_2)$ wird durch Erwärmen eines Gemenges von Silberpikrat und Nitrobenzyljodid auf dem Wasserbade dargestellt. Krystallisirt aus verdünnter Benzollösung in Rhomben, aus concentrirter in langen dünnen Nadeln vom Schmelzpunkt 108° ⁶⁷).

Pikrinsäureacetat $C_6H_5(NO_2)_3O(C_2H_5O)$ bildet sich beim Kochen von Pikrinsäure mit Essigsäureanhydrid. Krystallisirt aus absolutem Aether in dunkelgelben Krystallen, die bei 75° bis 76° schmelzen; leicht löslich in warmem Alkohol und Aether. Wird von Wasser langsam, von Alkalilauge rasch in seine Componenten gespalten ⁶⁹ ⁶⁹).

Isopurpursäure.

Isopurpursäure oder Pikrocyaminsäure $C_6H_5N_5O_5 = C_6H_5(NO_2)_2N(CN)_2 \cdot OH$ existirt nicht im freien Zustande. Das Kaliumsalz, nach Hlasiwetz ⁷⁰) $C_6H_5N_5O_5 \cdot K$, nach Baeyer ⁷¹) $C_6H_5N_5O_5 \cdot K$, bildet sich, wenn man eine 60° warme Lösung von 2 Thln. Cyankalium in 4 Thln. Wasser allmählig in eine heisse Lösung von 1 Thl. Pikrinsäure in 9 Thln. Wasser einträgt. Braunrothe, grün glänzende Schuppen oder rhombische Krystalle, wenig löslich in kaltem Wasser und noch weniger in Pottaschelösung. Auch die verdünntesten Lösungen sind roth gefärbt. Das Salz explodirt beim Erhitzen auf 215° und beim Uebergiessen mit Schwefelsäure. Es findet Verwendung als *Farbstoff* (*Grénat soluble* oder Granat-

braun). — Das Ammonsalz $C_6H_4N_5O_6 \cdot NH_4$, aus dem Kalisalz und Chlorammonium dargestellt, bildet dem Murexid ähnliche, braunrothe, grün glänzende Krystalle, die in kaltem Wasser nur wenig löslich sind. — Das Calciumsalz $(C_6H_4N_5O_6)_2Ca + 3H_2O$ bildet grüne glänzende Nadeln. — Das Bleisalz $(C_6H_4N_5O_6)_2Pb$ ist ein braunrother Niederschlag, der bald dunkel violettbraun wird. — Das Silbersalz $(C_6H_4N_5O_6)Ag$ ist ein brauner Niederschlag, in viel siedendem Wasser löslich ⁷⁰⁾.

Isomere der Pikrinsäure, β - und γ -Trinitrophenol.

Die von Bantlin ⁷⁵⁾ beschriebene Iso-Pikrinsäure oder auch β -Trinitrophenol bekannte Verbindung hat sich bei einer späteren Untersuchung ⁷²⁾ als Styphninsäure ausgewiesen. Zwei isomere Pikrinsäuren hat aber Henriques ⁷³⁾ aus Metanitrophenol, resp. den von Bantlin ⁷⁵⁾ aus Metanitrophenol dargestellten Dinitrophenolen (s. oben) dargestellt. Die Nitrirung dieser Dinitrophenole muss unter Vermeidung jeder Erwärmung und mittelst rauchender, durch Durchleiten von Kohlensäure von niedrigeren Oxyden des Stickstoffs befreiter Salpetersäure ausgeführt werden, um die Entstehung von Styphninsäure, die sich immer in hervorragender Menge bildet, so viel als thunlich, einzuschränken. γ -Dinitrophenol wird in die dreifache Menge Salpetersäure eingetragen, 36 bis 48 Stunden stehen gelassen und das Product darauf in Wasser gegossen. ϵ -Dinitrophenol wird unter beständigem Kühlen in solcher Menge in Salpetersäure eingetragen, als es sich darin auflöst. Das Product wird schon nach zwei bis drei Stunden in Wasser gegossen. δ -Dinitrophenol wird am heftigsten von Salpetersäure angegriffen. Nach sehr vorsichtigem Eintragen und sechs- bis siebenstündigem Stehen wird das Product in Wasser gegossen. Die weitere Behandlung ist bei allen drei Darstellungen die gleiche: Die Salpetersäure wird mit Ammoniak neutralisirt und nach schwachem Ansäuern mit Salzsäure werden sämtliche Nitrophenole mit Aether extrahirt. Aus dem nach Abdunsten des Aethers bleibenden Gemisch wird unangegriffenes Dinitrophenol durch Destillation mit Wasserdämpfen entfernt, der Rückstand mit Bariumcarbonat übersättigt und zur Trockne verdampft. Wird nun der trockne Rückstand mit absolutem Alkohol behandelt, so bleibt styphninsaurer Baryt und das Bariumsalz eines Tetranitrodioxybenzols ungelöst; in Lösung gehen β - und γ -pikrinsaurer Baryt. Neben einander bilden sich diese beiden übrigens nur aus γ -Dinitrophenol. Sie werden dann durch fractionirtes Krystallisiren aus Wasser getrennt. Das leichter lösliche β -Salz bildet grosse rothe, wohl ausgebildete Krystalle, das γ -Salz kleine hellgelbe Schüppchen, die sich beim Umkrystallisiren zu grösseren rosettenförmigen Aggregaten vereinigen. Aus δ -Dinitrophenol bildet sich nur β -Trinitrophenol, aus ϵ -Dinitrophenol nur γ -Trinitrophenol.

β -Trinitrophenol ($OH:NO_2:NO_2:NO_2 = 1:3:4:6$) krystallisirt aus Wasser, verdünnten Säuren und verdünntem Alkohol in weissen atlasglänzenden Nadelchen oder Schüppchen. Der Schmelzpunkt liegt bei 96° . Es verpufft leicht beim Erhitzen. Aus übersättigten Lösungen scheidet es sich in gelben Tröpfchen aus, die beim Erkalten krystallinisch erstarren. Es ist äusserst leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol; ziemlich leicht in heissem Wasser, schwer in kaltem Wasser und in verdünnten Säuren. Die Lösungen sind intensiv gelb gefärbt und haben den bitteren Geschmack der Pikrinsäure.

Die Salze explodiren beim Erhitzen, durch Stoss und Schlag.

Kalisalz $C_6H_3(NO_2)_3OK$, durch Neutralisiren der wässerigen Lösung mit Pottasche dargestellt, ist in Wasser schwer, und zwar mit hellgelber Farbe löslich, fast unlöslich in Alkohol. Es erscheint in wasserfreien, hellrothen, stark glänzenden Krystallen mit violettem Flächenschimmer.

Bariumsalz $[C_6H_3(NO_2)_3O]_2Ba + 4H_2O$, grosse rothbraune, gut ausgebildete Prismen. Sie verlieren ihr Krystallwasser erst bei längerem Erhitzen auf 150° . Die Farbe geht dabei in Hellgelb über. Das Salz löst sich ziemlich leicht in Wasser und in Alkohol.

Das Bleisalz krystallisirt aus heissem Wasser in gelben Nadeln. Das Silbersalz fällt in rothbraunen Flocken. Kupfer- und Quecksilberoxydsalze werden durch β -Trinitrophenollösungen nicht gefällt. Mit Naphtalin vereinigt sich das β -Trinitrophenol zu einer in gelben, bei 72° bis 73° schmelzenden Nadeln krystallisirenden, in Alkohol leicht löslichen Verbindung $C_{10}H_8 \cdot C_6H_3N_3O_7$, die durch Ammoniak in ihre Componenten zerlegt wird.

Da das β -Trinitrophenol allein von den beiden Isomeren aus δ -Dinitrophenol ($OH:NO_2:NO_2 = 1:3:4$) entsteht und bei weiterem Behandeln mit warmer rauchender Salpetersäure Styphninsäure liefert, hat es die Constitution $OH:NO_2:NO_2:NO_2 = 1:3:4:6$.

γ -Trinitrophenol ($OH:NO_2:NO_2:NO_2 = 1:2:3:6$), kleine weisse

Nadeln vom Schmelzpunkt 117° bis 118° . Es verhält sich gegen Lösungsmittel wie die β -Verbindung. Die Lösungen sind ebenfalls intensiv gelb gefärbt und besitzen stark bitteren Geschmack.

Kaliumsalz $C_6H_3(NO_2)_3OK$ krystallisirt ohne Wasser in prachtvollen hochrothen Nadeln, die sich in Wasser sehr leicht und zwar mit rother Farbe lösen. Die wässrige Lösung färbt Wolle und Seide schön orange. In Alkohol ist es fast unlöslich.

Bariumsalz $[C_6H_2(NO_2)_3O]_2Ba$ krystallisirt in reinem Zustande ohne Krystallwasser (wenn nicht rein, sowohl mit 3 als auch mit 1 Mol. Wasser) in hellbraunen bis goldgelben, schuppigen, häufig zu Rosetten vereinigten Krystallen. Es löst sich ziemlich schwer in Wasser und in Alkohol.

Ein Bleisalz fällt aus den Lösungen dieser Salze auf Zusatz von Bleilösung als sehr schwer löslicher dunkelgelber Niederschlag, der weniger leicht krystallisirt als die isomere β -Verbindung. Das Silbersalz ist rothbraun und amorph. Kupfer- und Quecksilberoxydsalzlösungen geben keine Niederschläge. Die Salze explodiren beim Erhitzen und durch Stoss.

Naphtalin- γ -Pikrat $C_{10}H_8 \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$ krystallisirt aus alkoholischer Lösung in schönen goldgelben Nadeln, die genau bei 100° schmelzen und in Alkohol viel schwerer löslich sind als das β -Pikrat.

Da das γ -Trinitrophenol nur beim Nitriren von ϵ -Dinitrophenol ($OH:NO_2:NO_2:1:2:3$) und γ -Dinitrophenol ($1:3:6$), nicht von δ -Dinitrophenol entsteht und da es bei weiterem Nitriren Styphninsäure liefert, so hat es die Constitution $OH:NO_2:NO_2:NO_2=1:2:3:6$.

5. Phenolderivate, welche gleichzeitig die Nitrogruppe und Chlor, Brom oder Jod enthalten.

Diese Derivate gestatten eine sehr beträchtliche Anzahl von isomeren Modificationen; es sind indess bei weitem nicht alle dargestellt. Sie vereinigen bis zu einem gewissen Grade den chemischen Charakter der Halogen- und der Nitroderivate, indem sie sich bald mehr den einen, bald den andern ähnlich verhalten. Die gemischten Derivate werden sowohl durch Nitriren der halogensubstituirten Phenole, als durch Einführung der Halogene in Nitrophenole dargestellt. Bei der Substitution gelten dieselben Regeln, welche oben für das Phenol auseinander-gesetzt worden sind. Ferner können zur Herstellung der gemischten Derivate die Diazoverbindungen benutzt werden. So kann z. B. Trinitrophenol in Dinitroamidphenol, dieses in Diazodinitrophenol und das letztere durch Jodwasserstoff in Dinitrojodphenol verwandelt werden. Gemischte Phenolderivate entstehen auch bei der Behandlung von gemischten Benzolderivaten mit Alkali durch Ersatz eines Halogens oder einer Amidgruppe durch Hydroxyl. Endlich werden einige gemischte Derivate aus substituirten Oxybenzoesäuren dargestellt; Nitrosalicylsäure liefert z. B. bei der Behandlung mit Jod und Kali Dijodnitrophenol, indem auch die Carboxylgruppe durch Jod verdrängt wird.

Chlornitrophenole $C_6H_5(NO_2)Cl(OH)$.

1) o-Chlor-o-Nitrophenol ($OH:Cl:NO_2=1:2:6$) bildet sich beim Eintragen von o-Chorphenol in kalte verdünnte Salpetersäure (1 Thl. Salpetersäure vom spec. Gew. 1,36 und 1 Thl. Wasser) neben dem isomeren o-Chlor-p-nitrophenol. Das anfangs abgeschiedene rothe Oel erstarrt nach einiger Zeit, wird dann gesammelt, gewaschen und durch Kochen mit Bariumcarbonat in die Barytsalze verwandelt. Das Barytsalz des Diorthophenols ist in kaltem und heissem Wasser schwer löslich, das andere leicht löslich. Das o-Chlor-o-Nitrophenol scheidet sich aus heissen wässrigen Lösungen theils als Oel, theils in gelben weichen und feinen Nadeln ab. Es ist wenig löslich in Wasser, leicht löslich in Chloroform und krystallisirt daraus in schlecht ausgebildeten gelben platten Nadeln. Mit Wasserdämpfen ist es sehr leicht flüchtig und lässt sich auch dadurch von dem Isomeren trennen, welches nur wenig flüchtig ist. Es hat einen starken safranartigen Geruch. Der Schmelzpunkt liegt bei 70° 1).

Bariumsalz $[C_6H_3(NO_2)ClO]_2Ba + H_2O$, kupferbraune kurze Blätter, meist zu Warzen gruppirt; schwer löslich in kaltem Wasser und kaum mehr in heissem.

Calciumsalz $[C_6H_3(NO_2)ClO]_2Ca + H_2O$, rothbraune kurze Prismen, oft zu Warzen gruppirt; in Wasser ziemlich schwer löslich.

Kaliumsalz $C_6H_3(NO_2)ClOK$, dunkelrothe glänzende lange platte Nadeln, leicht löslich in Wasser.

Gemischte Chlor-, Brom-, Jod- u. Nitroderivate: 1) Faust u. Müller, Ann. Chem. 173, S. 306; Ber. 5, S. 777. — 2) Armstrong, Ber. 5, S. 61; Zeitschr. Chem. 1871

Silbersalz $C_6H_5(NO_2)ClOAg$, aus der Lösung des Calciumsalzes durch Silbernitrat gefällt und aus heissem Wasser umkrystallisirt, bildet carmoisinrothe glänzende Blättchen.

2) o-Chlor-p-Nitrophenol ($OH:Cl:NO_2 = 1:2:4$) bildet sich neben dem vorigen beim Eintragen von o-Chlorphenol in verdünnte Salpetersäure¹⁾; ferner beim Einleiten von Chlor in geschmolzenes p-Nitrophenol²⁾ und aus Chlordinitrophenol (Schmelzpunkt 111^0) durch Verwandeln desselben in Chlornitroamidophenol mittelst Schwefelammoniums und Ersetzen der Amidogruppe durch Wasserstoff mittelst Aethylnitrits³⁾. Es scheidet sich aus heissen verdünnten wässerigen Lösungen in milchweissen seidglänzenden Nadeln ab. Schmelzpunkt 110^0 bis 111^0 . Wenig flüchtig mit Wasserdämpfen.

Bariumsalz $[C_6H_5(NO_2)ClO]_2Ba + 7H_2O$, dunkelgelbe glänzende lange Nadeln, in heissem Wasser leicht löslich¹⁾.

Calciumsalz $[C_6H_5(NO_2)ClO]_2Ca + 4H_2O$, fällt aus heissem Wasser in gelben langen, fächerartig gruppirten Nadeln; nicht sehr leicht löslich in Wasser¹⁾.

Kaliumsalz $C_6H_5(NO_2)ClOK + H_2O$, braune kurze, in Wasser leicht lösliche Nadeln¹⁾.

Natriumsalz $C_6H_5(NO_2)ClONa$, gelbe, in Wasser leicht lösliche Nadeln¹⁾.

Silbersalz $C_6H_5(NO_2)ClOAg$, kupferbraune blätterige Krystalle, schwer löslich in Wasser¹⁾.

o-Chlor-p-Nitroanisol $C_6H_5(NO_2)Cl(OCH_3)$ bildet sich beim Eintragen von o-Chloranisol in rauchende Salpetersäure⁴⁾. Derselbe Körper entsteht wahrscheinlich bei Austausch der Amidogruppe gegen Chlor im α -Amido-nitroanisol⁵⁾. Farblose spröde atlasglänzende Spiesse, in kaltem Alkohol schwer, in heissem auch nicht gerade leicht löslich; aus Aether schöne zu Drusen vereinigte Prismen; Schmelzpunkt 93^0 bis 94^0 .

o-Chlor-p-Nitrophenetol $C_6H_5(NO_2)ClOC_2H_5$ entsteht bei tropfenweisem Zusatz von concentrirter Salzsäure zu einem Gemisch von p-Nitrophenetol und Kaliumchlorat. Weisse Nadeln vom Schmelzpunkt 78^0 ⁶⁾.

3) p-Chlor-o-Nitrophenol ($OH:Cl:NO_2 = 1:4:2$) entsteht durch Chloriren von o-Nitrophenol und durch Eintragen von p-Chlorphenol in Salpetersäure (1 Thl. vom spec. Gew. 1,4 und 1,5 Thl. Wasser). Das in letzterer Operation nach mehrtägigem Stehen ausgeschiedene Product wird mit Wasser gewaschen und in das Natronsalz verwandelt. Das aus dem umkrystallisirten Natronsalz

- S. 591; 1871, S. 679 u. 517. — ⁵⁾ Faust, Zeitschr. Chem. 1871, S. 339. — ⁴⁾ Fischli, Ber. 11, S. 1463. — ⁶⁾ Griess, JB. 1866, S. 459. — ⁷⁾ Hallock, Ber. 14, S. 37. — ⁸⁾ Faust u. Saame, Ann. Chem. Suppl. 7, S. 190; Ann. Chem. 173, S. 317. — ⁹⁾ Laubenheimer, Ber. 7, S. 1801. — ¹⁰⁾ Bodewig, JB. 1879, S. 512. — ¹¹⁾ Uhlemann, Ber. 11, S. 1161. — ¹²⁾ Laubenheimer, Ebend. 9, S. 768. — ¹³⁾ Griess, Ann. Chem. 109, S. 286. — ¹⁴⁾ Seifart, Ann. Chem. Suppl. 7, S. 198. — ¹⁵⁾ Armstrong u. Prevost, Ber. 7, S. 405. — ¹⁶⁾ Petersen, Ebend. 6, S. 369. — ¹⁷⁾ Petersen u. Bähr-Predari, Ann. Chem. 157, S. 154. — ¹⁸⁾ Dubois, Zeitschr. Chem. 1867, S. 205. — ¹⁹⁾ Smith u. Peirce, Ber. 13, S. 35. — ²⁰⁾ Armstrong, Ebend. 6, S. 649. — ²¹⁾ Engelhardt u. Latschinow, Zeitschr. Chem. 1870, S. 234. — ²²⁾ Körner, JB. 1875, S. 339; Ann. Chem. 137, S. 203. — ²³⁾ Petersen, Ebend. 176, S. 186. — ²⁴⁾ Fischer, Ann. Chem. Suppl. 7, S. 185. — ²⁵⁾ Schmidt u. Glutz, Ber. 2, S. 51. — ²⁶⁾ Faust, Ann. Chem. 149, S. 152. — ²⁷⁾ Faust, Ber. 6, S. 135. — ²⁸⁾ Post, Ebend. 7, S. 334. — ²⁹⁾ Armstrong u. Brown, Ebend. 7, S. 922; Chem. Soc. J. [2] 10, S. 857; Chem. Centr. 1873, S. 265. — ³⁰⁾ Salkowski, Ber. 7, S. 1011. — ³¹⁾ Brunck u. Körner, Zeitschr. Chem. 1868, S. 323; 1867, S. 203. — ³²⁾ Städel u. Damm, Ber. 11, S. 1749; 13, S. 838; Ann. Chem. 217, S. 24. — ³³⁾ Balbiano, Ber. 17, Ref. S. 578; Gazz. Chim. 14, p. 234. — ³⁴⁾ Hübner u. Brenken, Ber. 6, S. 170; 7, S. 1089. — ³⁵⁾ Laubenheimer, Ebend. 11, S. 1159. — ³⁶⁾ Arzruni, JB. 1877, S. 547. — ³⁷⁾ Schütt, Ber. 16, S. 2069. — ³⁸⁾ Schütt, J. pr. Chem. [2] 32, S. 56. — ³⁹⁾ Pfaff, Ber. 16, S. 611 u. 1139. — ⁴⁰⁾ Laurent, Rev. scient. 6, p. 65; 9, p. 27. — ⁴¹⁾ Armstrong, JB. 1875, S. 427. — ⁴²⁾ Armstrong u. Harrow, Ebend. 1876, S. 448. — ⁴³⁾ Schoonmaker u. van Mater, Ber. 14, S. 2278. — ⁴⁴⁾ Austen, JB. 1878, S. 550. — ⁴⁵⁾ Goldstein, J. russ. chem. Ges. 10, S. 354; Beilstein, Handb. S. 1024. — ⁴⁶⁾ Möhlau, Ber. 15, S. 2493; 16, S. 2845. — ⁴⁷⁾ Post, Ann. Chem. 205, S. 31. — ⁴⁸⁾ Leilmann u. Grothmann, Ber. 17, S. 2724. — ⁴⁹⁾ Hübner u. Busch, Ebend. 7, S. 462. — ⁵⁰⁾ Körner, JB. 1867, S. 615; Zeitschr. Chem. 1868, S. 324. — ⁵¹⁾ Wesselski, Ann. Chem. 174, S. 108. — ⁵²⁾ Piria, Ebend. 198, S. 268. — ⁵³⁾ Groth, JB. 1877, S. 549. — ⁵⁴⁾ Lindner, Ber. 18, S. 611. — ⁵⁵⁾ Dacomo, Ebend. 18, S. 1164 u. 1167.

abgeschiedene Phenol wird mit Wasser destillirt und aus Alkohol, Aether oder Chloroform umkrystallisirt⁷⁾. Das p-Chlor-o-Nitrophenol bildet sich auch beim Erhitzen von Nitro-p-dichlorbenzol mit alkoholischem Kali neben Dichloranilin⁸⁾. Es krystallisirt aus heissem Alkohol in gelben Nadeln, aus Chloroform in grossen hellgelben triklinen Prismen von der Form des Kupfervitriols⁹⁾; Schmelzpunkt 86° bis 87° ; riecht stark safranartig, in Wasser fast unlöslich, leicht löslich in Chloroform und Aether, weniger in Alkohol. Die Salze krystallisiren leicht und schön; sind schwer löslich in kaltem, leichter löslich in heissem Wasser⁷⁾.

Ammoniumsalz $C_6H_5(NO_2)ClONH_4$, orangefarbige Nadeln, mit Wasserdämpfen flüchtig.

Bariumsalz $[C_6H_5(NO_2)ClO]_2Ba + 4H_2O$, durch Fällen des Natriumsalzes mit Bariumnitrat und Umkrystallisiren aus Wasser dargestellt; kurze rothe Prismen.

Natriumsalz $C_6H_5(NO_2)ClONa + H_2O$, rothe Prismen.

Silbersalz $C_6H_5(NO_2)ClOAg$, bräunlichrothe zarte Nadeln, schwer löslich in heissem Wasser.

p-Chlor-o-Nitrophenetol wird durch Erhitzen des Silbersalzes mit Jodäthyl⁷⁾ oder durch Nitriren von p-Chlorphenetol⁶⁾ erhalten; krystallisirt aus Alkohol in gelblichweissen Nadeln oder Blättchen von unangenehmem Geruch; Schmelzpunkt 61° bis 62° .

4) m-Chlor-o-Nitrophenol ($OH:Cl:NO_2 = 1:3:6$) wird in der Weise dargestellt, dass m-Chlorphenol in Salpetersäure vom spec. Gew. 1,42 eingetragen und der durch Wasser gefällte Niederschlag mit Wasserdämpfen destillirt wird. Das aus dem destillirten Phenol hergestellte Natriumsalz wird umkrystallisirt¹⁰⁾. Einfacher leitet man salpetrige Säure in wässrige m-Chloranilinnitratlösung und destillirt dann mit Wasserdämpfen¹⁰⁾. Es entsteht auch beim Kochen von Dinitrochlorbenzol mit Natronlauge¹¹⁾. Aus Wasser citronengelbe dünne Prismen oder Nadeln; schmilzt bei $38,9^{\circ}$; wird das Röhrchen mit der geschmolzenen Masse abgekühlt, so schmilzt das Phenol nun bei $32,7^{\circ}$; nach circa viertägigem Aufbewahren aber wieder bei $38,9^{\circ}$. In Wasser ist es schwer löslich, riecht dem flüchtigen (ortho) Nitrophenol ähnlich; sublimirt schon bei niedriger Temperatur in feinen glänzenden Nadeln¹¹⁾.

Bariumsalz $[C_6H_5(NO_2)ClO]_2Ba + H_2O$, glänzende scharlachrothe Nadelchen; in Wasser schwer löslich. Mit dem Krystallwasser entweicht beim Trocknen Phenol¹¹⁾.

Bleisalz $[C_6H_5(NO_2)ClO]_2Pb$, orangegelbe Nadelchen, in Wasser sehr schwer löslich¹¹⁾.

Calciumsalz $[C_6H_5(NO_2)ClO]_2Ca$, concentrisch gruppirte gelbe Nadelchen, in Wasser schwer löslich¹¹⁾.

Kaliumsalz $C_6H_5(NO_2)ClOK$, scharlachrothe Nadeln, in Wasser ziemlich leicht löslich¹¹⁾.

Natriumsalz $C_6H_5(NO_2)ClONa$, concentrisch gruppirte, scharlachrothe, glänzende flache Prismen; in kaltem Wasser schwer, leichter in heissem löslich. Krystallisirt aus Alkohol in kleinen Nadeln¹¹⁾.

Silbersalz $C_6H_5(NO_2)ClOAg$, sehr kleine zinnoberrothe Nadeln; in Wasser sehr schwer löslich¹¹⁾.

m-Chlor-o-Nitroanisol $C_6H_5(NO_2)ClOCH_3$ wird durch Erwärmen des Silbersalzes des Phenols mit Jodmethyl dargestellt. Aus Alkohol lange, flache, gelblichgrüne Nadeln vom Schmelzpunkt $70,5^{\circ}$. Aus alkoholischer Ammonlösung kleine glänzende Prismen. Wird durch alkoholisches Ammon bei 180° in Nitrochloranilin (Schmelzpunkt $123,5^{\circ}$) verwandelt¹⁰⁾.

Chlordinitrophenole $C_6H_5(NO_2)_2Cl(OH)$.

1) o-Chlor-Dinitrophenol ($OH:Cl:NO_2:NO_2 = 1:2:4:6$) entsteht beim Eintragen von o-Chlorphenol in Salpetersäure (1,36 spec. Gew.) in ziemlich heftiger Reaction und bei der gleichen Behandlung von o-Chlor-o-nitro- und o-Chlor-p-nitrophenol¹⁾ ²⁾ ¹²⁾; ferner durch successives Chloriren und Nitriren von o-Nitrophenol⁷⁾, durch die gleiche Behandlung von p-Nitrophenol¹³⁾, durch Nitriren von o-Chlorphenolsulfosäure¹⁴⁾, durch Nitriren von Dichlorphenolsulfosäure²⁾ ³⁾, durch Nitriren von p-Nitrodichlorphenol²⁾, durch Chloriren von Dinitrophenol²⁾, durch Einwirkung von Chlorjod auf Pikrinsäure¹⁵⁾, aus Pikrinsäure durch Reduciren, Diazotiren und Ersetzen der Diazogruppe durch Chlor durch Kochen mit concentrirter Salzsäure²⁾.

Gelbliche Blättchen aus Weingeist, irreguläre gelbe glänzende sechseckige Tafeln aus Chloroform. Schmelzpunkt 111° . Wenig löslich in heissem Wasser, unlöslich in kaltem, ziemlich leicht löslich in Alkohol und Aether; von sehr bitterem

Geschmack; das Pulver oder der Dampf des Phenols reizt heftig zum Husten und Niessen.

Ammoniumsalz $C_6H_5(NO_2)_2ClONH_4$, wasserfrei ¹³⁾, $+ 1H_2O$ ⁷⁾, $+ 1\frac{1}{2}H_2O$ ²⁾, hellgelbe Nadeln, sehr schwer löslich in kaltem Wasser.

Bariumsalz $[C_6H_5(NO_2)_2ClO]_2Ba + 9$ bis $10H_2O$ ¹⁾, $+ 9\frac{1}{2}H_2O$ ²⁾, $+ 9H_2O$ ⁷⁾, kurze gelbe Prismen aus heissem Wasser, nach dem Trocknen ziegelroth; eines der charakteristischen Salze.

Calciumsalz $[C_6H_5(NO_2)_2ClO]_2Ca + 7H_2O$, lange glänzende flache goldgelbe Nadeln ²⁾.

Kaliumsalz $C_6H_5(NO_2)_2ClOK + H_2O$, kurze glänzende gelbe Nadeln ²⁾.

Kupfersalz $[C_6H_5(NO_2)_2ClO]_2Cu + 8H_2O$, lange haarfeine verzweigte seidenartige Nadeln von gelbgrüner Farbe, welche beim Trocknen dunkelbraun werden ²⁾.

Magnesiumsalz $[C_6H_5(NO_2)_2ClO]_2Mg + 7H_2O$ und $+ 10H_2O$, lange haarfeine hellgelbe Nadeln, wasserfrei tief ziegelroth ⁷⁾.

Natriumsalz $C_6H_5(NO_2)_2ClONa + 1\frac{1}{2}H_2O$, kurze gelbe Nadeln ²⁾.

Silbersalz $C_6H_5(NO_2)_2ClOAg + H_2O$, gelbe Nadeln oder Blätter aus heissem Wasser ⁷⁾.

2) p-Chlordinitrophenol $(OH:Cl:NO_2:NO_2 = 1:4:2:6)$ bildet sich beim Eintragen von p-Chlorphenol in concentrirte Salpetersäure ¹⁷⁾, von p-Chloro-nitrophenol ⁷⁾, von Chlorphenolsulfosäure ¹⁶⁾, von m-Chlorsalicylsäure ¹⁸⁾; beim Chloriren von β -Dinitrophenol ¹⁹⁾, bei der Einwirkung von Chlorjod auf Pikrinsäure ¹⁵⁾, beim Kochen von p-Dichlor- α -Dinitrobenzol (Schmelzpunkt 104°) mit Soda ²⁰⁾, beim Kochen von Chlordinitroanilin (Schmelzpunkt $144,7^\circ$) mit Kalilauge ²¹⁾. Hellgelbe Nadeln oder Blätter aus Wasser, dunkelgelbe grosse monokline Krystalle aus Chloroform ⁹⁾; Schmelzpunkt $80,5^\circ$ bis 81° ; schwer löslich in heissem Wasser, leicht in Weingeist, Aether, Chloroform; schmeckt bitter.

Salze, gelb oder roth, in Wasser und Alkohol schwer löslich ¹⁶⁾:

Ammoniumsalz $C_6H_5(NO_2)_2ClONH_4$, ziemlich schwer lösliche, orange-bis ockergelbe feine glänzende Nadeln ¹⁶⁾.

Bariumsalz $[C_6H_5(NO_2)_2ClO]_2Ba + H_2O$, feine seidenglänzende verfilzte hellsafrangelbe Nadeln, schwer löslich in heissem Wasser.

Bleisalz $[C_6H_5(NO_2)_2ClO]_2Pb + H_2O$, seidenglänzende gelbe Nadelchen, sehr schwer löslich in Wasser ¹⁶⁾.

Kaliumsalz $C_6H_5(NO_2)_2ClOK$, lange röthliche Nadeln, sehr schwer löslich in kaltem Wasser ¹⁶⁾; $C_6H_5(NO_2)_2ClOK + 1\frac{1}{2}H_2O$, orangefarbige, in Wasser leicht lösliche Nadeln ¹⁸⁾.

Kupfersalz $[C_6H_5(NO_2)_2ClO]_2Cu + 2H_2O$, safrangelbe, ziemlich schwer lösliche Nadeln, beim langsamen Verdunsten nette glatte Säulen von braungelber Farbe.

Natriumsalz $C_6H_5(NO_2)_2ClONa + 3H_2O$, scharlachrothe Krystalldrusen, in kaltem Wasser schwer, in heissem leichter, in Weingeist ziemlich schwer, in Aether fast gar nicht löslich ¹⁶⁾.

Silbersalz $C_6H_5(NO_2)_2ClOAg$, rothe oder bronzefarbige Nadeln mit Metallglanz ¹⁸⁾.

p-Chlordinitrophenol und Anilin verbinden sich beim Eindampfen der tiefrothen Lösung zu harten gelben Krystallen $C_6H_5(NO_2)_2ClOH.C_6H_5NH_2$; Schmelzpunkt 137° . In warmem Wasser leicht löslich; beim Kochen damit wird die Verbindung zersetzt ¹⁸⁾.

p-Chlordinitroanisol $C_6H_5(NO_2)_2ClOCH_3$, fast farblose Blättchen vom Schmelzpunkt $65,4^\circ$; giebt mit alkoholischem Ammoniak übergossen schon in der Kälte Chlordinitroanilin (Schmelzpunkt $144,7^\circ$) ²¹⁾.

p-Chlordinitrophenetol $C_6H_5(NO_2)_2ClOC_2H_5$, blassgelbe schiefe rhombische Tafeln; Schmelzpunkt 54° bis 55° ¹⁶⁾.

3) Chlordinitrophenol $C_6H_5(NO_2)_2ClOH$, von unbekannter Constitution; Schmelzpunkt 70° ; bildet sich beim Kochen von β -p-Dichlordinitrobenzol (Schmelzpunkt 101°) mit Soda ²⁰⁾. Das freie Phenol bildet lange Nadeln; das Bariumsalz $[C_6H_5(NO_2)_2ClO]_2Ba + 3H_2O$, gelbe Nadeln.

4) Chlordinitrophenol, von unbekannter Constitution, Schmelzpunkt 114° , bildet sich neben dem bei $80,5^\circ$ schmelzenden Isomeren beim Nitriren von rohem Chlorphenol. Hellgelbe feine Nadeln aus Wasser, quadratische Tafeln aus Chloroform ¹⁶⁾ ²²⁾.

Ammoniumsalz $C_6H_5(NO_2)_2ClONH_4 + H_2O$, orangegelbe, in Wasser ziemlich lösliche Nadelchen ¹⁶⁾.

Bariumsalz $[C_6H_5(NO_2)_2ClO]_2Ba + 2H_2O$, kleine ockergelbe Nadelchen ¹⁶⁾.

Kaliumsalz $C_6H_5(NO_2)_2ClOK + H_2O$, ziegelrothe Warzen, ziemlich löslich in Wasser ¹⁶⁾.

Das Silbersalz ist ein rother Niederschlag ¹⁶⁾.
Faust ⁷⁾ bezweifelt die Existenz dieses Chlordinitrophenols.

Dichlornitrophenole $C_6H_2(NO_2)_2Cl_2OH$.

1) Dichlor-o-nitrophenol ($OH:Cl:Cl:NO_2 = 1:2:4:6$) entsteht beim Eintragen von gewöhnlichem Dichlorphenol in rauchende Salpetersäure in heftiger Reaction ²³⁾, durch Nitriren von zweifach gechlorter Phenolsulfosäure ²⁾, beim Einleiten von Chlor in unter Wasser geschmolzenes p-Chlor-o-Nitrophenol (Schmelzpunkt 86^0 bis 87^0 ⁷⁾, durch Chloriren von o-Nitrophenolsulfosäure ²⁾ ²⁴⁾, durch successives Nitriren und Chloriren von o-Chlorphenol ¹⁴⁾.

Hellgelbe Blättchen aus Alkohol, gelbe rhomboëdrische Tafeln aus Chloroform; Schmelzpunkt 121 bis 122^0 , sublimirt schon unter 100^0 . Spec. Gew. $1,59$ gegen Wasser von 4^0 ; schwer löslich in Wasser, geruchlos, von unangenehm bitterem Geschmack; geht beim Erwärmen mit starker Salpetersäure in p-Chlordinitrophenol (Schmelzpunkt 81^0) über ¹⁵⁾ ¹⁶⁾; verpufft bei schnellem Erhitzen.

Seine Salze sind besonders von F. Fischer ²⁸⁾ untersucht.

Ammoniumsalz $C_6H_2(NO_2)_2Cl_2ONH_4$, tief orangefarbige, sechsseitige Nadeln, sublimirt schon unter 100^0 unzersetzt.

Bariumsalz $[C_6H_2(NO_2)_2Cl_2O]_2Ba + 2H_2O$, orangefarbige Nadelbüschel, schwer löslich in Wasser.

Kaliumsalz $C_6H_2(NO_2)_2Cl_2OK$, grosse platte glänzende Nadeln, fast von der Farbe der Chromsäure. Zuweilen mit 1 Mol. Wasser ⁷⁾.

Kupfersalz $[C_6H_2(NO_2)_2Cl_2O]_2Cu + ?H_2O$, braunrothe Nadeln.

Magnesiumsalz $[C_6H_2(NO_2)_2Cl_2O]_2Mg + 2H_2O$, zusammengewachsene orangefarbige Nadeln, in Wasser und Alkohol ziemlich leicht löslich.

Natriumsalz $C_6H_2(NO_2)_2Cl_2ONa$, orangefarbige Nadeln, warzenförmig gruppirt, wie das Kalisalz leicht löslich in Wasser und Weingeist.

Silbersalz $C_6H_2(NO_2)_2Cl_2OAg$, dunkelrothe Nadeln.

Zinksalz $[C_6H_2(NO_2)_2Cl_2O]_2Zn + 2H_2O$, gelbrothe Nadeln, schwer löslich.

Dichlornitrophenetol $C_6H_2(NO_2)_2Cl_2OC_2H_5$, aus Dichlorphenetol und rauchender Salpetersäure oder aus Dichlornitrophenolsilber und Jodäthyl dargestellt; bildet perlmutterglänzende grosse, fast farblose abgeplattete Prismen von angenehm aromatischem Geruch ²⁵⁾. Schmelzpunkt 29^0 . Sublimirt vorsichtig erhitzt.

Dichlornitrophenylacetat $C_6H_2(NO_2)_2Cl_2OC_2H_3O$, durch Erhitzen des Phenols mit Acetylchlorid gewonnen, krystallisirt aus Chloroform in weissen Nadelbüscheln. Schmelzpunkt 77^0 ²⁶⁾.

2) Dichlor-p-nitrophenol ($OH:Cl:Cl:NO_2 = 1:2:6:4$) bildet sich beim Nitriren zweifach gechlorter p-Phenolsulfosäure ²⁾ und beim Einleiten von Chlor in unter wenig Wasser geschmolzenes p-Nitrophenol ¹⁸⁾ ¹⁹⁾ ²⁰⁾ ²⁷⁾.

Fast farblose Nadeln aus Wasser; rhombische Säulen oder Tafeln aus Aether, die, anfangs farblos, an der Luft rasch gelb werden; aus Chloroform lange platte Nadeln und kurze Prismen von schwachem phenolartigem Geruch und bitterem Geschmack. Schmelzpunkt 125^0 . Bei grosser Vorsicht in geringer Menge in Nadeln sublimirbar, mit Wasserdämpfen nicht flüchtig, schmilzt unter Wasser, ohne sich erheblich zu lösen; in Aether, Alkohol und Chloroform leicht löslich, wenig in Benzol; färbt wie seine Isomeren die Haut intensiv gelb ¹⁹⁾; zerfällt beim Erhitzen in Dichlorchinon, Stickstoff und Stickoxyd ²⁸⁾ ²⁹⁾; wird von concentrirter Salpetersäure in o-Chlordinitrophenol (Schmelzpunkt 111^0) verwandelt; durch Reduciren und Behandeln mit Kaliumnitrit und Wasser in Dichlorphenol (Schmelzpunkt 65^0) übergeführt ¹⁸⁾.

Seine Salze sind von Seifart ¹³⁾ näher untersucht.

Ammoniumsalz $C_6H_2(NO_2)_2Cl_2ONH_4 + H_2O$, aus heisser wässriger Lösung lange gelbe Nadeln; in kaltem Wasser schwer löslich.

Bariumsalz $[C_6H_2(NO_2)_2Cl_2O]_2Ba + 4H_2O$, braunrothe metallglänzende Prismen oder Blätter; aus verdünnten Lösungen hellrothe flache Nadeln; in kaltem Wasser wenig, in kochendem reichlich löslich.

Bleisalz $[C_6H_2(NO_2)_2Cl_2O]_2Pb + 4\frac{1}{2}H_2O$, aus viel Wasser mattgelbe gemackte Blättchen.

Calciumsalz $[C_6H_2(NO_2)_2Cl_2O]_2Ca + 9H_2O$, in Wasser leicht lösliche Nadeln.

Das Kupfersalz bildet schmutziggrüne Nadeln, die sich schon unter 100^0 zersetzen.

Magnesiumsalz $[C_6H_2(NO_2)_2Cl_2O]_2Mg + 10H_2O$, in Wasser sehr leicht lösliche Nadeln.

Natriumsalz $C_6H_2(NO_2)_2Cl_2ONa + 5H_2O$, durch Kochen des Ammo-

niumsalzes mit Soda dargestellt; gelbe Nadeln, leicht löslich in Wasser und Alkohol.

Silbersalz $C_6H_5(NO_2)Cl_3OAg$, farblose, sich am Licht rasch gelb färbende Nadeln, schwer löslich in Wasser.

Dichlor-p-nitrophenetol $C_6H_5(NO_2)Cl_2OC_2H_5$ entsteht sehr leicht beim Erwärmen des Silbersalzes mit Jodäthyl. Bei 35° schmelzende Krystalle, unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol und Aether¹³⁾.

3) Dichlornitrophenol, Schmelzpunkt 95° , von unbekannter Constitution, entsteht in kleiner Menge beim Nitriren von rohem Dichlorphenol oder roher Dichlorphenolsulfosäure. Krystallisiert aus Wasser, in dem es kaum löslich ist, in kurzen hellgelben Nadeln. Das Kaliumsalz $C_6H_5(NO_2)Cl_2OK$ ist orangegeil²⁾.

Das von Petersen¹⁵⁾ beschriebene, bei 106° schmelzende Dichlornitrophenol ist nach Faust⁷⁾ unreines Dichlor-o-nitrophenol.

Trichlornitrophenyläthyläther $C_6H(NO_2)Cl_3OC_2H_5$ entsteht aus Trichlorphenetol durch ein Gemisch von rauchender Salpetersäure und concentrirter Schwefelsäure in der Kälte. Weisse büschelförmige Krystalle, die zwischen 53° und 54° schmelzen²⁶⁾.

Trichlor-Dinitro-phenyläthyläther $C_6(NO_2)_2Cl_3OC_2H_5$ wird erhalten, wenn man das vorige Säuregemisch längere Zeit warm stehen lässt. Weisse derbe Prismen, die bei 100° schmelzen²⁶⁾.

Durch die Einwirkung eines Gemisches von Salpeter- und Schwefelsäure auf Benzoyltrichlorphenol entsteht in grösserer Menge (etwa 80 Proc. des verwendeten Benzoyltrichlorphenols) das in farblosen Tafeln krystallisierende m-Nitrobenzoyl-Trichlor-m-nitrophenol $C_6H(NO_2)Cl_3OCOC_6H_4(NO_2)$, Schmelzpunkt $146,3^{\circ}$; in geringerer Menge (15 Proc.) das o-nitrobenzoyl-Trichlor-m-nitrophenol, Schmelzpunkt $106,1^{\circ}$. Beide liefern beim Verseifen mit Aetzkali

Trichlor-m-nitrophenol $C_6H(NO_2)Cl_3OH$ ⁶⁴⁾. Dasselbe krystallisiert in glänzenden farblosen Nadeln; löst sich wenig und zwar mit gelber Farbe in Wasser; sehr leicht in Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol. Mit Eisenchlorid giebt die wässrige Lösung eine violettblaue Färbung. Das Ammoniumsalz $C_6H(NO_2)Cl_3ONH_4$ krystallisiert in goldgelben Nadeln. — Das Silbersalz $C_6H(NO_2)Cl_3OAg$ krystallisiert in kleinen gelben Nadeln; das leicht lösliche Kaliumsalz $C_6H(NO_2)Cl_3OK + H_2O$ bildet lebhaft rothe Drusen; das Magnesiumsalz gelbe Prismen; das in gelben Blättchen krystallisierende Bariumsalz $[C_6H(NO_2)Cl_3O]_2Ba + H_2O$ ist in Wasser wenig löslich. Bei der Reduction mit Zinn und Salzsäure geht es in das bei 95° schmelzende Trichloramidophenol $C_6H(NH_2)Cl_3(OH)$ über.

Bromnitrophenole $C_6H_5(NO_2)Br(OH)$.

1) o-Brom-p-Nitrophenol ($OH:Br:NO_2 = 1:2:4$). Bildet sich beim Bromiren von p-Nitrophenol. Krystallisiert aus Weingeist oder Aether in langen weissen Nadeln vom Schmelzpunkt 102° . Leicht löslich in Alkohol und Aether, schwer löslich in siedendem Wasser.

Kalium- und Natriumsalz sind in Wasser leicht löslich. Bariumsalz $[C_6H_5(NO_2)BrO]_2Ba + 6H_2O$ bildet orangefarbene kleine Nadeln und ist in Wasser ziemlich schwer löslich. Blei- und Silbersalz werden als unlösliche Niederschläge erhalten³⁰⁾.

o-Brom-p-nitroanisol $C_6H_5(NO_2)BrOCH_3$, aus dem Kalisalz des Phenols mittelst Jodmethyl dargestellt, krystallisiert aus Alkohol oder Aether in weissen Nadeln vom Schmelzpunkt 106° . Liefert bei der Reduction mit Zinn und Salzsäure Bromanisin³¹⁾. Dasselbe Bromnitroanisol entsteht beim Nitriren von Bromanissäure neben Bromdinitroanisol³²⁾.

o-Brom-p-nitrophenetol $C_6H_5(NO_2)BrOC_2H_5$ wurde durch die Einwirkung von Brom auf p-Nitrophenetol erhalten. Es schmilzt bei 55° ⁶⁾. Das aus Brom-p-nitrophenetol, Kalium, Jodäthyl und Alkohol bei 100° hergestellte Product krystallisiert aus Aether in grossen hellgelben Nadeln, die bei 98° schmelzen³¹⁾.

o-Brom-p-nitrophenylbenzyläther $C_6H_5(NO_2)BrOC_2H_5$, durch Digestion des Kalium- oder Bariumsalzes des Bromnitrophenols mit Alkohol und Benzylchlorid im offenen Gefäss oder im Rohr dargestellt, krystallisiert aus Alkohol in farblosen Blättern oder Tafeln, die bei $125,5^{\circ}$ schmelzen. Er geht bei der Reduction mit Zinn und Salzsäure in gleicher Weise, wie der isomere Benzyläther und die zweifach gebromten Nitrophenylbenzyläther, unter Abscheidung des Benzyls als Benzylalkohol in o-Brom-p-amidophenol über³⁷⁾.

2) p-Brom-o-nitrophenol ($OH:Br:NO_2 = 1:4:2$) bildet sich durch

Nitriren von p-Bromphenol⁵³). Zu dem Zweck wird eine Lösung von p-Bromphenol in dem 10fachen Volumen Eisessig allmählig mit einer Eisessiglösung von wenig mehr als 1 Aeq. rauchender Salpetersäure versetzt. Er entsteht ferner durch Bromiren von o-Nitrophenol⁵⁰) und durch Kochen von Bromdinitrobenzol (Schmelzpunkt 59,4⁰) mit Natronlauge neben m-Brom-o-nitrophenol⁵⁴). Beim Umkrystallisiren des Gemisches aus Ligroin fällt das in geringerer Menge entstehende p-Brom-o-nitrophenol zuerst aus und zwar in Blättchen. Aus Alkohol krystallisirt es in Nadeln des monoklinen Systems⁵⁵). Schmelzpunkt 88°. Wenig löslich in kaltem Alkohol, leichter in heissem, leicht löslich in Aether, mit Wasserdämpfen etwas flüchtig. Bei der Reduction mit Zinn und Salzsäure geht es in p-Brom-o-Amidophenol über⁵⁶).

Bariumsals $[C_6H_3(NO_2)BrO]_2 Ba$, rothe kleine Nadeln oder rhombische Tafeln, in Wasser und Alkohol schwer löslich⁵⁵).

Kaliumsals $C_6H_3(NO_2)BrOK + 2H_2O$, in Wasser leicht lösliche blutrothe Nadeln⁵⁵).

Natriumsals $C_6H_3(NO_2)BrONa$, leicht lösliche kleine Nadeln⁵⁵).

p-Brom-o-nitroanisol $C_6H_3(NO_2)BrOCH_3$, aus dem Silbersals und Jodmethyl durch Erhitzen am Rückflusskühler dargestellt, krystallisirt aus Aether in gelblichen langen und breiten Säulen, schmilzt, wie das Bromnitrophenol, bei 88°⁵¹). Es ist zweifelhaft, ob das Bromnitroanisol, welches Griess⁵) aus dem Anisol des Dinitrophenols (Schmelzpunkt 114°) resp. dessen nächstem Reductionsproducte durch Ersetzen der Amidgruppe durch Brom erhielt, mit dem vorliegenden identisch ist, da Griess keinen Schmelzpunkt angiebt.

p-Brom-o-nitrophenetol $C_6H_3(NO_2)BrOC_2H_5$ entsteht durch Nitriren von p-Bromphenetol. Es ist ein aus Alkohol in hellgelben Nadeln krystallisirender Körper. Schmelzpunkt 47°⁵⁶). Das aus Bromnitrophenolkalium und Jodäthyl dargestellte p-Brom-o-Nitrophenetol schmilzt bei 43°⁵¹).

p-Brom-o-nitrophenylbenzyläther $C_6H_3(NO_2)BrOC_2H_5$ krystallisirt aus Alkohol in langen Nadeln oder Prismen vom Schmelzpunkt 83,5°⁵⁷).

3) m-Brom-o-nitrophenol (OH:Br:NO₂ = 1:3:6) ist das Hauptproduct der Einwirkung kochender Natronlauge auf Bromdinitrobenzol. Krystallisirt aus Ligroin in Prismen oder Nadeln, leicht löslich in Ligroin, Alkohol und Aether. Schmelzpunkt 44°. Mit Wasserdämpfen ist es leicht flüchtig⁵⁴).

Bariumsals $[C_6H_3(NO_2)BrO]_2 Ba + H_2O$, dunkelrothe Nadelchen, in Wasser schwer löslich.

Calciumsals $[C_6H_3(NO_2)BrO]_2 Ca + 1$ oder $2H_2O$, in Wasser schwer lösliche gelbe Nadelchen.

Natriumsals $C_6H_3(NO_2)BrONa$, scharlachrothe Nadelchen, in Wasser leicht löslich.

Silbersals $C_6H_3(NO_2)BrOAg$, dunkelrother, in Wasser sehr schwer löslicher Niederschlag⁵⁴).

4) Brom-m-nitrophenol (OH:Br:NO₂ = 1:3:3) bildet sich, wenn fein zerriebenes m-Nitrophenol mit der berechneten Menge Brom versetzt wird, ohne Nebenproducte. Nach eintägigem Stehen aus einem kochendem Gemisch von concentrirter Salzsäure und Wasser (gleiche Raumtheile) umkrystallisirt, erscheint es in schönen hellgelben Nadeln vom Schmelzpunkt 110°. Es ist fast unlöslich in kaltem Wasser, schwer löslich in heissem Wasser, in Schwefelkohlenstoff und Petroläther. Es lässt sich sublimiren. Es liefert bei der Reduction mit Zinn und Salzsäure kein Brom-m-amidophenol, sondern m-Amidophenol⁵⁸).

Brom-m-nitroanisol $C_6H_3(NO_2)BrOCH_3$, aus dem Phenol mittelst Kali und Jodmethyl dargestellt; krystallisirt aus Alkohol in weissen Nadeln vom Schmelzpunkt 103° bis 104°. Liefert bei der Reduction m-Anisidin⁵⁸).

Ein von dem eben beschriebenen verschiedenes Brommetanitrophenol erhielt Lindner⁵⁹), indem er auf 1 Mol. trocknes m-Nitrophenol (Schmelzpunkt 96°) in der Wärme 1 Mol. Brom einwirken liess, neben wenig des in Wasser schwerer löslichen Dibrom-m-Nitrophenols. Dieses Monobrom-m-nitrophenol krystallisirt aus Wasser in feinen langen Nadeln vom Schmelzpunkt 147°, ist leicht löslich in heissem Wasser, Alkohol und Aether, schwer löslich in kaltem Wasser. Kaliumcarbonat zersetzt es unter Bildung des mit 2 Mol. Wasser in breiten hellrothen Tafeln krystallisirenden, in Wasser leicht löslichen Kaliumsalzes. — Das Bariumsals $[C_6H_3(NO_2)BrO]_2 Ba + 4H_2O$ krystallisirt in orangerothen Nadeln. — Das Silbersals $C_6H_3(NO_2)BrOAg$ bildet ein rothes Pulver. Jodäthyl erzeugt aus dem letzteren das Monobrom-m-nitrophenetol $C_6H_3(NO_2)BrOC_2H_5$, welches in gelblich gefärbten Prismen vom Schmelzpunkt 57° krystallisirt und bei der Reduction mit Zinn und Salzsäure in Monobrom-m-phenetidin $C_6H_3(NH_2)BrOC_2H_5$ übergeht, ein in Alkohol und Aether leicht lösliches dun-

kel gefärbtes Oel. Das Phenetidin vereinigt sich mit Säuren zu gut krystallisirten Salzen; mit salzsaurem Zinnchlorür zu einem krystallisirten Doppelsalz.

Brom-dinitrophenole $C_6H_2(NO_2)_2Br(OH)$.

1) o-Brom-m-dinitrophenol ($OH:Br:NO_2:NO_2 = 1:2:4:6$) erhielt schon Laurent³⁹⁾ durch Bromiren des gewöhnlichen α -Dinitrophenols. Auf dieselbe Weise stellten es Armstrong und Prevost⁴⁴⁾ dar und erkannten es als identisch mit dem durch Nitrirung von o-Bromphenol erhaltenen Product. Durch Nitriren von o-Bromphenol stellte es auch Körner²¹⁾ sowie Hübner und Brenken³⁸⁾ dar. Es bildet sich ferner beim Nitriren von Dibromphenolsulfosäure²⁸⁾ und beim Nitriren von Bromphenoldisulfosäure²⁸⁾; beim Erwärmen von p-Bromdinitrophenol mit Wasser und Brom auf 100°⁴⁰⁾; beim Erwärmen von Pikrinsäure mit Bromwasser¹⁹⁾; beim Erwärmen von Tribromphenol mit Salpetersäure⁴¹⁾; der Methyläther desselben entsteht beim Nitriren von Bromanissäure³²⁾. Das o-Brom-m-Dinitrophenol krystallisirt aus Aether oder einem Gemisch von Alkohol und Aether in schwefelgelben monoklinen Prismen. Der Schmelzpunkt liegt bei 118,2°²¹⁾ resp. bei 118°³⁸⁾, 117°¹⁴⁾. Die hier und da in der Litteratur angegebenen, bei 110° oder 115° schmelzenden Producte sind mehr oder weniger o-Bromdinitrophenol (Schmelzpunkt 118°). Es löst sich nur wenig in kochendem Wasser, reichlich in kochendem Alkohol und noch leichter in Aether.

Ammoniumsalz $C_6H_2(NO_2)_2BrONH_4 + 2H_2O$, gelbe Nadeln oder rhomboëdische Prismen, fast unzersezt sublimirbar³⁹⁾.

Bariumsalz $[C_6H_2(NO_2)_2BrO]_2Ba + 4H_2O$ ³⁹⁾, $+ 3\frac{1}{2}H_2O$ ³⁸⁾, $+ 4H_2O$ und $5H_2O$ ²⁸⁾; gelbe Nadeln, wenig löslich in Wasser³⁹⁾.

Bleisalz $[C_6H_2(NO_2)_2BrO]_2Pb + 2H_2O$, fällt aus kochenden Lösungen des Ammoniaksalzes durch Bleiacetat in Nadeln³⁹⁾.

Calciumsalz $[C_6H_2(NO_2)_2BrO]_2Ca + 12H_2O$, kleine gelbe Nadeln, schwer löslich in kaltem Wasser³⁸⁾. Aus heisser Lösung scheidet es sich mit 7 Mol. Wasser in glänzenden, dunkel orangegelben rhombischen Tafeln, aus der Mutterlauge mit 8 Mol. Wasser in kurzen Nadeln ab¹⁸⁾.

Kaliumsalz $C_6H_2(NO_2)_2BrOK + 1\frac{1}{2}H_2O$, dunkelgelbe Nadeln, wenig löslich in kaltem Wasser und Alkohol, verliert an der Luft $\frac{1}{2}$ Mol. Wasser³⁸⁾.

Das Kupfersalz krystallisirt in Nadeln, die in Ammoniak fast unlöslich sind³⁹⁾.

Natriumsalz $C_6H_2(NO_2)_2BrONa + 1\frac{1}{2}H_2O$ bildet sich beim Kochen des o-Bromdinitroanisols mit Sodälösung²³⁾.

o-Bromdinitroanisol $C_6H_2(NO_2)_2BrOCH_3$ bildet sich beim Eintragen von Bromanissäure in concentrirte Salpetersäure. Der in Ammoniumcarbonat unlösliche Theil des Reactionsproductes krystallisirt aus Alkohol-Aether in harten, wenig gelb gefärbten, bei 47° bis 48° schmelzenden Prismen³²⁾.

2) p-Bromdinitrophenol ($OH:Br:NO_2:NO_2 = 1:4:2:6$) bildet sich beim Nitriren von p-Bromphenol in Eisessiglösung mittelst rauchender Salpetersäure und beim Bromiren von β -Dinitrophenol²¹⁾; ferner aus o-Nitrophenol durch Bromiren und nachheriges Nitriren²⁸⁾; endlich beim Kochen von β -Dinitro-p-Dibrombenzol mit Kaliumnitrit⁴²⁾⁴³⁾. Goldgelbe lange Nadeln des monoklinen Systems³⁵⁾, Schmelzpunkt 85,6°²¹⁾; 78°²⁸⁾; 71°⁴³⁾. Es geht beim Erwärmen mit Wasser und Brom auf 100° in das isomere o-Bromdinitrophenol über²⁸⁾.

p-Bromdinitrophenetol $C_6H_2(NO_2)_2BrOC_2H_5$ bildet kleine Nadeln vom Schmelzpunkt 66°; sehr leicht löslich in Alkohol und heissem Wasser; wird von Natronlauge schon in der Kälte verseift⁴²⁾.

3) m-Bromdinitrophenol von unbekannter Constitution, Schmelzpunkt 91,5°, erhielt Körner²¹⁾ bei längerem Erhitzen von m-Dibromdinitrobenzol (Schmelzpunkt 117,4°) mit Kalilauge (1:6) auf dem Wasserbade. Es krystallisirt aus Alkohol oder Aether in grossen Prismen. In beiden Lösungsmitteln löst es sich leicht.

Das Kaliumsalz $C_6H_2(NO_2)_2BrOK$ krystallisirt aus heissem Wasser in sehr langen hellgelben wasserfreien Nadeln. Erkalte die Lösung, so färben sich die Krystalle dunkler und decrepitiren dabei stark.

m-Bromdinitroanisol, aus dem Phenol mittelst Jodmethyl dargestellt, krystallisirt aus Aether in kleinen Prismen, aus Alkohol in sehr dünnen rhombischen Tafeln. Es schmilzt bei 109,4°²¹⁾.

Dibromnitrophenole $C_6H_2(NO_2)Br_2(OH)$.

1) Dibrom-o-nitrophenol ($OH:Br:Br:NO_2 = 1:2:4:6$) bildet sich beim Nitriren von α -Dibromphenol²¹⁾, von zweifach gebromter Phenolsulfosäure²⁸⁾ und von zweifach gebromter Phenoldisulfosäure²⁸⁾; ferner durch Bromiren einer

Lösung von o-Nitrophenol in ätzendem oder kohlen-säurem Alkali, so lange als noch ein Niederschlag entsteht und durch directes Bromiren von o-Nitrophenol^{30) 31) 44)}. Krystallisirt aus Alkohol in grossen goldgelben monoklinen Prismen³⁵⁾ vom Schmelzpunkt 117,5°. Es ist leicht sublimirbar und mit Wasserdämpfen flüchtig; in Wasser sehr schwer löslich. Das Kaliumsalz $C_6H_4(NO_2)Br_2OK$ bildet scharlachrothe wasserfreie Nadeln, die sich in heissem Wasser reichlich, in kaltem Wasser wenig lösen.

Dibrom-o-nitroanisol $C_6H_4(NO_2)Br_2OCH_3$ bildet lange, schwach grünlichgelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 76,7°. In kaltem Alkohol ist es wenig löslich; beim Erhitzen mit alkoholischem Ammon auf 170° geht es in das bei 127,3° schmelzende Dibrom-o-nitroanilin über²¹⁾.

Dibrom-o-nitrophenetol $C_6H_4(NO_2)Br_2OC_2H_5$, durch 10 stündiges Erhitzen von Dibromnitrophenolsilber mit Jodäthyl und Alkohol auf 100° dargestellt, schmilzt nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol bei 46°³¹⁾.

Dibrom-o-nitrophenylbenzyläther $C_6H_4(NO_2)Br_2OC_7H_7$ scheidet sich aus Aether in monoklinen Krystallen ab. Schmelzpunkt 84,5°³⁷⁾.

2) Dibrom-p-nitrophenol ($OH:Br:Br:NO_2 = 1:2:6:4$) entsteht in fast der berechneten Menge, wenn man 1 Mol. p-Nitrophenol in 2 Mol. Brom allmählig einträgt^{30) 45)}. Wenn man eine alkoholische Lösung von p-Nitrophenolsulfosäure mit alkoholischer Bromlösung versetzt, so bildet sich Dibromnitrophenol neben Bromnitrophenolsulfosäure. Das Phenol wird vermöge der grossen Löslichkeit seines Barytsalzes von der Säure getrennt⁴⁶⁾. Dibrom-p-nitrophenol bildet sich ferner beim Nitriren von zweifach gebromter p-Phenolsulfosäure²⁸⁾ und beim Behandeln von Tribromphenol mit 1 Aeq. Salpetersäure, die vorher mit Eisessig verdünnt ist⁴¹⁾. Endlich bildet sich der Methyläther beim Erwärmen von Dibromanissäure und rauchender Salpetersäure³²⁾ und das freie Phenol noch neben Bromsalicylsäure, wenn man eine Eisessiglösung von Amidonitrosalicylsäurebromhydrat mit salpetriger Säure behandelt und aufkocht oder besser, wenn man eine Eisessiglösung von Nitrosalicylsäure mit der berechneten Menge Brom erwärmt. Das Dibromnitrophenol wird von der Bromsalicylsäure durch Destillation mit Wasser getrennt⁴⁷⁾. Das Dibrom-p-nitrophenol krystallisirt aus Alkohol in Nadeln. Der Schmelzpunkt liegt bei 142°⁴⁷⁾, 141°^{28) 30)}, 144°⁴⁶⁾. Einige Grade oberhalb des Schmelzpunktes zersetzt es sich. Es ist schwer löslich in Wasser, mit Wasserdämpfen flüchtig.

Das Bariumsalz $[C_6H_4(NO_2)Br_2O]_2Ba$ krystallisirt in gelben Nadeln mit 10 Mol. Wasser³⁰⁾, mit ebenfalls 10 Mol. Wasser in grünen Nadeln⁴⁷⁾. Concentrirte Lösungen des Salzes zeigen eine braune, verdünnte eine grüne Farbe. Die Krystalle verlieren über Schwefelsäure Wasser und werden roth; sie enthalten dann noch $3\frac{1}{2}$ Mol. Wasser⁴⁶⁾.

Das Kaliumsalz $C_6H_4(NO_2)Br_2OK$ krystallisirt sowohl mit 2 Mol. Wasser als wasserfrei^{30) 46)}; gelbe Nadeln, löslicher in heissem Wasser als im kaltem, schwerer löslich als das Ammonium- und Natriumsalz.

Dibrom-p-nitroanisol $C_6H_4(NO_2)Br_2OCH_3$, aus dem Phenol mittelst Jodmethyl dargestellt³¹⁾ oder durch Erwärmen von Dibromanissäure mit rauchender Salpetersäure erhalten³²⁾; krystallisirt aus Alkohol, in dem es sich nicht allzu leicht löst, in Nadeln vom Schmelzpunkt 122,6°. Es liefert beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak auf 180° Dibrom-p-nitroanilin (Schmelzpunkt 202,5°)²¹⁾.

Dibrom-p-nitrophenetol $C_6H_4(NO_2)Br_2OC_2H_5$, durch 10 stündiges Erhitzen von Dibrom-p-nitrophenolsilber mit Jodäthyl auf 100° dargestellt, krystallisirt in zolllangen quadratischen Säulen vom Schmelzpunkt 108°³¹⁾.

Dibrom-p-nitrophenylbenzyläther $C_6H_4(NO_2)Br_2OC_7H_7$ bildet zolllange farblose Prismen vom Schmelzpunkt 93,5°³⁷⁾.

3) Lässt man 2 Mol. Brom auf 1 Mol. trocknes m-Nitrophenol in der Wärme einwirken, so erhält man Dibrom-m-nitrophenol, verunreinigt durch Nitrophenol, Bromnitrophenol und Tribromnitrophenol. Von ersteren beiden wird es durch Behandlung mit warmem Wasser, von Tribromnitrophenol durch Ueberführen in sein Bariumsalz getrennt. Dibrom-m-nitrophenol $C_6H_4(NO_2)Br_2OH$ ist in warmem Wasser ziemlich leicht löslich. Es krystallisirt aus verdünntem Alkohol in schwach gelb gefärbten Blättern; Schmelzpunkt 91°; das Kaliumsalz $C_6H_4(NO_2)Br_2OK + H_2O$ bildet orangerothe, in Wasser leicht lösliche Nadeln; das Bariumsalz $[C_6H_4(NO_2)Br_2O]_2Ba + 6H_2O$, rothe, in Wasser sehr leicht lösliche Nadeln; das Silbersalz $C_6H_4(NO_2)Br_2OAg$ bildet ein rothes, in Wasser schwer lösliches Pulver. Jodäthyl verwandelt das letztere in Dibrom-m-nitrophenetol $C_6H_4(NO_2)Br_2OC_2H_5$, Schmelzpunkt 110°, welches durch Zinn und Salzsäure zu Dibrom-m-phenetidid $C_6H_4(NH_2)Br_2OC_2H_5$ reducirt wird. Das

Phenetidin ist ein auch unter 0° nicht erstarrendes Oel; es bildet mit Säuren und Salzen krystallisirte Salze und Doppelsalze ⁵³).

Tribrom-m-nitrophenol $C_6H(NO_2)Br_3OH$ bildet sich in fast der berechneten Menge, wenn m-Nitrophenol mit 3 Mol. Brom und Wasser in Röhren kurze Zeit auf 100° erwärmt wird. Es krystallisirt in nur wenig gefärbten Nadeln vom Schmelzpunkt 85° ; ist auch in heissem Wasser wenig löslich, dagegen leicht in Alkohol und Aether. Das Kaliumsalz $C_6H(NO_2)Br_3OK$ bildet kleine hellrothe Warzen; das Bariumsalz $[C_6H(NO_2)Br_3O]_2Ba + H_2O$ krystallisirt ebenso, es ist in Wasser sehr schwer, in Alkohol aber leichter löslich. Das hellgelbe Silber-salz $C_6H(NO_2)Br_3OAg$ wird von Jodäthyl in Tribrom-m-nitrophenetol $C_6H(NO_2)Br_3OC_2H_5$ verwandelt, welches aus Alkohol in grossen, bei 79° schmelzenden Prismen krystallisirt. Tribrom-m-phenetidin $C_6H(NH_2)Br_3OC_2H_5$ ist ölig; die Salze desselben krystallisiren aber gut, und zwar das Chlorhydrat, das Sulfat und das Zinndoppelsalz in weissen Nadeln ⁵³). Das von Dacomo ⁵⁴) durch Verseifen von o-nitrobenzoyl-Tribrom-m-nitrophenol und m-nitrobenzoyl-Tribrom-m-nitrophenol mit Aetzkali dargestellte Tribrom-m-nitrophenol schmilzt bei 89° ; das Bariumsalz krystallisirt mit 8 Mol. Wasser. Trotzdem sind die beiden Phenole identisch. Das Ammoniumsalz $C_6H(NO_2)Br_3ONH_4$ bildet mikroskopisch kleine, in kaltem Wasser wenig lösliche, in Weingeist leicht lösliche Nadeln; das Magnesiumsalz $[C_6H(NO_2)Br_3O]_2Mg$ rothe Blättchen, in Wasser ziemlich leicht löslich; das Kaliumsalz $C_6H(NO_2)Br_3OK + H_2O$ rothe Drusen. Aus dem in Prismen vom Schmelzpunkt $81,5^{\circ}$ krystallisirenden Benzoyltribromphenol wurden m-nitrobenzoyl-Tribrom-m-nitrophenol $C_6H(NO_2)Br_3O.CO.C_6H_4.NO_2$ (Nadeln vom Schmelzpunkt $153,8^{\circ}$) und o-nitrobenzoyl-Tribrom-m-nitrophenol (Nadeln vom Schmelzpunkt $129,2^{\circ}$) dargestellt. Die beiden letzteren Phenole liefern beim Verseifen mit Aetzkali Tribrom-m-nitrophenol neben m- resp. o-Nitrobenzoesäure.

Jodnitrophenole $C_6H_3(NO_2)J(OH)$.

1) und 2) Zwei isomere Jod-o-nitrophenole von noch unbekannter Constitution erhält man, wenn o-Nitrophenol in Eisessig gelöst und diese Lösung mit der berechneten Menge Jod, ebenfalls in Eisessig gelöst, gemischt und zu dem Gemisch die berechnete Menge Quecksilberoxyd gegeben wird. Die vom Quecksilberjodid abfiltrirte Flüssigkeit wird mit Wasser verdünnt, die abgeschiedenen Jodnitrophenole mit Wasser gewaschen und in verdünnter Kalilauge gelöst; die eingetrockneten Kalisalze werden dann mit Alkohol extrahirt und die Lösung zur Krystallisation hingestellt. Zuerst krystallisiren lange rothe Nadeln des α -Jodnitrophenolkaliums aus, aus der Mutterlauge kleine rothe Tafeln des β -Jodnitrophenolkaliums ⁴⁸).

α -Jod-o-nitrophenol bildet lange gelbe, in heissem Wasser, Alkohol und Aether leicht lösliche Nadeln, die bei 90° bis 91° schmelzen und mit Wasserdampf schwer flüchtig sind. Das Kaliumsalz $C_6H_3(NO_2)JOK$ krystallisirt in rothen Nadeln ohne Wasser; es ist in Wasser sehr leicht, in Alkohol schwer löslich. Körner ⁴⁹) beschreibt ein bei 93° bis 94° schmelzendes Jodnitrophenol, welches er aus p-Nitrophenol erhalten haben will.

β -Jod-o-nitrophenol bildet kurze gelbe, in heissem Wasser, Alkohol und Aether leicht lösliche Nadeln, die bei 66° bis 67° schmelzen und mit Wasserdampf sehr leicht flüchtig sind. Das Kaliumsalz $C_6H_3(NO_2)JOK$ krystallisirt mit 1 Mol. Wasser in kleinen rothen goldglänzenden Blättchen oder Tafeln; sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol ⁴⁸).

3) Jod-p-nitrophenol ($OH:J:NO_2 = 1:2:4$), in derselben Weise, wie α und β , aus p-Nitrophenol dargestellt, bildet kleine derbe hellgelbe Nadeln, die in Wasser und Alkohol schwer löslich sind, mit Wasserdampf nicht flüchtig. Der Schmelzpunkt liegt bei 154° bis 155° ⁴⁸). Das Kaliumsalz $C_6H_3(NO_2)JOK + H_2O$, bildet lange gelbrothe Nadeln; es ist ziemlich schwer löslich in Wasser, noch schwerer in Alkohol.

Joddinitrophenole $C_6H_2(NO_2)_2J(OH)$.

1) o-Jod- α -dinitrophenol ($OH:J:NO_2:NO_2 = 1:2:4:6$) stellte Körner ⁵⁰) durch Jodiren von gewöhnlichem α -Dinitrophenol mittelst Jod und Jodsäure in alkalischer Lösung dar; Armstrong ¹⁹) durch Jodiren von Dinitrophenol in Gegenwart von Quecksilberoxyd. Lange haarfeine citronengelbe Nadeln aus Wasser, Schmelzpunkt 106° . Das Kaliumsalz $C_6H_2(NO_2)_2JOK$ bildet rothe monokline Tafeln, welche sich gewöhnlich sägeförmig an einander reihen.

2) p-Jod- β -dinitrophenol ($OH:J:NO_2:NO_2 = 1:4:2:6$) stellte Körner ⁵¹) durch Jodiren von β -Dinitrophenol mittelst Jod und Jodsäure in alka-

licher Lösung dar; Armstrong¹⁹⁾ aus β -Dinitrophenol mittelst Jod und Quecksilberoxyd. Es krystallisirt aus Wasser in langen chromgelben Nadeln vom Schmelzpunkt 112,9⁰, löst sich wenig in Alkohol. Das Kaliumsalz $C_6H_3(NO_2)_2JOK$ bildet lange Nadeln, im durchfallenden Lichte rubinroth, mit metallisch grünem Reflex; wenig löslich in kaltem Wasser und fast unlöslich in Kalilauge.

Dijodnitrophenole $C_6H_3(NO_2)_2J_2OH$.

1) Dijod-o-nitrophenol ($OH:J:J:NO_2 = 1:2:4:6$) wurde von Körner⁴⁹⁾ durch Jodiren von o-Nitrophenol mit Jod, Jodsäure und Alkali dargestellt. Krystallisirt aus Aetheralkohol in feinen dunkelgelben Nadeln, aus Aether in grossen glasglänzenden Prismen vom Schmelzpunkt 98⁰. Es ist wenig löslich in Wasser, leicht löslich in siedendem Alkohol und Aether. Das Kaliumsalz $C_6H_3(NO_2)_2J_2OK$ krystallisirt in braunen Nadeln ohne Wasser; das Natriumsalz $C_6H_3(NO_2)_2J_2ONa + H_2O$ in dunkelbraunen Prismen mit Goldglanz; das Silbersalz $C_6H_3(NO_2)_2J_2OAg$ ist ein schwarzbrauner Niederschlag.

2) Dijod-p-nitrophenol ($OH:J:J:NO_2 = 1:2:6:4$) wurde von Körner⁵⁰⁾ aus p-Nitrophenol, wie jenes, dargestellt. Nach Post und Brackebusch⁴⁶⁾ bildet es sich beim Jodiren einer alkoholischen Lösung von p-Nitrophenolsulfosäure in Gegenwart von Quecksilberoxyd. Von mit entstandener Jodnitrophenolsulfosäure und nicht angegriffener Nitrophenolsulfosäure wird es durch die Löslichkeit seines Ammoniaksalzes getrennt. Dijodparanitrophenol bildet sich endlich beim Jodiren von Nitrosalicylsäure in Gegenwart von Quecksilberoxyd neben Jodnitrosalicylsäure, deren Kalisalz beim Umkrystallisiren aus Alkohol erst aus den Mutterlaugen des Kalisalzes des Dijodnitrophenols ausfällt⁵⁰⁾. Krystallisirt aus Aether in grossen farblosen Prismen; aus Weingeist in weichen, wolligen, schön kanariengelben Nadeln⁵⁰⁾; schmilzt bei 156,5⁰; zersetzt sich bei 175⁰; löst sich fast gar nicht in Wasser, aber leicht in Alkohol. Das Kaliumsalz $C_6H_3(NO_2)_2J_2OK$ krystallisirt in blutrothen grünschillernden Nadeln⁵⁰⁾; das Natriumsalz $C_6H_3(NO_2)_2J_2ONa + 2H_2O$ in weichen gelbrothen Nadeln; es ist sehr löslich in Wasser, namentlich in heissem⁴⁶⁾.

Zwei isomere Dijodnitrophenole erhielt Piria⁵¹⁾ bei der Behandlung einer heissen Lösung von Anilotsäure (m-Nitrosalicylsäure) mit Jod und Kalilauge. Sie sind aber so wenig genau beschrieben (die Mittheilung ist von Hugo Schiff verfasst), dass sie sich nicht in das System einreihen lassen.

Bromjodnitrophenole $C_6H_3(NO_2)JBr(OH)$.

1) p-Brom-o-jod-o-nitrophenol ($OH:Br:J:NO_2 = 1:4:2:6$) erhielt Körner⁴⁹⁾ durch Jodiren von p-Brom-o-nitrophenol mit Jod und Jodsäure in alkalischer Lösung. Krystallisirt aus Aether in orangefarbenen Prismen oder Tafeln des monoklinen Systems⁶²⁾; Schmelzpunkt 104,2⁰; mit Wasserdämpfen flüchtig. Das Kaliumsalz $C_6H_3(NO_2)JBrOK$ krystallisirt in braunen flachen Prismen wasserfrei; das Natriumsalz $C_6H_3(NO_2)JBrONa$ mit 1 Mol. Wasser. Beide Salze sind schwer löslich.

2) o-Brom-o-jod-p-nitrophenol ($OH:Br:J:NO_2 = 1:2:6:4$) von Körner⁴⁹⁾ aus o-Brom-p-nitrophenol in derselben Weise dargestellt; krystallisirt aus Aether in farblosen Prismen; unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, leicht in Aether. Das Kaliumsalz $C_6H_3(NO_2)JBrOK$ bildet gelbe, zu Büscheln verwachsene Nadeln ohne Wasser.

6. p-Nitrosophenol.

Nitrosophenol $C_6H_4(NO)$. OH entsteht sowohl aus Phenol bei geeigneter Behandlung mit salpetriger Säure, als auch durch Zersetzung von Nitrosodimethylanilin mit warmer Natronlauge. Es bildet sich ferner bei der Einwirkung von salzsaurem Hydroxylamin auf Chinon. Zur Darstellung aus Phenol empfehlen Baeyer und Caro¹⁾ das folgende Verfahren: 5 g Phenol und 20 g Kaliumnitrit werden in einem Liter Wasser gelöst, mit Eiswasser gekühlt und unter Umschütteln allmählig mit sehr stark verdünnter Essigsäure versetzt. Nach zwölfstündigem Stehen wird die filtrirte Flüssigkeit mit Aether extrahirt, das Extract mit concentrirter Natronlauge geschüttelt und die alkalische breiige Masse auf Thonplatten gebracht, bis

Nitrosophenol: 1) Baeyer u. Caro, Ber. 7, S. 963. — 2) Stenhouse u. Groves, Ann. Chem. 188, S. 360. — 3) Köhler, Ber. 16, S. 3080. — 4) Walker, Ebend. 17, S. 399. — 5) ter Meer, Ebend. 8, S. 623. — 6) Goldschmidt, Ebend. 17, S. 213. — 7) Liebermann, Ebend. 7, S. 1099. — 8) Jäger, Ebend. 8, S. 895 u. 1499. — 9) Hirsch, Ebend. 13, S. 1908. — 10) Kimich, Ebend. 8, S. 1026. — 11) Hepp, Ebend. 10, S. 1654. — 12) Ch. Krämer, Ebend. 17, S. 1877. — 13) Lex, Ebend. 3, S. 457.

alle Flüssigkeit eingesogen ist. Aus der Lösung des übrig bleibenden Nitrosophenolnatriums wird das Nitrosophenol durch Schwefelsäure gefällt, abfiltrirt, ausgewaschen, rasch in heissem Wasser gelöst und die filtrirte Lösung nach dem Erkalten wieder mit Aether extrahirt. Stenhouse und Groves²⁾ versetzen eine Lösung von Phenol in 30 Thln. Wasser mit etwas mehr als der berechneten Menge Nitrosylsulfat, filtriren das in hellbraunen Krystallen abgeschiedene Nitrosophenol nach 20 Minuten ab, waschen es aus und trocknen es. Die Lösung von Nitrosylsulfat $\text{NO} \cdot \text{OSO}_2 \cdot \text{OH}$ in concentrirter Schwefelsäure wird in folgender Weise bereitet: In 250 g concentrirter Schwefelsäure wird die salpetrige Säure geleitet, welche aus arseniger Säure und 200 g Salpetersäure vom spec. Gew. 1,3 bis 1,31 bei einer Temperatur von 70° bis 100° entwickelt wurde. Die salpetrige Säure passiert eine leere Waschflasche, ehe sie in die Schwefelsäure eintritt. Die schwefelsaure Lösung wird dann mit noch so viel concentrirter Schwefelsäure versetzt, dass sie in 100 Thln. 15 Thle. N_2O_5 enthält. Bei dieser Concentration krystallisirt in der Kälte reichlich Nitrosylsulfat aus, in gelinder Wärme aber bleibt Alles gelöst. — Nach einem Patent von Köhler³⁾ bedient man sich zur Darstellung von Nitrosophenolen mit Vortheil der Nitrite der schweren Metalle, welche durch die Phenole ohne Zusatz von Säure zerlegt werden. Dasselbe wie die reinen Nitrite leisten Gemische von Alkalinitriten mit äquivalenten Mengen von Salzen der schweren Metalle, wie Zinksulfat oder Kupfersulfat. — Walker⁴⁾ stellt Nitrosophenolnatrium dar, indem er in eine möglichst concentrirte Lösung von 1 Mol. Natriumäthylat in Alkohol 1 Mol. Phenol und darauf 1 Mol. Amylnitrit einträgt, gut umrührt, in einer flachen Schale sofort unter einen Schwefelsäureexsiccator setzt und das nach einiger Zeit auskrystallisirte Nitrosophenolnatrium absaugt, mit Aether wäscht und auf porösen Platten trocknet.

Zur Darstellung des Nitrosophenols aus Nitrosodimethylanilin verfährt man nach Baeyer und Caro¹⁾ so, dass man 90 Thle. Wasser mit 10 Thln. Natronlauge vom spec. Gew. 1,25 in einem mit Kühler versehenen Kolben zum Sieden erhitzt und dann unter Lüftung des Stopfens 2 Thle. salzsaures Nitrosodimethylanilin in kleinen Portionen einträgt. Das Kochen wird fortgesetzt, bis die Farbe der Lösung in Rothgelb übergegangen ist. Das entweichende Dimethylamin kann man in Salzsäure auffangen; es zeichnet sich durch grosse Reinheit aus. Aus der erkalteten angesäuerten Lösung wird das Nitrosophenol mit Aether extrahirt und durch Verdunsten desselben in grossen braunen Blättern erhalten. Um es vollständig weiss zu bekommen, löst man es nach ter Meer⁵⁾ in nicht überschüssigem verdünntem Ammoniak, sättigt die Lösung mit Kohlensäure, schüttelt sie mit Thierkohle, bis sie durch Säuren weiss gefällt wird, filtrirt dann, säuert das stark abgekühlte Filtrat mit verdünnter Schwefelsäure an, saugt den Niederschlag ab und löst ihn in Aether.

Darstellung aus Chinon und Hydroxylamin (H. Goldschmidt⁶⁾): Durch alkalische Hydroxylaminlösung wird Chinon lediglich zu Hydrochinon reducirt. Von concentrirter salzsaurer Lösung wird es so heftig angegriffen, dass Verkohlung eintritt. Man verfährt aber zweckmässig in folgender Weise: 1 Thl. salzsaures Hydroxylamin in wässriger Lösung wird in eine Lösung von 1 Thl. Chinon in 300 Thln. Wasser gegossen und so lange (gewöhnlich 12 Stunden) stehen gelassen, bis der Geruch des Chinons verschwunden ist. Die mit Thierkohle geschüttelte und filtrirte Lösung wird dann mit Aether extrahirt.

Das Nitrosophenol krystallisirt aus Aether in farblosen oder schwach bräunlichgrünen Blättern des rhombischen Systems¹⁾; im Vacuum in langen farblosen Nadeln⁶⁾. Es löst sich leicht in Alkohol, Aether und Aceton und zwar mit grüner Farbe, schwerer in Eisessig und noch schwerer in Kohlenwasserstoffen. In heissem Wasser ist es löslicher als in kaltem und krystallisirt daraus in fast farblosen Nadeln oder grünlichen Blättern. Beim Kochen färbt sich die wässrige Lösung allmählig braun. In Alkalien und alkalischen Erden löst sich das Nitrosophenol mit rothbrauner Farbe. Es schmilzt nicht unzersetzt; zwischen 120° und 130° zersetzt es sich unter schwacher Verpuffung. Reines Nitrosophenol lässt sich unverändert aufbewahren, unreines wird schnell braun und schwarz. Gegen Alkalien ist es ziemlich beständig, von Säuren wird es leicht, von concentrirter Salzsäure mit Heftigkeit zersetzt. Von concentrirter Salpetersäure wird es in der Kälte, von Kalilauge und rothem Blutlaugensalz in der Wärme zu p-Nitrophenol oxydirt. Von Zinn und verdünnter Salzsäure wird es leicht zu p-Amidophenol reducirt¹⁾. Löst man es in überschüssigem Phenol und fügt wenig concentrirte Schwefelsäure hinzu, so färbt sich die Masse schön dunkelkirschroth und giebt dann mit Wasser und Kalilauge versetzt eine prachtvoll blaue Flüssigkeit (Liebermann'sche Reaction auf Nitrosoverbindungen). Auch mit anderen Phenolen, wie Resorcin und Orcin und Schwefelsäure liefert das

Nitrosophenol Farbstoffe⁷⁾. Salpetrige Säure erzeugt aus Nitrosophenol in ätherischer Lösung salpetersaures Diazophenol, Salzsäuregas unter denselben Bedingungen Dichloramidophenol neben Chlorphenol⁸⁾ und Trichloramidophenol⁹⁾. Uebergießt man Nitrosophenol mit einer Lösung von Salzsäuregas in einem Alkohol, so bilden sich Aether des Dichloramidophenols⁸⁾. Erhitzt man Nitrosophenol mit Kali auf 180°, so entsteht Azophenol⁸⁾. Beim Erwärmen von Nitrosophenol mit den Acetylverbindungen von Anilin resp. p-Toluidin bilden sich Oxyazobenzol und Azophenin, resp. Oxyazobenzotoluol und das Azophenin des p-Toluidins¹⁰⁾.

Hydroxylamin in alkalischer Lösung verwandelt das Nitrosophenol in Chinon und Hydrochinon¹¹⁾ 4).

Salze⁵⁾: Das Natriumsalz $C_6H_4(NO).ONa + 2H_2O$ scheidet sich beim Vermischen einer Lösung von 1 Thl. Natrium in Alkohol und einer Lösung von 7 Thln. Nitrosophenol in Aether als mennigrother amorpher Niederschlag ab. Aus Alkohol oder Aceton krystallisirt es in schön rothen, kurzen Nadeln von derselben Zusammensetzung. In Wasser ist es äusserst leicht löslich und zwar mit rothbrauner Farbe, in Aceton mit blaugrüner Farbe, in Aether und Chloroform ist es unlöslich. Das Kaliumsalz $C_6H_4(NO)OK$, in derselben Weise dargestellt, krystallisirt aus Alkohol oder Aceton in blaugrünen dünnen Tafeln; bisweilen auch in rothen Krystallen. Das Bariumsalz $[C_6H_4(NO)O]_2Ba$ wird aus alkoholischer Lösung durch Aether als rother krystallinischer Niederschlag gefällt. Das Silber-salz $C_6H_4(NO)OAg + H_2O$ scheidet sich beim Eingiessen von Silbernitrat in die 600fach verdünnte heisse wässrige Lösung des Natriumsalzes in schwarzvioletten Krystallen mit grünem Reflex ab.

Benzoylnitrosophenol $C_6H_4(NO).O.CO.C_6H_5$. Zu trockenem, mit trockenem Aether oder Chloroform überschichteten Nitrosophenolnatrium wird die äquivalente Menge Benzoylchlorid gefügt, gut umgeschüttelt und nach halbstündigem Stehen eingedunstet. Der mit Wasser und Soda gewaschene Rückstand wird nach dem Trocknen aus Chloroform oder einem Gemisch von Chloroform mit Alkohol, eventuell unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt. Die resultirenden gelblichen Nadeln schmelzen zwischen 168° und 175° unter Zersetzung; sie lösen sich leicht in Chloroform und heissem Alkohol, weniger in Aether⁴⁾.

Acetylnitrosophenol $C_6H_4(NO)OC_2H_5$ ist weniger beständig und noch nicht rein dargestellt worden⁴⁾.

Aethylkohlen-saures Nitrosophenol $C_6H_4(NO).O.CO_2C_2H_5$, aus dem Natriumsalz und Chlorameisensäureäthylester in derselben Weise dargestellt, ist sehr löslich in heissem Alkohol und Chloroform, weniger in Aether. Es bildet goldgelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 109°⁴⁾.

Methylkohlen-saures Nitrosophenol $C_6H_4(NO)OCO_2CH_3$ bildet gelbe Prismen vom Schmelzpunkt 137°⁴⁾.

Farbstoffe des Nitrosophenols.

Es ist oben schon der Farbenreaction gedacht worden, welche beim Zusammenbringen von Nitrosophenol, Phenol und Schwefelsäure eintritt (Liebermann'sche Reaction). Der bei dieser Reaction gebildete Farbstoff ist von Liebermann⁷⁾ und später von Ch. Krämer¹²⁾ untersucht worden, von letzterem auch in zwei Farbstoffe, einen in Aether löslichen und einen in Aether unlöslichen, getrennt worden.

Löst man 5 g Phenol unter guter Abkühlung in concentrirter Schwefelsäure, so dass sich keine Sulfosäure bildet, und setzt 20 g einer Schwefelsäure hinzu, die 5 Proc. Kaliumnitrit enthält, ohne dass die Temperatur dabei 50° übersteigt, so färbt sich die Masse zuerst braun, dann grün, röthlich und endlich schön blau. Beim Eingiessen in viel Wasser scheidet sich ein rothbrauner Niederschlag ab, der zum Theil in Aether löslich ist. Das ätherische Extract hinterlässt, nachdem es zur Entfernung der Schwefelsäure mit Bariumcarbonat geschüttelt worden ist, nach dem Filtriren beim Eindampfen eine rothe amorphe Masse, leicht löslich in Aether und Alkohol. Concentrirte Schwefelsäure und Alkalien lösen sie mit schön blauer Farbe. Dieser Farbstoff hat, bei 100° getrocknet, die Formel $C_{18}H_{15}NO_3$ und ist als aus 1 Mol. Nitrosophenol und 2 Mol. Phenol unter Austritt von Wasser entstanden zu denken. Krämer nimmt an, dass der Sauerstoff der Nitrosogruppe mit den beiden Hydroxylwasserstoffen des Phenols als Wasser austritt.

Der in Aether unlösliche Theil wird in alkoholischer Lösung mit Bariumcarbonat geschüttelt. Beim Eindampfen der filtrirten Lösung bleibt eine schwarze Masse, die sich in concentrirter Schwefelsäure mit grüner, in Alkalien mit brauner Farbe löst. Die braune Lösung färbt sich an der Luft allmählig, auf Zusatz von Hypochloriten sofort violett. Dieser Farbstoff hat Aehnlichkeit mit der von Lex¹³⁾ durch Eintragen von Kaliumnitrit in wässrige Phenollösung erhaltenen Substanz; er scheint ein Oxydationsproduct des Liebermann'schen Farbstoffs zu

sein. In der That führt die Analyse der in Aether unlöslichen Masse nach dem Trocknen bei 100° zu der Formel $C_{18}H_{17}NO_5$. Sie enthält also ein Molekül Wasser und ein Atom Sauerstoff mehr, als der in Aether lösliche Farbstoff.

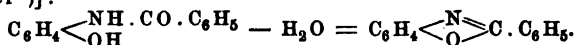
Amidophenole.

Die Amidophenole und ihre Substitutionsproducte sind zum allergrössten Theil durch Reduction der entsprechenden Nitroverbindungen dargestellt worden. Die gewöhnlich angewendeten Reductionsmittel sind Schwefelammonium und Zinn und Salzsäure. Von diesen wirkt das Schwefelammonium schwächer, so dass man mittelst desselben aus mehrfach nitrirten Phenolen Amidonitrophenole darstellen kann. Halogensubstituirte p-Amidophenole lassen sich durch die directe Einwirkung von Chlor oder Brom auf p-Amidophenol darstellen. Halogensubstituirte Amidophenyläther entstehen auch in der Orthoreihe durch directe Einwirkung der Halogene auf Amidophenyläther.

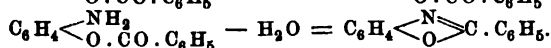
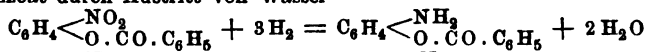
Eine zweite Bildungsweise von Amidophenolen besteht in dem Zerfall von Amidooxybenzoesäuren in Kohlensäure und Amidophenole durch Erhitzen.

Die Amidophenole sind Basen und zwar verbinden sich die Monamidophenole mit einem, die nicht substituirten Diamidophenole mit zwei und die nicht substituirten Triamidophenole mit drei Molekülen einer einwerthigen Säure zu meist gut krystallisirten Salzen. Die substituirten Di- und Triamidophenole sind einwerthig. Der Aethyläther des für sich noch nicht isolirten Tetraamidophenols ist zweiwerthig. Mit Basen verbinden sich die Amidophenole nicht mehr zu Salzen; auch nicht die halogensubstituirten Amidophenole. Die Nitroamidophenole haben dagegen wieder sauren Charakter; ihre Aether basischen. Die Aether und Ester der Amidophenole werden fast alle durch Reduction der entsprechenden nitrirten Aether oder Ester gewonnen. Lässt man die Jodide von Alkohol- oder Säureradicalen auf Amidophenole einwirken, so wird in erster Linie der Wasserstoff der Amidgruppe ganz oder zur Hälfte durch Radicale ersetzt. Die zweifach alkylirten Amidophenole vereinigen sich dann weiter mit den Elementen eines Alkohols zu Ammoniumbasen.

Die Amidophenole der Orthoreihe, welche ein Säureradical in der Amidgruppe enthalten, haben die Eigenthümlichkeit, dass sie sehr leicht Wasser abspalten, um zu sogenannten Anhydroverbindungen zu werden. Dabei wird der Wasserstoff aus der Amid- und Hydroxylgruppe des Phenols, der Sauerstoff aus dem Säureradical entnommen. So entsteht aus Benzoyl-o-amidophenol unter Austritt von Wasser Benzenylamidophenol oder Anhydrobenzamidophenol [Ladenburg¹⁾, Hübner²⁾, Böttcher³⁾]:

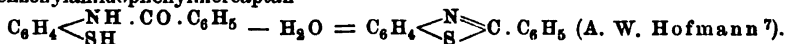


Dasselbe Anhydrobenzamidophenol entsteht bei der Reduction von o-Nitrophenylbenzoat durch Austritt von Wasser



Mit Acetessigäther vereinigt sich o-Amidophenol ebenfalls unter Austritt von einem Molekül Wasser⁴⁾. Mit Schwefelkohlenstoff unter Austritt von Schwefelwasserstoff⁵⁾ 6). [Auch das Trimethylamidophenol-oxydhydrat der Orthoreihe liefert beim Erwärmen ein Anhydrid; doch ist diese letztere Anhydridbildung nicht mit jenen zu vergleichen, indem sich der Phenolsauerstoff nicht mit Kohlenstoff, sondern mit dem Phenolstickstoff verbindet. Sie findet sich auch in der Parareihe, namentlich in den Chinonchlorimiden und Indophenolen (siehe unten)].

Den oben genannten Anhydrobasen analoge Schwefelverbindungen leiten sich vom o-Amidophenylmercaptan ab; aus Benzoyl-o-Amidophenylmercaptan wird Benzenylamidophenylmercaptan



Amidophenole, Azo- und Diazophenole: ¹⁾ Ladenburg, Ber. 9, S. 1524; 10, S. 1123. — ²⁾ Hübner, Ebend. 15, S. 365; Ann. Chem. 210, S. 378. — ³⁾ Böttcher, Ber. 16, S. 629 u. 1933. — ⁴⁾ Hantzsch, Ebend. 16, S. 1948. — ⁵⁾ Dünner, Ebend. 9, S. 465. — ⁶⁾ Kulckhoff, Ebend. 16, S. 374 u. 1825. — ⁷⁾ A. W. Hofmann, Ebend. 13, S. 8 u. 1223. — ⁸⁾ A. W. Hofmann, Ann. Chem. 103, S. 351. — ⁹⁾ Schmitt u. Cook, Kekulé's Lehrbuch 3, S. 62. — ¹⁰⁾ Körner, Ebend. 3, S. 62. — ¹¹⁾ Fittica, Ber. 13, S. 1535. — ¹²⁾ Natanson, Ebend. 13, S. 711. — ¹³⁾ Brunck, Zeitschr. Chem.

Ortho-Amidophenol und dessen Derivate.

o-Amidophenol $C_6H_4.NH_2.OH$ erhielt zuerst A. W. Hofmann⁸⁾, indem er Schwefelwasserstoff in eine alkalische Lösung von o-Nitrophenol leitete, als eine in weissen Nadeln krystallisirende, in Wasser, Alkohol und Aether lösliche, leicht veränderliche Verbindung. Nach Schmitt und Cook⁹⁾ reducirt man das o-Nitrophenol mit Zinn und Salzsäure, entfernt die überschüssige Salzsäure durch Eindampfen und das Zinn nach Zusatz von viel Wasser durch Schwefelwasserstoff und dampft das Filtrat im Schwefelwasserstoffstrome ein, wonach das salzsaure Amidophenol in Nadeln übrig bleibt. Aus der Lösung des salzsauren Salzes fällt es nach Körner¹⁰⁾ durch Zusatz von Pottasche in perlmutterglänzenden, rhombischen Schuppen, die bei 170° schmelzen und schon bei niedrigerer Temperatur in farblosen rhombischen Tafeln sublimiren. Nach Körner löst es sich in 59 Thln. Wasser von 0°, in 23 Thln. Alkohol, viel leichter aber in Aether. Da das „vierte“ Nitrophenol Fittica's¹¹⁾ nach der Untersuchung von Natanson¹²⁾ nichts Anderes ist, als o-Nitrophenol, so ist auch Fittica's viertes Amidophenol als o-Amidophenol anzusehen. Es krystallisiert nach Fittica aus Alkohol in Nadeln, die bei 151° schmelzen. Das salzsaure Salz beginnt bei 230° unter Zersetzung zu sublimiren, das ebenfalls in Nadeln krystallisirende schwefelsaure Salz bei etwa 220°. Nach Schmitt und Cook löst sich das in Nadeln krystallisirende salzsaure Salz $C_6H_4.NH_2.OH.HCl$ in 1,25 Thln. Wasser von 0° und in 2,36 Thln. Alkohol; das schwefelsaure Salz $(C_6H_4.NH_2.OH)_2.H_2SO_4$ krystallisiert in rhombischen Prismen. Die von denselben Autoren aufgeführte, bei 150° schmelzende, erst in 65 Thln. Wasser und 40 Thln. Alkohol lösliche Essigsäureverbindung mag ein unreines Acetylamidophenol gewesen sein. Das o-Amidophenol verändert sich leicht beim Liegen an der Luft und beim Kochen seiner wässrigen Lösung. Beim Eintragen in rauchende Schwefelsäure liefert es Amidophenol-p-Sulfoäure. Chlor oder Brom lässt sich nicht in das Phenol, wohl aber in seine Aether einführen. Durch salpetrige Säure wird das Amidophenol in o-Diazophenol verwandelt. Diazoamidoderivate sind nicht von den freien Phenolen, sondern nur von den Aethern bekannt. Beim Erwärmen mit Salzsäure, Kupferchlorür und Natriumnitrit wird es zu o-Chlorphenol. Beim Erhitzen von o-Amidophenol, o-Nitrophenol, Glycerin und Schwefelsäure bildet sich o-Oxychinolin¹³⁾ (s. Bd. IV, S. 1025); bei Anwendung von Milchsäure anstatt des Glycerins Oxychinaldin (s. Bd. IV, S. 1037). Die bei der Einwirkung von Alkohol- und Säurechloriden, von Säuren, Schwefelkohlenstoff und von Acetessigäther entstehenden Producte werden im Folgenden eingehend besprochen werden.

o-Amidophenylmethyläther, o-Anisidin $C_6H_4.NH_2.O.CH_3$ wurde zuerst von Brunck¹⁴⁾ durch Reduction von o-Nitroanisol mittelst Zinn und Salzsäure dargestellt; später von Mühlhäuser¹⁵⁾ auf dieselbe Weise dargestellt und eingehend untersucht.

Das o-Anisidin ist eine farblose stark lichtbrechende Flüssigkeit von eigenthümlichem Geruch. Bei blossem Stehen an der Luft färbt es sich ähnlich dem Anilin schwarzbraun. Es siedet unter 734 mm Druck bei 226,5°. Mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure giebt es eine schön weinrothe Färbung. Wird die Oxydation weiter fortgesetzt, so bilden sich gelbe sublimirbare, bei 138° schmelzende Nadeln, wahrscheinlich Methyloxychinon. Das Condensationsproduct aus o-Anisidin und p-Nitrobenzaldehyd, s. unter Substitutionsproducte des Phenols mit organischen Radicalen.

Das chlorwasserstoffsäure Anisidin $C_6H_4.(OCH_3).NH_2.HCl$ krystallisiert aus Alkohol in büschelförmig gruppirten Nadeln, die unzersetzt sublimirbar sind; leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwieriger in Aether. Das bromwasserstoffsäure Salz $C_6H_4.(OCH_3).NH_2.HBr$ verhält sich ebenso. Das jodwasserstoffsäure Salz $C_6H_4.(OCH_3).NH_2.HJ$ bildet mehrere Centimeter lange Spiesse; in Alkohol und Wasser leicht löslich, nicht sublimirbar. Das Nitrat $C_6H_4.(OCH_3).NH_2.HNO_3$ bildet rhomboëdrische Blätter. Das neutrale schwefelsaure Salz

1867, S. 205. — ¹⁴⁾ Mühlhäuser, Ann. Chem. 207, S. 238. — ¹⁵⁾ Herold, Ber. 15, S. 1685. — ¹⁶⁾ Förster, J. pr. Chem. [2] 21, S. 344; Ber. 13, S. 818. — ¹⁷⁾ Groll, J. pr. Chem. [2] 12, S. 208. — ¹⁸⁾ Griess, Ber. 13, S. 246 u. 647. — ¹⁹⁾ Morse, Ebd. 11, S. 232. — ²⁰⁾ Post, Ann. Chem. 205, S. 33. — ²¹⁾ Vater, Ber. 17, Ref. S. 324; J. pr. Chem. [2] 29, S. 286. — ²²⁾ Grönvick, Bull. soc. chim. [2] 25, p. 178. — ²³⁾ Fritzsche, Ber. 12, S. 2178; J. pr. Chem. [2] 20, S. 267. — ²⁴⁾ Thate, Ber. 17, Ref. S. 328; J. pr. Chem. [2] 29, S. 145. — ²⁵⁾ Zincke u. Hebebrand, Ber. 17, Ref. S. 577; Ann. Chem. 226, S. 60. — ²⁶⁾ Schmitt u. Andresen, Ber. 15, S. 83; J. pr. Chem. [2] 24, S. 426. — ²⁷⁾ G. Fischer, Ber. 12, S. 1208; J. pr. Chem. [2]

$[C_6H_4(OCH_3)NH_2]_2 \cdot H_2SO_4$ krystallisirt aus Wasser in röthlich gefärbten grossen Krystallen; das saure schwefelsaure $C_6H_4(OCH_3)NH_2 \cdot H_2SO_4$ und das saure oxalsaure Anisidin $C_6H_4(OCH_3)NH_2 \cdot C_2O_4H_2$ ebenso. Pikrinsaures Anisidin $C_6H_4(OCH_3)NH_2 \cdot C_6H_3(NO_2)_3OH$ scheidet sich beim Mischen ätherischer Lösungen als schwefelgelber Niederschlag aus, der aus Alkohol umkrystallisirt, in gelben Nadelchen erscheint, und in kaltem Alkohol und in Aether schwierig löslich ist¹⁴⁾. Das Platindoppelsalz $[C_6H_4(OCH_3)NH_2 \cdot HCl]_2PtCl_4$ ist unbeständig¹⁵⁾.

o-Amidophenyläthyläther $C_6H_4NH_2 \cdot (OC_2H_5)$, durch Reduction von o-Nitrophenetol mittelst Zinn und Salzsäure und Destillation aus der mit Alkali übersättigten, noch das Zinn enthaltenden Lösung mit Wasserdampf dargestellt,

- 19, S. 318. — ²⁸⁾ Bendix, Ber. 11, S. 2264. — ²⁹⁾ Berlinerblau, Ebend. 17, Ref. S. 809; J. pr. Chem. [2] 30, S. 97. — ³⁰⁾ Faust u. Saame, Ann. Chem. Suppl. 7, S. 193. — ³¹⁾ Schmitt u. Glutz, Ber. 2, 51. — ³²⁾ F. Fischer, Ann. Chem. Suppl. 7, S. 189. — ³³⁾ Schütt, Ber. 16, S. 2069 u. 18, Ref. S. 556; J. pr. Chem. [2] 32, S. 61. — ^{33a)} Hölz, J. pr. Chem. [2] 32, S. 65. — ³⁴⁾ Stadel u. Damm, Ebend. 11, S. 1749; Ann. Chem. 217, S. 24. — ³⁵⁾ Möhlau u. Oemichen, Ber. 15, S. 84; J. pr. Chem. 24, S. 476. — ³⁶⁾ Laurent u. Gerhardt, Ann. Chem. 75, S. 68. — ³⁷⁾ Henking, Inauguraldiss., Göttingen 1873. — ³⁸⁾ Barbaglia, Ber. 7, S. 1259. — ³⁹⁾ Cahours, Ann. Chem. 74, S. 301. — ⁴⁰⁾ Andraee, Ber. 13, S. 819; J. pr. Chem. [2] 21, S. 318. — ⁴¹⁾ Bantlin, Ber. 11, S. 2106. — ⁴²⁾ Griess, Ann. Chem. 109, S. 291. — ⁴³⁾ Faust, Zeitschr. Chem. 1871, S. 339. — ⁴⁴⁾ Faust u. Müller, Ann. Chem. 173, S. 315. — ⁴⁵⁾ Wöhler, Pogg. Ann. 13, S. 448. — ⁴⁶⁾ Girard, Ann. Chem. 88, S. 281. — ^{46a)} Kuhlmann, JB. 1864, S. 254. — ⁴⁷⁾ Pugh, Ebend. 96, S. 83. — ⁴⁸⁾ Lea, JB. 1861, S. 637. — ⁴⁹⁾ Petersen, Zeitschr. Chem. 1868, S. 377. — ⁵⁰⁾ Griess, Ann. Chem. 113, S. 208. — ⁵¹⁾ Griess, J. pr. Chem. [2] 5, S. 1. — ⁵²⁾ Griess, Ber. 15, S. 447. — ⁵³⁾ Fritzsche, Ann. Chem. 110, S. 166. — ⁵⁴⁾ Baeyer u. Caro, Ber. 7, S. 965. — ⁵⁵⁾ Schmitt, JB. 1864, S. 423. — ⁵⁶⁾ Lossen, Ann. Chem. 175, S. 296. — ⁵⁷⁾ Schmitt u. Andresen, Ber. 14, S. 1404; J. pr. Chem. [2] 23, S. 435. — ⁵⁸⁾ Schmitt u. Bennewitz, J. pr. Chem. [2] 7, S. 1. — ⁵⁹⁾ Hirsch, Ber. 13, S. 1903; Ebend. 11, S. 1981. — ⁶⁰⁾ Andresen, Ebend. 14, S. 533; J. pr. Chem. [2] 23, S. 167. — ⁶¹⁾ Körner, JB. 1867, S. 615. — ⁶²⁾ Schmitt, J. pr. Chem. [2] 19, S. 317. — ⁶³⁾ Skraup, Ber. 15, S. 893. — ⁶⁴⁾ Salzkowski, Ebend. 7, S. 1009. — ⁶⁵⁾ Schiff, Ebend. 11, S. 1840; Ann. Chem. 201, S. 358. — ⁶⁶⁾ Köhler, Ber. 17, Ref. S. 326; J. pr. Chem. [2] 29, S. 257. — ⁶⁷⁾ Seifert, Ann. Chem. Suppl. 7, S. 202. — ⁶⁸⁾ Jäger, Ber. 8, S. 895 u. 1499. — ⁶⁹⁾ Stadel u. Damm, Ebend. 13, S. 838; Ann. Chem. 217, S. 24. — ⁷⁰⁾ Böhmer, Ber. 15, S. 83; J. pr. Chem. [2] 24, S. 449. — ⁷¹⁾ Möhlau, Ber. 16, S. 2843. — ⁷²⁾ Leilmann u. Grothmann, Ebend. 17, S. 2731. — ⁷³⁾ Silberstein, Ebend. 16, S. 794; J. pr. Chem. [2] 27, S. 98. — ⁷⁴⁾ Andresen, Ber. 16, S. 3066; J. pr. Chem. [2] 28, S. 422. — ⁷⁵⁾ Seifert, Ber. 16, S. 3067; J. pr. Chem. [2] 28, S. 437. — ⁷⁶⁾ Köchlin u. Witt, Ber. 15, S. 92. — ⁷⁷⁾ Pfaff, Ebend. 16, S. 613 u. 1139. — ⁷⁸⁾ Gauhe, Ann. Chem. 147, S. 66. — ⁷⁹⁾ Hemilian, Ber. 8, S. 768. — ⁸⁰⁾ Griess, Ann. Chem. 154, S. 202. — ⁸¹⁾ Lautemann, Ebend. 125, S. 3. — ⁸²⁾ Beilstein, Ebend. 130, S. 244. — ⁸³⁾ Gauhe, Zeitschr. Chem. 1868, S. 90. — ⁸⁴⁾ Heintzel, Ebend. 1867, S. 338; Ber. 1, S. 111. — ⁸⁵⁾ Bamberger, Ber. 16, S. 2400. — ⁸⁶⁾ Weidel u. Gruber, Ebend. 10, S. 1137. — ⁸⁷⁾ Hepp, Ebend. 10, S. 1654. — ⁸⁸⁾ Weselsky u. Benedikt, Ann. Chem. 196, S. 339. — ⁸⁹⁾ Schmitt u. Möhlau, J. pr. Chem. [2] 18, S. 200. — ⁹⁰⁾ Andraee, Ebend. [2] 21, S. 318. — ⁹¹⁾ Bohn u. Heumann, Ber. 15, S. 3037; Ebend. 17, S. 272. — ⁹²⁾ Buchstab, Ebend. 17, Ref. S. 326; J. pr. Chem. [2] 29, S. 299. — ⁹³⁾ Schmitt, Ber. 1, S. 67. — ⁹⁴⁾ Griess, JB. 1866, S. 459. — ⁹⁵⁾ Griess, Ann. Chem. 121, S. 278. — ⁹⁶⁾ Weselsky, Ber. 8, S. 98. — ⁹⁷⁾ Weselsky u. Schuler, Ebend. 9, S. 1159. — ⁹⁸⁾ Hantzsch, J. pr. Chem. [2] 22, S. 461; Ber. 13, S. 2419. — ⁹⁹⁾ Möhlau, Ber. 15, S. 2493. — ¹⁰⁰⁾ Griess, Ann. Chem. 137, S. 84. — ¹⁰¹⁾ Kekulé u. Hidegh, Ber. 3, S. 234. — ¹⁰²⁾ Kimich, Ebend. 8, S. 1027. — ¹⁰³⁾ Wallach u. Belli, Ebend. 13, S. 525. — ¹⁰⁴⁾ Mazzara, JB. 1879, S. 465; Ber. 12, S. 2367. — ¹⁰⁵⁾ Tschirwinsky, Ber. 6, S. 560. — ¹⁰⁶⁾ Stebbins, Ebend. 13, S. 43. — ¹⁰⁷⁾ Griess, Ebend. 9, S. 627. — ¹⁰⁸⁾ Caro u. Schraube, Ebend. 10, S. 2230. — ¹⁰⁹⁾ Stebbins, Am. Chem. J. 2, p. 242. — ¹¹⁰⁾ Roussin u. Poirrier, Schultz's Chemie d. Steinkohlen-theers S. 460. — ¹¹¹⁾ Griess, Ber. 11, S. 2191. — ¹¹²⁾ Witt, Ebend. 12, S. 259. — ¹¹³⁾ Griess, Ebend. 14, S. 2032. — ¹¹⁴⁾ Griess, Ebend. 17, S. 340. — ¹¹⁵⁾ Wallach u. Schultze, Ebend. 15, S. 3020. — ¹¹⁶⁾ Wallach, Ebend. 15, S. 2825. — ¹¹⁷⁾ Reisenegger, Ebend. 16, S. 3066; Ann. Chem. 221, S. 314. — ¹¹⁸⁾ Weselsky u. Benedikt, Ber. 12, S. 226. — ¹¹⁹⁾ Liebermann u. Kostanecki, Ber. 17, S. 876. — ¹²⁰⁾ Weddige, J. pr. Chem. [2] 24, S. 251.

siedet bei 229° und wird bei -21° noch nicht starr. Er ist schwerer als Wasser und darin wenig löslich. Am Licht und an der Luft wird er rasch braun^{16) 17)}.

Oxyäthylen-o-amidophenyläther $C_6H_4(NH_2)O.C_2H_4.OH$. Wird die unter o-Nitrophenol aufgeführte Benzoesäureverbindung $C_6H_4(NO_2)O.C_2H_4.C_7H_5O_2$ mit Zinn und Salzsäure behandelt, die von Zinn befreite Lösung mit Natronlauge versetzt, mehrmals mit Aether extrahirt und der Rückstand aus Benzol umkrystallisirt, so resultirt dieser Aether in glänzenden, farblosen, allmählig braunviolett werdenden Blättchen, die bei 89° bis 90° schmelzen. Er ist wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Aether und heissem Benzol; er besitzt stark basische Eigenschaften und bildet auch mit schwachen Säuren Salze, welche sämmtlich in Wasser leicht löslich sind. Oxydationsmittel färben ihn röthlichblau. Bei der Destillation mit Benzoylchlorid scheint er in eine Anhydrobase überzugehen. Die Benzoylverbindung dieses Aethers $C_6H_4(NH_2)O.C_2H_4.C_7H_5O_2$ entsteht, wenn die oben genannte Nitroverbindung mit Zinkstaub und Ammoniak reducirt wird. Mit Aether extrahirt und aus heissem Spiritus umkrystallisirt, erscheint sie in farblosen Nadeln, die bei 98° schmelzen¹⁸⁾.

Monomethylanisidin $C_6H_4.NH(CH_3).O.CH_3$ bildet sich beim Vermischen gleicher Aequivalente von stark abgekühltem Anisidin und Jodmethyl und nachherigem Erwärmen. Es ist eine zwischen 218° und 220° siedende Base, die mit Jodwasserstoff, Pikrinsäure und Platinchlorid sehr schön krystallisirende Salze liefert¹⁴⁾. Das Platindoppelsalz $[C_6H_4:(OCH_3)NH(CH_3).HCl]_2PtCl_4$ bildet in Wasser schwer lösliche, kurze, dicke Prismen, die im trocknen Zustande beständig sind, in wässriger Lösung aber, namentlich beim Erwärmen, unter Abscheidung von Platin zersetzt werden.

Dimethylamidophenol $C_6H_4.N(CH_3)_2.OH$ bildet sich bei der trocknen Destillation von salzsaurem Trimethylamidophenol. Es krystallisirt aus Alkohol in kleinen rhombischen Prismen vom Schmelzpunkt 45° ; wenig löslich in heissem Wasser, löslich in Alkali; ferner sehr leicht in Alkohol, Aether, Essigsäure¹⁸⁾.

Dimethylanisidin $C_6H_4.N(CH_3)_2.O.CH_3$ entsteht einmal bei der Destillation von Trimethylamidophenol-oxydhydrat und von Trimethylanisylammonium-oxydhydrat¹⁸⁾, dann durch Erhitzen von Monomethylanisidin mit Holzgeist und Jodmethyl auf 120° neben dem entsprechenden Ammoniumjodid. Verdünnte Kalilauge scheidet nach Verdunsten des Holzgeistes das erstere als Oeltropfen an der Oberfläche ab, das Ammoniumjodid als weissen Niederschlag¹⁴⁾. Dimethylanisidin ist eine farblose, dem Dimethylanilin ähnlich riechende Flüssigkeit, die bei 210° bis 212° siedet. Das spec. Gew. bei 23° ist $= 1,016$. Das Platindoppelsalz $[C_6H_4(OCH_3)N(CH_3)_2.HCl]_2PtCl_4$ bildet schöne goldgelbe, in Wasser schwer lösliche Prismen.

Trimethylanisylammoniumjodür $C_6H_4(OCH_3)N(CH_3)_2.CH_3J$, dessen Darstellung schon oben erwähnt wurde, krystallisirt aus Holzgeist in prachtvollen orthorhombischen Tafeln¹⁴⁾.

Trimethylanisylammoniumoxydhydrat $C_6H_4(OCH_3)N(CH_3)_2.CH_3OH$ wird aus dem Jodür durch Silberoxyd abgeschieden; es reagirt stark alkalisch und zerfällt beim Erhitzen in Holzgeist und Dimethylanisidin. Das in gelben Blättchen oder Tafeln krystallisirende Platindoppelsalz ist sehr schwer löslich in kaltem Wasser¹⁸⁾.

Trimethylamidophenoloxhydrat $C_6H_4(OH)N(CH_3)_2.CH_3OH$, von Griess Orthotrimethylphenolammonium genannt und als krystallwasserhaltende

Verbindung $C_6H_4 \begin{array}{c} \diagup O \\ \diagdown N(CH_3)_2 \end{array} + H_2O$ betrachtet. Das Jodür dieser Base bildet sich, wenn man eine methyalkoholische Lösung von Amidophenol mit 3 Thln. Jodmethyl vermischt und von Zeit zu Zeit mit Kalilauge neutralisirt, so lange als noch Jodwasserstoffsäure frei wird. Das Ammoniumjodür trennt man nach Abdunsten des Alkohols von Jodkalium durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser. Aus der Lösung des Jodürs wird die freie Base durch Silberoxyd abgeschieden und bleibt beim Eindampfen des Filtrats als bald erstarrender Syrup zurück. Die durch Abpressen und Umkrystallisiren gereinigte Base erscheint in wohl ausgebildeten weissen Prismen; in Wasser und Alkohol schon in der Kälte leicht löslich, in Aether ganz unlöslich, von sehr bitterem Geschmack. Beim Erwärmen auf etwa

105° geht sie unter Abgabe von 1 Mol. Wasser in das Anhydrid $C_6H_4 \begin{array}{c} \diagup O \\ \diagdown N(CH_3)_2 \end{array}$ über und dieses bei der Destillation durch Atomumlagerung in Dimethylanisidin. Das zur Darstellung der Base verwendete jodwasserstoffsäure Salz krystallisirt in zu Platten zusammengewachsenen Prismen $C_6H_4.N(CH_3)_2.O.HJ + H_2O$;

es reagirt stark sauer. Halbjodwasserstoffsäures Orthotrimethylphenolammonium $[C_6H_4N(CH_3)_3O]_2.HJ$ erhält man durch Neutralisiren der wässerigen Lösung des vorigen mit Ammoniak in weissen, in Wasser schwer löslichen Nadeln. Aus Alkohol, von dem es noch weniger leicht gelöst wird, krystallisirt es in kurzen dicken Prismen. Das salzsaure Salz $C_6H_4.N(CH_3)_3O.HCl + 2H_2O$ scheidet sich in zolllangen glasglänzenden Prismen aus, in Wasser leicht löslich. Das Platindoppelsalz $[C_6H_4N(CH_3)_3O]_2PtCl_6.H_2$ ist in heissem Wasser leicht, in kaltem schwer löslich. Ein Perjodid $C_6H_4N(CH_3)_3O.HJ.J_2$ der Base bildet braune, grün schillernde, in Wasser unlösliche Blättchen. Das nitroprussidwasserstoffsäure Salz $[C_6H_4N(CH_3)_3O]_2.H_2[FeC_7(NO)]$ bildet entweder Nadeln oder vier- bis sechseckige Blättchen, von grauer Farbe mit einem Stich ins Röthliche, in kaltem Wasser schwer, in heissem leicht löslich¹⁸⁾.

o-Aethylamidophenol $C_6H_4.NH(C_2H_5).OH$ entsteht durch Erhitzen seines Aethyläthers mit concentrirter Salzsäure auf 130° und bildet kleine rhombische Tafeln. Schmelzpunkt $167,5^\circ$. Es ist sehr leicht löslich in Alkohol, ziemlich schwer in Aether und Chloroform, leichter in heissem Benzol. Die wenig beständigen Salze lösen sich leicht in Wasser und Alkohol. Das salzsaure Salz $C_6H_4(OH)NH(C_2H_5).HCl$ bildet Nadeln oder schiefe rhombische Säulen, das Platindoppelsalz $[C_6H_4(OH)NH(C_2H_5)]_2PtCl_6.H_2$ lange spitze Nadeln¹⁹⁾.

o-Aethylamidophenyläthyläther $C_6H_4.(OC_2H_5).NH(C_2H_5)$ wird dargestellt, indem man o-Amidophenol mit der äquivalenten Menge Bromäthyl einige Stunden auf 60° erwärmt. Der Aether ist eine eigenthümlich riechende Flüssigkeit, die unter 751 mm Druck bei 234° bis 236° siedet und bei $18,5^\circ$ das spec. Gew. 1,021 hat. Er ist mit Wasserdämpfen flüchtig und in jedem Verhältniss mit Aether, Benzol und Schwefelkohlenstoff mischbar. Die Salze sind in Wasser und Alkohol leicht löslich. Das salzsaure Salz $C_6H_4.(OC_2H_5)NH(C_2H_5).HCl$ bildet lange Prismen, das Platinsalz $[C_6H_4.(OC_2H_5)NH(C_2H_5)]_2PtCl_6.H_2$ lange, schiefrhombische Prismen oder Täfelchen, das bromwasserstoffsäure Salz $C_6H_4.(OC_2H_5)NH(C_2H_5).HBr$, schiefrhombische Tafeln, das jodwasserstoffsäure Salz $C_6H_4.(OC_2H_5)NH(C_2H_5).HJ$ Blättchen oder Säulen, das neutrale Oxalat $[C_6H_4.(OC_2H_5)NH(C_2H_5)]_2C_2O_4.H_2$ dicke Prismen¹⁹⁾.

Nitrosoäthylamidophenol $C_6H_4.N(NO)(C_2H_5).OH$ entsteht beim Einleiten von salpetriger Säure in eine absolut alkoholische Lösung von salzsaurem Aethylamidophenol. Blättchen vom Schmelzpunkt $121,5^\circ$; sehr leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol. Es verbindet sich weder mit Basen noch mit Säuren. Bei der Behandlung mit Zinn und Salzsäure scheint es wieder in Aethylamidophenol überzugehen¹⁹⁾.

o-Diäthylamidophenol $C_6H_4.N(C_2H_5)_2.OH$ wird aus seinem Aethyläther durch Erhitzen mit Salzsäure auf 130° dargestellt. Es ist ein gewürzhaft riechendes Oel; Siedepunkt 219° bis 220° ; sehr wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Aether und Benzol. Die Salze krystallisiren gut, sind aber leicht zersetzlich. Sie lösen sich leicht in Wasser und Alkohol. Das Platindoppelsalz $[C_6H_4(OH)N(C_2H_5)_2]_2PtCl_6.H_2$ bildet gelbliche vierseitige schiefe rhombische Säulen, das bromwasserstoffsäure Salz $C_6H_4(OH)N(C_2H_5)_2.HBr$ rhombische Tafeln¹⁹⁾. Das Chlorhydrat $C_6H_4(OH)N(C_2H_5)_2.HCl$ krystallisirt in schiefen rhombischen Säulen, meist Zwillingkrystallen.

Diäthylamidophenyläthyläther $C_6H_4N(C_2H_5)_2.O.C_2H_5$ wird dargestellt, indem man o-Amidophenol mit Jodäthyl und absolutem Alkohol auf 120° erhitzt und das entstandene Salz durch Alkali zersetzt. Es ist ein aromatisch riechendes Oel, das bei 227° bis 228° unter 754 mm Druck siedet; unlöslich in Wasser ist, und mit Alkohol, Aether und Chloroform in jedem Verhältniss sich mischen lässt¹⁹⁾.

Triäthylirtes o-Phenolammoniumjodid und triäthylirtes o-Phenetolammoniumjodid haben sich nicht darstellen lassen¹⁹⁾.

Methenylamidophenol $C_6H_4 < \overset{N}{\text{O}} > CH$. Erhitzt man o-Amidophenol einige Zeit mit Ameisensäure am Rückflusskühler, so tritt Formyl in die Amidgruppe, gleichzeitig tritt aber der Sauerstoff des Formyls mit dem noch übrigen Wasserstoff des Amids und dem Hydroxylwasserstoff als Wasser aus und es entsteht Methenylamidophenol. Destillirt man, nachdem das Erhitzen einige Zeit fortgesetzt ist, fängt das über 150° übergehende besonders auf, befreit es durch trockne Pottasche von Ameisensäure und rectificirt es noch ein- oder zweimal, so erhält man das Methenylamidophenol rein. Es ist so ein bei $182,5^\circ$ siedendes farbloses, stark lichtbrechendes Liquidum von eigenthümlichem, an Acetamid erinnerndem Geruch. Bei mässiger Temperatur erstarrt es zu wohl ausgebildeten, scheinbar monoklinen Prismen vom Schmelzpunkt $30,5^\circ$.

Beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure zerfällt es unter Aufnahme von

2 Mol. Wasser in Ameisensäure und o-Amidophenol, welches letztere in Form eines salzsauren Salzes auskrystallisirt¹⁾.

Formylamidophenetol $C_6H_4NH(COH) \cdot O \cdot C_2H_5$. Während von dem Formylderivat des o-Amidophenols nur das eben beschriebene Anhydrid bekannt ist, lässt sich das o-Amidophenetol durch die Einwirkung von Ameisensäureester in Formylamidophenetol verwandeln. Letzteres bildet Krystalle, die bei 62° schmelzen und im Wasserstoffstrom bei 292° unzersetzt destilliren¹⁷⁾.

Aethenylamidophenol $C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{N} \\ \text{O} \end{smallmatrix} > C \cdot CH_3$ bildet sich sehr leicht beim Erhitzen von o-Amidophenol mit Essigsäureanhydrid oder Eisessig und darauf folgender Destillation. Es ist eine wie das Methenylamidophenol riechende, bei 200° bis 201° siedende Base, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol. Sie muss durch Pottasche getrocknet werden, da sie mit Chlorcalcium eine Verbindung einzugehen scheint. Das spec. Gew. bei 0° ist = 1,1365. An der Luft färbt sie sich bald röthlich. Das salzsaure und schwefelsaure Salz sind zerfälschlich. Das Platindoppelsalz wurde aus der wässrigen Lösung des Chlorids als gelber krystallinischer Niederschlag gefällt; sehr löslich in Alkohol, aber wie es scheint unter Spaltung in seine Componenten¹⁾.

Acetyl-o-amidophenol $C_6H_4 \cdot NH(C_2H_5O) \cdot OH$. Während die Formylverbindung aus dem Methenylamidophenol nicht zu erhalten ist, lässt sich das Acetylamidophenol aus der Aethenylbase leicht durch Wasseraddition darstellen, indem man die Base entweder längere Zeit mit Wasser stehen lässt oder besser, wenn man sie kurze Zeit mit etwas verdünnter Schwefelsäure auf dem Wasserbade erwärmt. Im letzteren Falle scheiden sich sehr bald Krystalle der Acetylverbindung aus¹⁾. Dieselbe Verbindung entsteht auch bei der Behandlung von o-Nitrophenol mit Zinn und Eisessig¹⁸⁾. Blendend weisse Blättchen, leicht löslich in heissem Wasser und Alkohol, löslich auch in Kalilauge. Die Krystalle schmelzen bei 201° und destilliren bei höherer Temperatur zum Theil unzersetzt. Durch die Einwirkung von Phosphorsäureanhydrid wird Aethenylamidophenol regenerirt. Beim Erhitzen mit Salzsäure oder mit alkoholischem Kali auf 120° bis 130° zerfällt das Acetylamidophenol und das Aethenylamidophenol unter Aufnahme von 1 resp. 2 Mol. Wasser in Essigsäure und Amidophenol¹⁾.

Acetyl-o-amidophenylmethyläther, Acetylanisidin $C_6H_4NH(C_2H_5O) \cdot O \cdot CH_3$, entsteht leicht beim Erwärmen von o-Anisidin mit Essigsäureanhydrid oder Eisessig. Nach dem Umkrystallisiren aus Eisessig und aus heissem Wasser perlmutterglänzende Krystalle, die bei 78° schmelzen und bei 303° bis 305° sieden¹⁴⁾, Schmelzpunkt 84°¹⁵⁾. In kaltem Wasser sind sie wenig löslich. Unter der Einwirkung der Salpetersäure liefern sie ein Mono- und ein Dinitroderivat (s. unten)¹⁴⁾¹⁶⁾.

Benzenylamidophenol, Anhydrobenzamidophenol $C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{N} \\ \text{O} \end{smallmatrix} > C \cdot C_6H_5$ entsteht einmal durch Erhitzen von o-Amidophenol mit Benzoylchlorid oder Benzoesäure oder auch Phthalsäureanhydrid und nachfolgende Destillation¹⁾; zweitens durch Reduction von o-Nitrophenylbenzoat mit Zinn und Salzsäure und Zerlegen der Zinnverbindung durch Schwefelwasserstoff in kalter alkoholischer Lösung²⁾. Das Benzenylamidophenol krystallisirt aus verdünntem Alkohol in glänzenden farblosen Blättern, die bei 103° schmelzen und bei etwa 314° sieden. Es ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, löslich in Petroleumäther. Es löst sich auch in Säuren, die Salze sind aber sehr unbeständig; doch konnte das Platindoppelsalz $(C_{13}H_9NO \cdot HCl)_2PtCl_6$ aus salzsäurehaltigem Alkohol umkrystallisirt werden; es bildet schöne gelbe Prismen. Die Dinitroverbindung (Schmelzpunkt 218° bis 219° s. unter Benzoylamidophenol¹⁾³⁾²⁾). Die Angaben von Morse¹⁹⁾ sind durch die späteren Arbeiten corrigirt worden.

Benzoylamidophenylbenzoat $C_6H_4 \cdot NH(CO \cdot C_6H_5) \cdot O \cdot COC_6H_5$ entsteht bei mehrtägigem Erhitzen von salzsaurem Amidophenol mit Benzoylchlorid und etwas Benzol im offenen Gefässe auf 100° neben Benzoylamidophenol, welches letztere aus dem Reactionsproducte nach dem Waschen mit warmem Wasser und mit Sodälösung durch Petroleumäther extrahirt wird. Das Dibenzoat ist leicht löslich in Eisessig und in Benzol, schwer löslich in Alkohol; es schmilzt bei 176° und zerfällt beim Kochen mit Bariumcarbonat und Wasser in Benzoesäure und Benzoylamidophenol²⁾.

Benzoylanisidin $C_6H_4NH(COC_6H_5)OCH_3$, aus Anisidin und Benzoylchlorid dargestellt, siedet über 300° und krystallisirt aus Alkohol, in welchem es sehr löslich ist, in Prismen vom Schmelzpunkt 59,5°¹⁴⁾.

Benzoylamidophenol $C_6H_4 \cdot NH(CO \cdot C_6H_5) \cdot OH$ entsteht ausser aus dem Dibenzoat beim Erwärmen von Benzenylamidophenol mit salzsäurehaltigem Alkohol und wird daher auch bei der Reduction von Nitrophenylbenzoat erhalten,

wenn man das Zinn aus der alkoholischen Lösung durch Schwefelwasserstoff in der Wärme ausfällt³⁾. Blättchen, die bei 167° schmelzen und bei weiterem Erhitzen in die Anhydroverbindung übergehen.

Dinitrobenzoylamidophenol, Benzoylpikraminsäure $C_{13}H_8N_2O_6 = C_6H_2(NO_2)_2NH(CO.C_6H_5).OH$ bildet sich beim Nitrieren von Benzoylamidophenol in Eisessiglösung in der Kälte. Es ist eine in den meisten Lösungsmitteln schwer lösliche, bei 220° schmelzende Verbindung von stark sauren Eigenschaften. Ihr Kaliumsalz $(C_{13}H_8N_2O_6)K + 2H_2O$ krystallisiert in rothgelben, leicht löslichen Nadeln; das Ammoniumsalz $(C_{13}H_8N_2O_6)NH_4 + H_2O$ ebenso; das Bariumsalz $(C_{13}H_8N_2O_6)_2Ba + 5H_2O$ in scharlachrothen Nadeln, das Magnesiumsalz $(C_{13}H_8N_2O_6)_2Mg + 6H_2O$ und das Zinksalz $(C_{13}H_8N_2O_6)_2Zn + 3H_2O$ in gelbrothen, das Silbersalz $(C_{13}H_8N_2O_6)Ag$ in dunkelrothen Nadeln.

Beim Erhitzen mit Salzsäure auf 140° zerfällt das Dinitrobenzoylamidophenol in Benzoesäure und Pikraminsäure²⁾ 20).

Dinitrobenzenylamidophenol $C_6H_2(NO_2)_2 \begin{smallmatrix} N \\ \diagup \diagdown \end{smallmatrix} C_6H_5$ entsteht beim Erhitzen der vorigen Verbindung mit Phosphoroxchlorid auf 130° und beim Eintragen von Benzoylpikraminsäure in stärkste Salpetersäure, beide Male durch Wasserentziehung. Diese Verbindung krystallisiert aus Chloroform in kleinen farblosen Blättchen vom Schmelzpunkt 218°. In Alkohol ist sie schwer löslich²⁾.

o-Oxyphenylphthalimid oder Oxyphthalanil $C_6H_4.N[(CO)_2C_6H_4].OH$. Erhitzt man o-Amidophenol mit Phthalsäureanhydrid und destillirt nachher, so erhält man Benzenylamidophenol, erhitzt man aber nur einige Zeit auf 220° und krystallisiert das gepulverte Reactionsproduct mehrmals aus Alkohol um, so erhält man die obige Verbindung in schwach gelb gefärbten Prismen, die bei 220° schmelzen. Beim Erhitzen geht sie unter Abgabe von Kohlensäure in Benzenylamidophenol über; beim Erwärmen mit Alkalicarbonaten geht sie unter Aufnahme von Wasser in Salze der

o-Oxyphthalanilsäure $C_6H_4.NH(CO.C_6H_4.CO_2H).OH$ über, die aus ihren Salzlösungen durch Salzsäure in der Kälte ausgefällt und vorsichtig aus Alkohol umkrystallisiert in Prismen erscheint, die bei 223° schmelzen¹⁾.

o-Oxyphenylglycin $C_6H_4.NH(CH_2.CO_2H).OH + H_2O$. Werden 1 Mol. Chloressigsäure und 2 Mol. o-Amidophenol mit der zwanzigfachen Menge Wasser eine halbe Stunde zum Sieden erhitzt, die kalt filtrirte Lösung zur Entfernung von Harz mit Aether ausgeschüttelt und eingedampft, so krystallisiert die obige Verbindung aus, und zwar in farblosen, meist zu Zwillingen verwachsenen Blättchen, schwer löslich in Wasser und Aether, leicht in Alkohol. Beim Erwärmen auf 100 bis 105° gehen 2 Mol. Wasser fort und es resultirt ein aus Alkohol in Würfeln ausfallendes Anhydrid. Bei 143° geht abermals Wasser fort. Durch einstündiges Kochen mit Wasser werden die Anhydride wieder zu dem ersten Hydrat²⁾.

o-Methoxyphenylglycin $C_6H_4.NH(C_2H_5O_2).OCH_3$, aus dem o-Anisidin dargestellt, krystallisiert in länglich rechteckigen Blättchen vom Schmelzpunkt 141,5°²¹⁾.

o-Aethoxyphenylglycin $C_6H_4.NH(C_2H_5O_2).OC_2H_5$, Schmelzpunkt 120°, gleicht der Methylverbindung. Das Oxyphenylglycin und seine beiden Aether reagiren neutral, verbinden sich mit Basen und Säuren und treiben beim Erhitzen Kohlensäure aus den Alkalicarbonaten aus²¹⁾.

o-Aethoxyphenylglycinäthylester $C_6H_4.NH(C_2H_5O_2.C_2H_5).OC_2H_5$ wird in Form seines salzsauren Salzes gewonnen, wenn eine alkoholische Lösung von gleichviel Molekülen Chloressigsäureester und o-Amidophenol sechs Stunden erhitzt und dann zur Krystallisation eingedampft wird. Natronlauge fällt den freien Ester in schweren öligen Tropfen, die allmählig krystallinisch erstarren. Er ist in Alkohol und Aether leicht löslich, schwer in Wasser, mit Wasserdämpfen flüchtig²¹⁾.

o-Aethoxyphenyläthylglycin $C_6H_4.N(C_2H_5)(C_2H_5O_2).OC_2H_5$, dem vorigen isomer, wird durch Erhitzen einer alkoholischen Lösung von 1 Mol. Chloressigsäure und 2 Mol. Aethylamidophenol gewonnen; es ist ein nicht krystallisirendes Oel²¹⁾.

o-Aethoxyphenyldiäthylglycinchlorid $C_6H_4.N(C_2H_5)_2.(ClC_2H_5O_2).O.C_2H_5$ entsteht beim Erhitzen von 1 Mol. Chloressigsäure mit 1 Mol. Diäthylamidophenol in ätherischer Lösung auf 100° im geschlossenen Rohr. Dasselbe ist ölig. Analysirt wurde das Platinsalz, welches sich trotz der reducirenden Eigenschaft der Glycine durch Füllen mit Aether darstellen lässt. Das freie Glycin ist unlöslich in Natronlauge, löslich in Säuren.

Die Oxyphenylglycine färben sich, wie Leucin und Tyrosin, mit Eisenchlorid blutroth, mit Kupfersulfat aber grün. Die alkalischen Lösungen lösen kein Kupfer-

oxyd, geben aber ein grünlichgelbes, organische Substanz enthaltendes Gerinnsel. Die Glycine werden durch Quecksilbernitrat gefällt, aber nicht, wie das Tyrosin, beim Kochen roth gefärbt²¹⁾.

o-Oxyphenylurethan $C_6H_4NH(CO_2C_2H_5).OH$ bildet sich bei der Digestion einer ätherischen Lösung von o-Amidophenol und Chlorameisensäureester²²⁾ und krystallisirt aus Aether-Alkohol in triklinen Tafeln, Schmelzpunkt 85° . Es ist fast unlöslich in kaltem Wasser, löslich in Alkalien, von denen es bei Siedehitze in Kohlensäure, Alkohol und Amidophenol gespalten wird. Bei der Destillation zerfällt es in Alkohol und

o-Oxycarbanil²³⁾ $C_6H_4N(CO).OH$ oder Oxycarbamidophenol⁶⁾ $C_6H_4\langle\begin{smallmatrix} N \\ O \end{smallmatrix}\rangle C(OH)$. Das Oxycarbanil krystallisirt aus Wasser in röthlichen Nadeln vom Schmelzpunkt 136° bis 138° ; es löst sich in Alkalien; leicht in Alkohol, schwerer in Aether. Beim Erhitzen mit Ammoniak im Rohr auf 160° zerfällt es in Kohlensäure und Amidophenol. Es entsteht auch durch Erhitzen von Oxyphenylharnstoff⁶⁾. Acetyloxycarbamidophenol $C_6H_4\langle\begin{smallmatrix} N \\ O \end{smallmatrix}\rangle CO.C_2H_5O$ krystallisirt in Blättchen vom Schmelzpunkt 95° 6).

o-Amidophenoxylessigsäureanhydrid $C_6H_4\langle\begin{smallmatrix} NH \\ O.CH_2CO \end{smallmatrix}\rangle$ bildet sich bei der Reduction von o-Nitrophenylglycolsäure mit Zinnchlorür²³⁾ und ferner, wenn man dieselbe, auch o-Nitrophenoxylessigsäure genannte Säure mit Eisenspänen vermischt und mit 25 Proc. Essigsäure eine Stunde auf dem Wasserbade erwärmt, die mit Wasser versetzt und noch warm filtrirte Lösung eindampft, mit Alkohol extrahirt und das in Alkohol Gelöste aus heissem Wasser und verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Das Anhydrid bildet kurze würfelförmliche Prismen; aus viel heissem Wasser umkrystallisirt lange weisse Nadeln, löslich auch in Benzol und in Aether. Es sublimirt schon bei 110° , schmilzt aber erst bei 166° bis 167° . Mit Basen vereinigt sich das Anhydrid zu theilweise gut krystallisirten Salzen der Amidosäure, welche aber leicht, zumal beim Erwärmen, wieder in die Componenten zerfallen²⁴⁾. Der von Fritzsche²³⁾ angeführte, bei 144° schmelzende Körper war wahrscheinlich ein Gemenge von Nitrosäure, Amidosäureanhydrid und gechlortem Anhydrid.

Monochlor-o-amidophenoxylessigsäureanhydrid $C_6H_3Cl\langle\begin{smallmatrix} NH \\ O.CH_2CO \end{smallmatrix}\rangle$ wird erhalten, wenn man eine warme wässrige Lösung der Chlornitrophenoxylessigsäure mit salzaurer Zinnchlorürlösung kurze Zeit auf dem Wasserbade erwärmt. Sie erscheint dann in Nadeln, die nach dem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol bei 196° bis 197° schmelzen. Das Chlor lässt sich durch concentrirte Kalilauge nicht eliminiren. Mit Basen bildet die gechlorte Säure zum Theil gut krystallisirte Salze²⁴⁾.

Base $C_{24}H_{18}N_4O_4$ scheidet sich in violetten Nadeln aus, wenn man heisse alkoholische Lösungen von Chinon und o-Amidophenol auf einander wirken lässt. Daneben bildet sich Hydrochinon. Die Base schmilzt bei 250° und sublimirt in rothen Nadeln. Sie löst sich schwer in Alkohol, Benzol und Chloroform. In verdünnten Säuren löst sie sich mit tiefrother Farbe; in verdünnten Alkalien beim Erwärmen unter Ammoniakentwicklung und Abscheidung von o-Amidophenol. Das Chlorhydrat $C_{24}H_{18}N_4O_4.2HCl$ bildet cantharidengrüne Nadeln, das Platindoppelsalz $C_{24}H_{18}N_4O_4.2HCl.PtCl_4$ braunrothe, in heissem Wasser lösliche Nadeln. Das Quecksilberchlorid- und Zinnchloriddoppelsalz sind braun, krystallinisch. Das Zinnchloriddoppelsalz bildet grüne Nadeln. Zinnchlorür reducirt das Chlorhydrat, aber die dabei entstehende farblose Base oxydirt sich an der Luft sehr rasch wieder. Das Sulfat $C_{24}H_{18}N_4O_4.H_2SO_4$ ist ein grünes Krystallpulver, das Oxalat bildet grüne, das Pikrat blaue, bei 235° unter Zersetzung schmelzende Nadeln.

Die Diacetylverbindung $C_{24}H_{18}N_4O_4(C_2H_3O)_2$, mittelst Essigsäureanhydrid dargestellt, bildet gelbe, bei 285° schmelzende, wenig in Alkohol, leicht in Eisessig und Benzol lösliche Nadeln²⁵⁾.

Die Dibenzoylverbindung $C_{24}H_{18}N_4O_4(CO.C_6H_5)_2$ bildet gelbliche, bei $244,5^\circ$ schmelzende, in heissem Eisessig und in Benzol lösliche Nadeln.

Bei vorsichtiger Oxydation mit Salpetersäure liefert die Diacetylverbindung neben Oxalsäure eine Verbindung $C_{24}H_{18}(NO_2)_4N_4O_8$, welche goldglänzende, bei 275° bis 280° unter Zersetzung schmelzende Blättchen bildet, sich in warmen Alkalien mit violetter Farbe löst und aus dieser Lösung durch Salzsäure einen in braunrothen Blättchen krystallisirenden Körper, anscheinend ein Oxyderivat, abscheiden lässt.

Mit Anilin liefert das Oxydationsproduct eine aus Eisessig in dunkelblauen, bei 229° schmelzenden Nadeln krystallisirende Verbindung. Die Dibenzoylverbindung lässt sich durch Salpetersäure nicht oxydiren. Natriumnitrit scheidet aus der salzsauren Lösung der Base eine aus Eisessig in rothen, bei 290° noch nicht schmelzenden Nadeln krystallisirende Verbindung aus. Da das Chinon auf o-Amidophenolmethyläther, analog wie auf Anilin und p-Amidophenol, unter Bildung der Verbindung $C_6H_2(NH.C_6H_4.OCH_3)_2O_2$ wirkt, da es andererseits von Acetyl-o-Amidophenol gar nicht angegriffen wird, so sind bei der Bildung obiger Base Amid- und Hydroxylwasserstoff theilhaftig²⁵⁾.

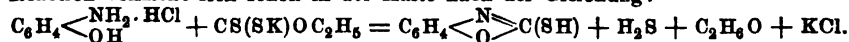
Trichlorchinonchlorimid oder Trichlorchinon verwandeln o-Amidophenetol in Dichlorchinon-Di-o-oxäthyl-anilid $C_6Cl_2O_2(NH.C_6H_4.OC_2H_5)_2$, welches aus heissem Alkohol beim Erkalten in Prismen krystallisirt; unlöslich in Wasser²⁶⁾.

Farbstoff $C_{24}H_{10}N_8O_2$ entsteht durch Oxydation von o-Amidophenol, wenn man eine Lösung von 15 Thln. rothem Blutlaugensalz in 300 Thln. Wasser allmählig mit einer Lösung von 10 Thln. salzsaurem o-Amidophenol in 300 Thln. Wasser vermischt, zum Kochen erhitzt, den entstandenen Niederschlag abfiltrirt, mit heissem Wasser auswäscht und sublimirt. Man erhält so rothe Nadeln, die bei 241° sublimiren, ohne vorher zu schmelzen. Der Dampf ist gelbgrün. In kaltem Wasser sind die Krystalle unlöslich, wenig löslich in heissem, wenig löslich auch in Alkohol, Chloroform und Aether, etwas leichter in Benzol, und zwar in allen diesen Lösungsmitteln mit rosa Farbe und grüner Fluorescenz; mit concentrirter Schwefelsäure färben sie sich indigoblau, in Säuren lösen sie sich mit blauer oder tiefvioletter Farbe. Es entstehen dabei Salze, die aber schon durch Wasser zerlegt werden; das Chlorhydrat krystallisirt in grünen, goldglänzenden Nadeln, wenn man die Base mit concentrirter Salzsäure übergiesst²⁷⁾.

Anhydro-o-amidophenolacetessigester $C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{NH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \end{smallmatrix} > C \begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{CH}_2 \end{smallmatrix} - CO_2C_2H_5$. Diese Anhydroverbindung entsteht bei etwa viertelstündigem Erhitzen äquivalenter Mengen von o-Amidophenol und Acetessigester in unbedecktem Becherglase ohne äusserlich wahrnehmbare Reaction⁴⁾. Die meist sehr schwierig erstarrende zähe Masse wird nach dem Erkalten in dem gleichen Volum Alkohol gelöst und der freiwilligen Verdunstung überlassen. Die abgepressten und wiederholt aus Alkohol umkrystallisirten dicken flächenreichen Prismen des Condensationsproductes sind durch mechanisches Auslesen von den stets daneben vorhandenen flachen Tafeln von unverändertem Amidophenol zu trennen. Sie schmelzen bei 107° bis 108° und sind in den gewöhnlichen Lösungsmitteln leicht löslich. Durch Kochen mit Wasser, Säuren und Alkalien zerfällt das Condensationsproduct unter Wasseraufnahme sehr leicht wieder in seine Componenten. Aus der alkoholischen Lösung der Anhydroverbindung fällt durch alkoholische Kalilauge der Körper

$C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{NK} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \end{smallmatrix} > C \begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{CH}_2 \end{smallmatrix} . CO_2C_2H_5 + C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{NH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \end{smallmatrix} > C \begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{CH}_2 \end{smallmatrix} CO_2C_2H_5$ als gelbweisser Niederschlag. Derselbe reagirt, mit Wasser übergossen, stark alkalisch, ist luftbeständig, wird aber schon bei 100° zersetzt. Fügt man zu einer alkoholischen Lösung äquivalenter Mengen von Anhydroverbindung und Kalihydrat Jodmethyl im Ueberschuss, lässt einige Stunden stehen, filtrirt, nachdem durch Zusatz von Aether das Jodkalium vollständig abgeschieden ist, dampft das Filtrat ein, nimmt den Rückstand in warmem Wasser auf und filtrirt, so scheiden sich allmählig der Länge nach zusammengewachsene Prismen von o-Trimethylphenylammoniumjodid $C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{N}(\text{CH}_3)_3 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \end{smallmatrix} . \text{HJ} + \text{H}_2\text{O}$, der von Griess¹⁸⁾ zuerst dargestellten, oben (S. 59) beschriebenen Verbindung, aus.

Thiocarbamidophenol $C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \end{smallmatrix} > C(\text{SH})$ ist auf drei verschiedenen Wegen erhalten worden, zuerst durch die Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf o-Amidophenol⁵⁾, dann durch Erhitzen von o-Oxyphenylthioharnstoff²⁸⁾. Das Reactionsproduct wurde damals als Oxyphenylsenföf aufgefasset. Neuerdings erhielt Kalkhoff⁶⁾ denselben Körper durch Vermischen von salzsaurem o-Amidophenol und Kaliumxanthogenat unter Zusatz von ganz wenig verdünntem Alkohol. Die Reaction vollzieht sich schon in der Kälte nach der Gleichung:



Das Thiocarbamidophenol ist leicht löslich in Aether, Eisessig, fixen Alkalien und Ammoniak, ziemlich leicht in Alkohol und heissem Wasser, schwer in kaltem. Es schmilzt bei 193° und verkohlt bei stärkerem Erhitzen. Durch Salzsäure wird es bei etwa 180° in Kohlensäure, Schwefelwasserstoff und Amidophenol zerlegt.

Die ammoniakalische Lösung hinterlässt beim Verdunsten den unveränderten Körper; mit Silbernitrat versetzt giebt sie eine amorphe Silberverbindung von der Zusammensetzung C_7H_4AgNOS , die ausserordentlich beständig ist und selbst beim Kochen mit concentrirter Kalilauge nicht geschwärzt wird.

Acethiocarbamidophenol $C_6H_4 \begin{smallmatrix} N \\ \diagup \diagdown \\ O \end{smallmatrix} CS(C_2H_5O)$ entsteht beim Erhitzen von Thiocarbamidophenol mit Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbade. Die sich beim Erkalten ausscheidenden Krystalle schmelzen nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol oder Eisessig bei 120° . In Wasser und in Alkalien ist die Acetylverbindung unlöslich⁶⁾.

Benzoylchlorid wirkt auf Thiocarbamidophenol unter Bildung von Benzoyl-amidophenolbenzoat und Benzenylamidophenol.

Oxycarbamidophenol $C_6H_4 \begin{smallmatrix} N \\ \diagup \diagdown \\ O \end{smallmatrix} C(OH)$ entsteht durch Erhitzen von Oxyphenylharnstoff und ist schon oben als Oxycarbanil, das Destillationsproduct von Oxyphenylurethan, aufgeführt worden⁶⁾.

Amidocarbamidophenol $C_6H_4 \begin{smallmatrix} N \\ \diagup \diagdown \\ O \end{smallmatrix} CNH_2$ erhielt Bendix²⁸⁾, indem er eine alkoholische Lösung von Oxyphenylsulfoharnstoff mit gefälltem Quecksilberoxyd kochte, bis ein Tropfen der filtrirten Flüssigkeit beim Kochen mit Bleinitrat und Alkali keine Schwärzung mehr hervorrief. Bendix fasste den Körper damals als Phenylharnstoff auf, Kalckhoff⁶⁾ als Amidocarbamidophenol. Der Körper krystallisirt aus Alkohol in grossen weissen Tafeln vom Schmelzpunkt 129° bis 130° . Er löst sich in Wasser, Alkohol und Aether. Mit Platinchlorid liefert seine salzsaure Lösung ein schönes Doppelsalz. Aus Ammoniak und Thiocarbamidophenol lässt er sich nicht darstellen.

Anilidocarbamidophenol $C_6H_4 \begin{smallmatrix} N \\ \diagup \diagdown \\ O \end{smallmatrix} C.NHC_6H_5$ bildet sich, wenn Thiocarbamidophenol mit Anilin bis zum Siedepunkte des letzteren erhitzt wird, während Schwefelwasserstoff entweicht. Aus der mit Salzsäure angesäuerten Lösung wird es durch Aether ausgeschüttelt. Es bildet sich ferner, wenn o-Oxythiocarb-anilid für sich erhitzt oder mit Quecksilberoxyd behandelt wird, durch Abspaltung von Schwefelwasserstoff und drittens bei der Einwirkung von Anilin auf o-Oxyphenylthioharnstoff. Aus Alkohol krystallisirt es zuweilen in weissen, meist aber in schwach röthlich gefärbten langen Nadeln, die bei 173° schmelzen und bei hoher Temperatur unzersetzt flüchtig sind. Das Anilid löst sich leicht in Alkohol, Aether und Eisessig, nicht in Wasser. Es verhält sich wie eine schwache Base, löst sich in Säuren, wird aber der sauren Lösung durch Aether entzogen. Mit Platinchlorid vereinigt es sich zu einem Doppelsalz⁶⁾.

Methylanilidocarbamidophenol $C_6H_4 \begin{smallmatrix} N \\ \diagup \diagdown \\ O \end{smallmatrix} C.N \begin{smallmatrix} CH_3 \\ C_6H_5 \end{smallmatrix}$ wird durch Kochen von Thiocarbamidophenol mit Methylanilin dargestellt und bildet ein farbloses, intensiv blau fluorescirendes syrupöses Liquidum, das weit über 360° unzersetzt destillirt und eine noch schwächere Base ist als die Anilidoverbindung. Das Platinsalz krystallisirt in zu Drusen vereinigten braungelben durchsichtigen Prismen⁶⁾.

o-Oxyphenylcarbamid $C_6H_4(OH).NH.CO.NH_2$. Zur Darstellung dieses Harnstoffes werden 3 Thle. o-Amidophenolchlorhydrat und 2 Thle. Kaliumcyanat mit wenig Wasser übergossen, der entstandene Niederschlag abfiltrirt und nach Zusatz von einigen Tropfen Wasser auf einer ganz kleinen Flamme kurze Zeit erhitzt, bis eine Probe beim Erkalten erstarrt. Das Reactionsproduct wird mit möglichst wenig Wasser ausgekocht und der aus dem Filtrat ausfallende Niederschlag mehrmals aus Wasser unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt. Um die Krystalle farblos zu erhalten, wird ihre wässrige Lösung heiss mit ein paar Tropfen Zinnchlorür versetzt, mit Schwefelwasserstoff gefällt und das Filtrat wieder eingedampft. So werden weisse kurze Prismen erhalten, die bei 154° unter Zersetzung schmelzen. Der Harnstoff löst sich in Wasser, Alkohol, Aether, Alkalien und Säuren. In Berührung mit Wasser zersetzt er sich allmählig, von Platinchlorid wird er ebenfalls zersetzt. Beim Erhitzen über seinen Schmelzpunkt zerfällt er in Ammoniak und Oxycarbamidophenol⁶⁾.

o-Oxyphenylthiocarbamid $C_6H_4(OH).NH.CS.NH_2$ bildet sich, wenn man salzsaures o-Amidophenol mit etwa dem gleichen Gewicht Schwefelcyanalkalium und so viel Wasser, als zur Lösung in der Wärme nöthig ist, auf kleiner Flamme erhitzt, bis die Masse eine dickliche Consistenz angenommen hat. Beim Auskochen mit Wasser geht der Harnstoff in Lösung, um sich aus dem Filtrat in weissen Krystallen vom Schmelzpunkt 161° abzuscheiden. In kaltem Wasser ist er

fast unlöslich, löslich in Alkalien, nicht in verdünnten Säuren. Das salzsaure Salz entsteht beim Uebergießen des Harnstoffs mit concentrirter Salzsäure; es bildet weisse Nadeln, die sich mit Platinchlorid zu einem Doppelsalz verbinden. Der Harnstoff löst sich auch in Alkohol und noch leichter in Aether. Beim Erhitzen über den Schmelzpunkt zerfällt der Oxyphenylthioharnstoff in Ammoniak und Thiocarbamidophenol, beim Erhitzen mit Anilin in Schwefelwasserstoff, Ammoniak, Amidophenol, Thiocarbamilid und Anilidocarbamidophenol. Beim Entschwefeln mittelst Quecksilberoxyds liefert er Amidocarbamidophenol²⁸⁾ 6).

o-Oxythiocarbamilid $\text{CS} \begin{smallmatrix} \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OH} \\ \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \end{smallmatrix}$ bildet sich, wenn man äquivalente Mengen o-Amidophenolchlorhydrat und alkoholische Natronlösung mit etwas weniger als der äquivalenten Menge Phenylsenföl in der Kälte stehen lässt, bis der Geruch des Senföls verschwunden ist, dann in Wasser gießt, Alkali zusetzt und filtrirt. Im Rückstande bleibt Anilidocarbamidophenol, aus dem Filtrat wird durch Salzsäure Oxythiocarbamilid abgeschieden, das nach dem Umkrystallisiren aus Weingeist in weissen glänzenden Blättchen erscheint; Schmelzpunkt 146°. Beim Erhitzen für sich und bei der Behandlung mit Quecksilberoxyd zerfällt es in Schwefelwasserstoff und Anilidocarbamidophenol⁶⁾.

Monoanisylharnstoff $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OCH}_3) \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$ wird durch Zusammen-giessen wässriger Lösungen von o-Anisidinchlorhydrat und Kaliumcyanat dargestellt. Aus dem Reactionsproducte mit heissem Wasser extrahirt und aus Alkohol umkrystallisirt, bildet er in kaltem Wasser schwer lösliche Krystalle vom Schmelzpunkt 146,5°¹⁴⁾.

Dianisylharnstoff $[\text{C}_6\text{H}_4(\text{OCH}_3)\text{NH}]_2\text{CO}$ scheidet sich neben salzsaurem Anisidin in weissen Krystallen aus, wenn Phosgen in eine Lösung von o-Anisidin in Benzol geleitet wird. Nach dem Verdunsten des Benzols wird der Rückstand durch Kochen mit verdünnter Salzsäure von salzsaurem o-Anisidin befreit und mehrmals aus Alkohol umkrystallisirt. Er bildet Krystalle, die bei 174° schmelzen, in Alkohol leicht, in Aether schwieriger löslich sind¹⁴⁾.

Monoanisylthioharnstoff $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OCH}_3)\text{NH} \cdot \text{CS} \cdot \text{NH}_2$, aus dem salzsauren Anisidin mittelst Rhodankaliums dargestellt unter schwachem Erwärmen, durch Kochen mit verdünnter Salzsäure von Anisidin befreit und aus Alkohol umkrystallisirt, bildet büschelförmig gruppirte Nadeln, die bei 152° schmelzen¹⁴⁾.

Dianisylthioharnstoff $[\text{C}_6\text{H}_4(\text{OCH}_3)\text{NH}]_2\text{CS}$ entsteht durch Einwirkung gleicher Moleküle Anisidin und alkoholischen Kalis auf einen Ueberschuss von Schwefelkohlenstoff während mehrstündigen Erhitzens auf dem Wasserbad. Mit heisser Salzsäure gewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt, bildet er blendend weisse Nadeln vom Schmelzpunkt 134,5°; in Wasser und kaltem Alkohol schwer löslich¹⁴⁾.

o-Aethoxyphenylthioharnstoff $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OC}_2\text{H}_5) \cdot \text{NH} \cdot \text{CS} \cdot \text{NH}_2$, durch Erwärmen von o-Amidophenolchlorhydrat mit Sulfoeyanammonium auf dem Wasserbad dargestellt, krystallisirt aus Alkohol, in welchem er ziemlich leicht löslich ist, in Tafeln vom Schmelzpunkt 110°. Aus alkalischen Lösungen wird er durch Salzsäure wieder gefällt; in concentrirter Salzsäure ist er löslich²⁹⁾.

o-Phenetolcyanamid $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OC}_2\text{H}_5) \cdot \text{NH} \cdot \text{CN}$ bildet sich bei der Einwirkung von Chloreyan auf o-Amidophenol in ätherischer Lösung und durch Entschwefung des eben beschriebenen Phenetolthioharnstoffs durch frisch gefälltes Bleioxyd und verdünnte Natronlauge in der Wärme. Es ist unlöslich in kaltem Wasser, wenig löslich in heissem, leicht löslich in heisser Salzsäure, heissen Alkalien, in Alkohol und in Aether. Es schmilzt bei 94°, ohne sich dabei zu polymerisiren. Mit Salzsäure im Rohr auf 120° erhitzt, zerfällt es in Amidophenol, Ammoniak, Kohlensäure und Chloräthyl. Aus alkoholischer Lösung wird durch Natriumalkoholat o-Phenetolcyanamidnatrium in mikroskopischen atla glänzenden Nadeln abgeschieden; fast unlöslich in Alkohol, ziemlich leicht löslich in Wasser. Silbernitrat fällt aus der wässrigen Lösung Phenetolcyanamidsilber als weissen käsigen Niederschlag. Weiss sind auch die analogen Verbindungen mit Quecksilber und den alkalischen Erden, dunkelviolett die Kupferverbindung. Bei der Zerlegung der Silberverbindung polymerisirt sich das Phenetolcyanamid nicht²⁹⁾.

Chlor-, Brom- und Nitroderivate des o-Amidophenols.

p-Chlor-o-amidophenol $\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl} \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{OH}$ — $(\text{OH} : \text{NH}_2 : \text{Cl} = 1 : 2 : 4)$. Nach dem Reduciren des p-Chlornitrophenols mit der berechneten Menge Zinn und überschüssiger Salzsäure scheidet sich aus der erkalteten Lösung das salzsaure Chloramidophenol $\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}(\text{OH})\text{NH}_2 \cdot \text{HCl}$ zinnfrei aus und wird durch Umkrystallisiren aus wenig heissem Wasser rein erhalten. Das Salz krystallisirt in weissen Blättchen, löst sich leicht in heissem Wasser und bleibt an

fechter Luft anfangs unverändert, giebt dann aber etwas Salzsäure ab. Das schwefelsaure Salz $[C_6H_5Cl(OH)NH_2]_2H_2SO_4$ krystallisirt in sternförmig gruppirten Nadeln³⁰⁾.

p-Chlor-o-Anisidin $C_6H_5Cl.NH_2.OCH_3$ — $[OCH_3:NH_2:Cl = 1:2:4 (?)]$. Bei der Darstellung des Anisidins im Grossen durch Reduction des o-Nitroanisols mit Zinn und Salzsäure, Entfernen des Zinns mit Zink und Destillation der alkalisch gemachten Flüssigkeit mit Wasserdämpfen bleibt in dem schwer flüchtigen schwarzen Rückstande Chloranisidin, das durch Destilliren und Umkrystallisiren aus Alkohol rein gewonnen wird. Es bildet feine weisse Nadeln oder Prismen vom Schmelzpunkt 52° , Siedepunkt 260° , leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol.

Das salzsaure Salz $C_6H_5Cl(OCH_3)NH_2.HCl$ krystallisirt aus verdünntem Alkohol in feinen Nadeln, die anfangs farblos sind, sich aber bald grünlich färben. Es ist in Aether wenig, leichter in Alkohol und noch leichter in Wasser löslich. Das Platindoppelsalz $[C_6H_5Cl(OCH_3)NH_2]_2PtCl_6H_2$ bildet in Wasser und auch in Alkohol leicht, in Aether schwer lösliche Nadeln. Das Pikrat ist wenig in Wasser, leicht in Alkohol und Aether löslich. Es krystallisirt in grünlichgelben Nadeln, die gegen 200° unter Zersetzung schmelzen. Mit salpetriger Säure in alkoholischer Lösung behandelt, liefert das Chloranisidin ein gegen 193° siedendes (Para?)-Chloranisol¹⁵⁾.

p-Chlor-Acetylanisidin $C_6H_5Cl.NH(C_2H_5O).OCH_3$, aus Chloranisidin und Essigsäureanhydrid dargestellt, krystallisirt aus heissem Wasser in glänzenden Blättchen, die bei 150° schmelzen und bei 326° destilliren¹⁵⁾.

Nitro-p-Chlor-Acetylanisidin $C_6H_5(NO_2)Cl.NH(C_2H_5O).OCH_3$ entsteht bei vorsichtigem Zufügen von rauchender Salpetersäure zu einer Eisessiglösung des vorigen. Hellgelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 185° ; in kaltem Wasser unlöslich, löslich in heissem, leicht in Alkohol, Aether, Eisessig¹⁵⁾.

Dinitro-p-Chlor-Acetylanisidin $C_6H_5(NO_2)_2Cl.NH(C_2H_5O).OCH_3$ wird durch Eintragen von gepulvertem Chloracetylanisidin in rauchende Salpetersäure erhalten. Das durch Wasser abgeschiedene Product krystallisirt aus Alkohol in braungelben, bei 165° schmelzenden Nadeln¹⁵⁾.

Trinitro-p-Chlor-Acetylanisidin $C_6H_5(NO_2)_3Cl.NH(C_2H_5O).OCH_3$ bildet sich, wenn die Lösung in rauchender Salpetersäure kurze Zeit auf dem Wasserbad erwärmt wird. Orangefarbene Nadeln vom Schmelzpunkt 198° ¹⁵⁾.

Sulfoharnstoff des Chlor-o-Anisidins $[C_6H_5Cl(OCH_3)NH_2]_2CS$ wird durch fünfständiges Erhitzen einer alkoholischen Lösung von Chloranisidin mit Schwefelkohlenstoff auf dem Wasserbad erhalten. Glänzende weisse Nadeln vom Schmelzpunkt $152,5^{\circ}$, leicht löslich in Alkohol, Aether und Eisessig¹⁵⁾.

m-Dichlor-o-Amidophenol $C_6H_3Cl_2.NH_2.OH$ — $(OH:NH_2:Cl:Cl = 1:2:4:6)$. Das salzsaure Salz scheidet sich, gemischt mit der Zinnchlorürverbindung, beim Reduciren von Dichlornitrophenol in weissen Blättchen aus. Aus stark salzsauren Lösungen scheidet sich nur salzsaures Dichloramidophenol $C_6H_3Cl_2.(OH).NH_2.HCl$ aus, welches durch Lösen in Wasser und Fällen mit Salzsäure gereinigt wird. Es löst sich leicht in Wasser und Alkohol, weniger in Salzsäure. Bei 120° sublimirt es in glänzenden Blättchen; es reducirt Silberlösung. Aus der wässrigen Lösung des salzsauren Salzes scheiden ätzende und kohlensaure Alkalien das Dichloramidophenol in weissen Schuppen aus, die sich aber rasch zersetzen. Das schwefelsaure Salz $[C_6H_3Cl_2(OH)NH_2]_2.H_2SO_4$ wird aus der salzsauren Lösung durch Schwefelsäure krystallinisch gefällt. Mit Basen verbindet sich das Dichloramidophenol nicht.

p-Brom-o-Amidophenol $C_6H_3Br.NH_2.OH$. Aus p-Brom-o-nitrophenol wird das Brom bei der Reduction mit Zinn und Salzsäure nicht eliminiert, wie es Pfaff²⁵⁾ für das Brom-m-nitrophenol angiebt. p-Brom-o-Amidophenol, aus der Lösung seines salzsauren Salzes durch kohlensaures Ammon gefällt und mehrmals aus heissem Wasser umkrystallisirt, bildet schwach gelblich gefärbte Nadeln; löslich in Alkohol, Aether, Benzol schon in der Kälte, in Wasser, Schwefelkohlenstoff, Chloroform in erheblicher Menge erst in der Wärme; Schmelzpunkt 128° . Die mit Eisenchlorid tief kirschroth gefärbte wässrige Lösung setzt bei längerem Stehen einen braunen Niederschlag ab²⁵⁾. Das Chlorhydrat $C_6H_3Br(OH)NH_2.HCl$ bildet röthlich gefärbte, in Wasser leicht lösliche Blätter; das Bromhydrat anscheinend quadratische Tafeln von lichtrosa Farbe, die an der Luft verwittern; das Nitrat dunkelbraune, flache, nicht verwitternde Prismen; das Sulfat $(C_6H_3BrNH_2OH)_2H_2SO_4$ fällt aus der alkoholischen Lösung der Base auf Zusatz von Schwefelsäure weiss, krystallinisch; aus Wasser umkrystallisirt, erscheint es in grauen glänzenden Blättchen. Das aus dem Bromamidophenol und Essigsäureanhydrid dargestellte Acet-p-Brom-o-Amidophenol $C_6H_3.Br$.

$\text{NH}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})\cdot\text{OH}$ krystallisirt aus heissem Wasser in Blättchen und Nadeln. Die zuerst ausgeschiedenen Blättchen vom Schmelzpunkt 177° , sind in Wasser erheblich schwerer löslich, als die Nadeln vom Schmelzpunkt 179° . Beide Formen sind in Alkali löslich; das Natriumsalz $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{Br}\cdot\text{NH}_2\cdot\text{ONa}$ beider krystallisirt in Blättchen, das Ammonsalz in flachen Nadeln⁸³). Die wässrige Lösung der Nadeln färbt sich mit Eisenchlorid selbst in starker Verdünnung kirschroth. Die alkoholische Lösung wird durch Salzsäure, Bromwasserstoffsäure, Schwefelsäure, Salpetersäure rosenroth, durch Ameisensäure gelbroth gefärbt. Gleichzeitig werden durch diese Säuren und durch Oxalsäure krystallisirte Salze gefällt⁸³).

p-Brom-o-Anisidin $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{Br}\cdot\text{NH}_2\cdot\text{OCH}_3 - (\text{OCH}_3:\text{NH}_2:\text{Br} = 1:2:4)$ entsteht durch Reduction von p-Brom-o-nitroanisil mit Zinn und Salzsäure in der Wärme. Das beim Erkalten ausfallende Chlorhydrat $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{Br}(\text{OCH}_3)\text{NH}_2\cdot\text{HCl}$ ist in heissem Alkohol unter schwacher Färbung leicht löslich und lässt sich aus heissem angesäuertem Wasser umkrystallisiren. Die durch Natron abgeschiedene Base krystallisirt aus Aether, Alkohol und am besten aus Benzol in Prismen. Schmelzpunkt 97° bis 98° . Sulfat $[\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{Br}(\text{OCH}_3)\text{NH}_2]_2\cdot\text{H}_2\text{SO}_4$ und Nitrat $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{Br}(\text{OCH}_3)\text{NH}_2\cdot\text{HNO}_3$ krystallisiren in Nadeln, in Alkohol viel leichter löslich als die entsprechenden Salze des Dibromanisidins⁸⁴). Das oxalsäure Salz $[\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{Br}(\text{OCH}_3)\text{NH}_2]_2\cdot\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ ist in kaltem Wasser fast unlöslich. Von warmem Wasser werden die Salze zersetzt.

Monobrom-o-Amidophenetol oder Monobrom-o-Phenetidin, aus der entsprechenden Nitroverbindung mittelst Zinn und Salzsäure in der Wärme dargestellt, wird aus seiner Verbindung mit Salzsäure abgeschieden, indem die Lösung der letzteren mit Aether überschichtet und mit Kalilauge versetzt wird. Die alkalische Lösung wird noch ein zweites Mal mit Aether extrahirt und der Abdampfrückstand der Aetherextracte aus Alkohol umkrystallisirt. Breite Nadeln mit schiefen Endflächen; Schmelzpunkt 57° ; leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol. Chlorhydrat, Sulfat und Oxalat krystallisiren in Nadeln, die in Alkohol leicht löslich sind und durch Wasser zersetzt werden⁸⁴).

o-p-Dibrom-o-Amidophenol $\text{C}_6\text{H}_2\text{Br}_2\cdot\text{NH}_2\cdot\text{OH} - (\text{OH}:\text{NH}_2:\text{Br}:\text{Br} = 1:2:4:6)$, aus dem entsprechenden Nitrophenol durch Reduction mit Zinn und Salzsäure dargestellt, krystallisirt aus Weingeist in Nadeln vom Schmelzpunkt 91° bis 92° ; das Chlorhydrat in Blättchen oder Tafelchen; das Chlorostannat $\text{C}_6\text{H}_2\cdot\text{Br}_2\text{OH}\cdot\text{NH}_2\cdot\text{HCl}\cdot\text{SnCl}_2$ in Nadeln, in Wasser ziemlich leicht löslich; das Bromhydrat in leicht löslichen Nadeln. Das o-p-Dibrom-Acet-o-amidophenol $\text{C}_6\text{H}_2\cdot\text{Br}_2\text{OH}\cdot\text{NH}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})$ fällt aus heissem Wasser beim Erkalten in gelblichen Nadeln vom Schmelzpunkt 186° 33a).

Dibrom-o-Anisidin $\text{C}_6\text{H}_2\text{Br}_2\cdot\text{NH}_2\cdot\text{OCH}_3 - (\text{OCH}_3:\text{NH}_2:\text{Br}:\text{Br} = 1:2:4:6)$. Nach Reduction von Dibrom-o-nitroanisil mit Zinn und Salzsäure wird das salzsäure Dibromanisidin $\text{C}_6\text{H}_2\text{Br}_2(\text{OCH}_3)\cdot\text{NH}_2\cdot\text{HCl}$ aus salzsaurem Wasser oder Alkohol umkrystallisirt und in Blättchen oder Nadeln erhalten. Das freie Dibrom-o-Anisidin ist ein dickes nicht erstarrendes Oel. Das in Nadeln krystallisirende, ziemlich schwer lösliche Sulfat $[\text{C}_6\text{H}_2\text{Br}_2(\text{OCH}_3)\cdot\text{NH}_2]_2\cdot\text{H}_2\text{SO}_4$ schmilzt bei 177° , das Oxalat $[\text{C}_6\text{H}_2\text{Br}_2(\text{OCH}_3)\cdot\text{NH}_2]_2\cdot\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ bei 147° bis 148° 84). Von Wasser werden die Salze zersetzt.

Dibrom-o-Amidophenetol $\text{C}_6\text{H}_2\text{Br}_2\cdot\text{NH}_2\cdot\text{OC}_2\text{H}_5$, durch Reduction der Nitroverbindung gewonnen, krystallisirt aus Alkohol in glänzenden quadratischen Krystallen vom Schmelzpunkt 92° . Chlorhydrat, Sulfat und Oxalat krystallisiren in Nadeln und sind in Alkohol leicht löslich⁸⁴).

Brom wirkt auf eine zum Sieden erhitzte Lösung von o-Amidophenetol in Eisessig unter Bildung des bei $52,5^\circ$ schmelzenden Dibromamidophenetols, wenn 1 oder 2 Mol. Brom angewendet werden⁸⁵).

Tribrom-o-Amidophenetol $\text{C}_6\text{HBr}_3\cdot\text{NH}_2\cdot\text{OC}_2\text{H}_5$ entsteht bei Anwendung von 3 Mol. Brom. Es schmilzt bei 77° und zersetzt sich bei weiterem Erhitzen unter Abgabe von Bromwasserstoff. Bei der Behandlung mit salpetriger Säure in Gegenwart von Alkohol entstehen Di- beziehungsweise Tribromdiazophenetol⁸⁵).

β - oder o-Nitro-o-Amidophenol $\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)\cdot\text{NH}_2\cdot\text{OH} - (\text{OH}:\text{NH}_2:\text{NO}_2 = 1:2:6)$. Zur Darstellung wird eine gesättigte alkoholische Lösung von Di-orthonitrophenol (Schmelzpunkt 63° bis 64°) mit höchst concentrirtem Schwefelammonium versetzt, wobei unter Schwefelwasserstoffentwicklung Dinitrophenolammonium ausfällt. Dann wird so lange Schwefelwasserstoff eingeleitet, bis eine dunkelrothe Lösung oder ein eben solcher Niederschlag entsteht. Wenig Eisessig fällt jetzt Nitroamidophenol nebst Schwefel, welche abfiltrirt, auf Ziegelsteinen getrocknet und mit Alkohol extrahirt werden. Das alkoholische Filtrat hinter-

lässt beim Verdunsten über Schwefelsäure das Nitroamidophenol als rothe glänzende Nadelchen, die erst aus Aether, dann aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert, als carminrothe Nadelchen und aus den Mutterlaugen als Prismen erhalten werden. Die Darstellung gelingt nicht immer, da auf Zusatz von Eisessig leicht Zersetzung eintritt. Beigemengter Schwefel wird aus den aus alkoholischer Lösung erhaltenen Krystallen durch wenig Wasser gefällt. Die Krystalle schmelzen bei 110° bis 111°, sind zerfliesslich in Eisessig, Aether, Benzol und Chloroform, leicht löslich in Alkohol, ziemlich löslich in siedendem Wasser und zwar mit rother Farbe, sehr schwer löslich in kaltem Wasser. Das schwefelsaure Salz $[C_6H_3(NO_2)(OH)NH_2]_2H_2SO_4$ krystallisiert aus Alkohol in farblosen Blättchen; es ist, wie alle Säureverbindungen, leicht zersetzlich; die Verbindungen mit Basen scheinen beständiger zu sein³⁰⁾.

α - oder p-Nitro-o-Amidophenol $C_6H_3.NO_2.NH_2.OH$ — $(OH:NH_2:NO_2 = 1:2:4)$ wird in ähnlicher Weise, wie das vorige, aus α -Dinitrophenol dargestellt^{30) 36) 37)}. Es krystallisiert aus heissem Wasser mit 1 Mol. Wasser in orangefarbenen Prismen, die wasserhaltig bei 80° bis 90°, wasserfrei bei 142° bis 143° schmelzen. Wasserfrei wird die Verbindung über Schwefelsäure. Sie ist fast zerfliesslich in Alkohol und in Aether. Das p-Nitro-o-amidophenol bildet mit Basen nur saure Salze, bestehend aus 1 Mol. neutralem Salz und 1 Mol. Nitro-Amidophenol³⁶⁾. Das saure Kaliumsalz $C_6H_5N_2O_3.K + C_6H_5N_2O_3$ bildet kleine tiefrothe Warzen, leicht löslich in Wasser und Alkohol; das saure Silbersalz $C_6H_5N_2O_3.Ag + C_6H_5N_2O_3$ krystallisiert in gelbbraunen Blättchen. Das Benzoylamidonitrophenol $C_6H_3(NO_2)(OH)NH.C_7H_5O$ krystallisiert aus Anilin in gelblichen Nadelchen und zersetzt sich mit heissem Alkohol oder Eisessig. Der Schmelzpunkt liegt nicht unter 200°. In Eisessiglösung mit rauchender Salpetersäure nitrit liefert es das aus Eisessig in grüngelben Nadeln krystallisierende, in Alkohol sehr schwer lösliche Nitrobenzoylamidonitrophenol $C_6H_3(NO_2)(OH)NH.C_7H_4NO_2$ ³⁰⁾.

Das von Barbaglia³⁸⁾ durch Kochen von Nitrophenylendiamin mit Kalilauge erhaltene Nitroamidophenol, Schmelzpunkt 133° bis 134°, ist wahrscheinlich unreines p-Nitro-o-amidophenol gewesen. Auch Henking³⁷⁾ giebt den Schmelzpunkt 135° bis 136° an.

p-Nitroanisidin $C_6H_3.NO_2.NH_2.OCH_3$ wurde von Cahours durch Reduction von α -Dinitroanisol mittelst Schwefelammoniums erhalten. Granatrothe Nadeln, unlöslich in kaltem Wasser, ziemlich löslich in siedendem. Leicht löslich in kochendem Alkohol oder Aether. Das salzsaure Salz $C_6H_3(NO_2)(OH)NH_2.HCl$ bildet in heissem Wasser leicht lösliche Prismen; das Platinsalz orangefarbige Nadeln. Das Hydrobromid, Sulfat und Nitrat krystallisiren ebenfalls³⁹⁾.

p-Nitro-Acetylanisidin $C_6H_3(NO_2)(OCH_3)NH(C_2H_3O)$. Man löst Acetylanisidin in Eisessig und setzt das gleiche Volum Salpetersäure (spec. Gew. 1.35) zu. Nach einiger Zeit giesst man in Wasser und krystallisiert aus Alkohol um. Hellgelbe Nadeln in heissem und kaltem Alkohol leicht löslich. Schmelzpunkt 143°¹⁴⁾.

p-Nitro-o-Amidophenetol $C_6H_3.NO_2.NH_2.OCH_2H_5$. Dinitrohydrazophenetol (Schmelzpunkt 201° bis 202°) zerfällt beim Erwärmen mit concentrirter Salzsäure in das in Alkohol unlösliche Dinitroazophenetol vom Schmelzpunkt 285°, und p-Nitro-o-Amidophenetol. Letzteres krystallisiert aus verdünntem Alkohol in langen hellgelben Nadeln vom Schmelzpunkt 96° bis 97°; sehr wenig löslich in Wasser, äusserst leicht in Alkohol. Das salzsaure Salz $C_6H_3(NO_2)(OCH_2H_5)NH_2.HCl$ bildet gelbe, in Salzsäure schwer lösliche Prismen. Es geht bei der Behandlung mit Aethylnitrit in p-Nitrophenetol über⁴⁰⁾.

p-Nitro-Nitrosoäthylamidophenetol $C_6H_3(NO_2)(OCH_2H_5)N(NO)C_2H_5$ bildet sich beim Einleiten von salpetriger Säure in absolut alkoholische Lösung von salzsaurem Äthylamidophenetol. Gelbliche Säulen, leicht löslich in Alkohol, noch leichter in Aether; verbindet sich weder mit Basen noch mit Säuren¹⁶⁾.

p-Nitro-trimethylamidophenol $C_6H_3.(NO_2) \begin{smallmatrix} N \\ | \\ O \end{smallmatrix} (CH_3)_3$. Zur Darstellung

setzt man eine methyalkoholische Lösung von p-Nitroamidophenol mit 3 Mol. Jodmethyl und neutralisiert von Zeit zu Zeit mit Kalihydrat. Die durch Kalihydrat in Freiheit gesetzte Base krystallisiert aus heissem Wasser in gelben, bitter schmeckenden Nadeln oder Tafelchen; in kaltem Wasser und kaltem Alkohol wenig löslich; unlöslich in Aether und Benzol. Das Chlorhydrat $C_6H_3(NO_2)(OH)N(CH_3)_3.Cl + H_2O$ krystallisiert in Säulen oder Prismen; das Platinsalz $[C_6H_3(NO_2)(OH)N(CH_3)_3]_2Cl_2.PtCl_4 + 6H_2O$ in Nadeln oder rhombischen Blättchen; das Jodhydrat $C_6H_3(NO_2)(OH)N(CH_3)_3.J + 2H_2O$ in weissen Nadeln.

Die Salze sind leicht in heissem, schwer in kaltem Wasser löslich; das Platindoppelsalz auch in heissem Wasser schwer löslich, unlöslich in Alkohol. Ein Perjodid fällt zunächst ölig, erstarrt aber nachher zu kleinen braunen Nadeln ⁴⁵⁾.

m-Nitro-*o*-amidophenol-Methyläther, *s*-Nitroanisidin ($\text{OCH}_3\text{:NH}_2\text{:NO}_2 = 1:2:3$). Das oben (S. 34) beschriebene *s*-Dinitroanisol (Schmelzpunkt 118°) geht bei 10 stündigem Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak auf 190° in *m*-Nitro-*o*-amidoanisol über, indem eine Nitrogruppe gegen die Amidgruppe ausgetauscht wird. Die Röhre öffnet sich unter starker Gasentwicklung. Das *s*-Nitro-anisidin krystallisirt aus Alkohol in langen gelben Nadeln vom Schmelzpunkt 76° und wird bei der Behandlung mit Aethylnitrit in *m*-Nitroanisol verwandelt ⁴¹⁾.

o-Chlor-*p*-nitro-*o*-Amidophenol $\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}(\text{NO}_2)(\text{NH}_2)\text{OH} - (\text{OH:NH}_2\text{:NO}_2\text{:Cl} = 1:2:4:6)$. Diese Verbindung wird erhalten durch Reduction einer heissen alkoholischen Lösung von Chlordinitrophenol und überschüssigem Ammoniak mit Schwefelwasserstoff, Verdampfen zur Trockne und Auskochen mit Wasser. Sie krystallisirt aus Wasser mit 1 Mol. Wasser in gelben feinen Nadeln. Das Wasser entweicht bei 100° . Sie ist schwer löslich in heissem Wasser, leicht in Alkohol und Aether; sie schmilzt bei 160° . Bei der Behandlung mit Aethylnitrit geht sie in *o*-Chlor-*p*-nitrophenol (Schmelzpunkt 110°) über. Sie verbindet sich mit Säuren und Basen.

Das salzsaure Salz $\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2\text{Cl}(\text{OH})\text{NH}_2 \cdot \text{HCl}$ bildet kurze gelbliche Nadeln, leicht löslich in Wasser; das Sulfat gelbliche glänzende Blätter. Beide Salze färben Haut und Papier intensiv braun. Das Bariumsalz $[\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}(\text{NO}_2)_2 \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{O}]_2\text{Ba}$, durch Kochen des Phenols mit Bariumcarbonat dargestellt, bildet feine schwarze Nadeln, dem Kaliumpermanganat ähnlich, die sich in Wasser mit tieferbrauner Farbe lösen. Das Ammoniumsalz krystallisirt, das Bleisalz wird als rothbrauner Niederschlag beschrieben ^{42) 43) 44)}.

m-Dinitro-*o*-Amidophenol, Pikraminsäure $\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2(\text{NH}_2)\text{OH} - (\text{OH:NH}_2\text{:NO}_2\text{:NO}_2 = 1:2:4:6)$. Die Pikraminsäure bildet sich bei der Reduction der Pikrinsäure durch Eisenvitriol und Baryt (*Nitrohämaminsäure*, Wöhler ⁴⁵⁾); durch Schwefelammonium ^{46) 47) 48)}; durch Eisen und Essigsäure ⁴⁶⁾. Pikraminsäure entsteht ferner bei der Zersetzung von Dinitrobenzoylamidophenol mit Salzsäure bei 130° , welches seinerseits durch Nitriren von Benzoyl-*o*-amidophenol gewonnen wird ^{2) 20)}. Zur Darstellung verdampft man eine alkoholische Pikrinsäurelösung mit überschüssigem Schwefelammonium, zieht den Rückstand mit heissem Wasser aus und versetzt den Auszug mit Essigsäure ^{48) 49)}.

Die Pikraminsäure krystallisirt aus Alkohol in rothen Nadeln; aus Chloroform in rothen monoklinen Säulen; Schmelzpunkt 168° bis 170° ³⁰⁾, 187° ²⁾; sie ist nur zum Theil unzersetzt flüchtig. Sie löst sich ziemlich schwer in Aether und Chloroform, leichter in Alkohol; leicht bei Erwärmung in Benzol, Eisessig, Wasser und concentrirter Salzsäure; zerfließlich in Anilin. Die Pikraminsäure vereinigt sich mit Basen und mit Säuren zu Salzen. Starke Salpetersäure führt sie in Pikrinsäure über ^{46) 47)}, nach Wöhler ⁴⁵⁾ und nach Lea ⁴⁵⁾ findet diese Umwandlung nicht statt. Beim Einleiten von salpetriger Säure in die alkoholische Lösung von Pikraminsäure entsteht *o*-Diazodinitrophenol; trägt man aber Pikraminsäure in warmen, mit salpetriger Säure gesättigten Alkohol ein, so erhält man unter Stickstoffentwicklung *o*-Dinitrophenol ⁵⁰⁾.

Salze: Das Ammoniumsalz $\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2(\text{NH}_2)\text{ONH}_4$ krystallisirt aus Alkohol in dunkelorange-rothen rhombischen Tafeln; es wird bei längerem Kochen mit Wasser zersetzt; das ebenso krystallisirende Kaliumsalz $\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2(\text{NH}_2)\text{OK}$ ist schwerer löslich als jenes, aber immer noch ziemlich löslich in Wasser; wenig löslich in Alkohol. Das Bariumsalz $[\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2(\text{NH}_2)\text{O}]_2\text{Ba}$ krystallisirt in goldrothen Nadeln; es ist wenig löslich in Wasser und Alkohol. Das Kupfersalz $[\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2(\text{NH}_2)\text{O}]_2\text{Cu}$ ist amorph; das Bleisalz ein in Wasser lösliches orangefarbiges Pulver; das rothe amorphe Silbersalz $\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2(\text{NH}_2)\text{OAg}$ wird durch kochendes Wasser zersetzt ⁴⁶⁾; das Thalliumsalz $\text{C}_6\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_5\text{TI}$ ist dunkelroth, krystallinisch, in Alkohol fast unlöslich, setzt sich aus siedendem Wasser in kleinen, regelmässigen Krystallen ab ^{46a)}. Das salpetersaure Salz $\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2(\text{OH})\text{NH}_2 \cdot \text{HNO}_3$ bildet glänzende braunrothe Lamellen, das Chlorhydrat $\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2(\text{OH})\text{NH}_2 \cdot \text{HCl}$ braunrothe Krystalle mit bläulichem Reflex. Es löst sich in Alkohol und Aether und verliert an der Luft Salzsäure. Das Platindoppelsalz $[\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2(\text{OH})\text{NH}_2 \cdot \text{HCl}]_2\text{PtCl}_4$ bildet kleine gelbe Krystalle, wenig löslich in Aether; das Sulfat krystallisirt ebenfalls ⁴⁹⁾.

Pikraminsäuremethyläther, Dinitro-*o*-anisidin $\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2 \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{OCH}_3$, entsteht durch Reduction von Trinitroanisol mit alkoalischem Schwefelammonium ³⁹⁾, krystallisirt aus Alkohol in dunkelvioletten Nadeln; unlöslich in kaltem

Wasser, wenig löslich in kaltem Alkohol. Die Verbindungen des Dinitroanisidins mit Säuren werden durch Wasser zersetzt.

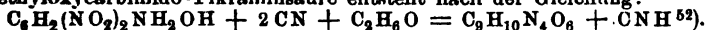
Dinitro-Acetyl-o-Anisidin $C_6H_2(NO_2)_2 \cdot NH(C_2H_5O) \cdot OCH_3$ wird durch Eintragen von Acetylanisidin in rauchende Salpetersäure dargestellt. Durch Wasser abgeschieden und aus Alkohol umkrystallisiert bildet es braungelbe Prismen vom Schmelzpunkt 157° . Es ist leicht löslich in heissem, schwer löslich in kaltem Alkohol ¹⁴⁾.

Dinitro-Benzoylamidophenol und seine Anhydroverbindung sind schon oben unter Benzoylamidophenol aufgeführt worden.

Pikraminbenzoat $C_6H_2(NO_2)_2 \cdot NH_2 \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$ ist nicht mit Sicherheit als solches erkannt. Es wurde angeblich durch sechsständiges Erhitzen von Pikraminsäure mit Benzoylchlorid auf 150° erhalten. Der Schmelzpunkt 218° bis 219° und die Unfähigkeit, mit Basen Salze zu bilden, sprechen für die Identität mit Dinitrobenzenylamidophenol ²⁾.

Uramidodinitrophenol $C_6H_3(NO_2)_2 \cdot NH(CONH_2) \cdot OH$ bildet sich beim Eintragen von Pikraminsäure in viel geschmolzenen Harnstoff unter Entwicklung von Ammoniak. Extrahiert man das Product mit verdünntem Ammoniak, fällt mit Salzsäure und krystallisiert aus Wasser um, so erhält man hellgelbe lange schmale Blättchen, die sich in heissem Wasser schwer, in heissem Alkohol ziemlich leicht lösen. Es verpufft schwach beim Erhitzen. Von den schwer löslichen Salzen bildet das Bariumsalz $[C_6H_3(NO_2)_2 \cdot NH(CONH_2)O]_2 Ba$ blutrothe Nadeln, das Silbersalz $C_6H_3(NO_2)_2 \cdot NH(CONH_2)OAg$ ist gelbroth, amorph. Bei der Reduction entsteht Uramidonitroamidophenol und zwei Anhydroverbindungen, die unter Diamidophenole eingehender besprochen werden ⁵¹⁾.

Aethyloxycarbimido-Amidodinitrophenol $C_6H_2(NO_2)_2(OH)NH \cdot C(OC_2H_5):NH$. Die Darstellung geschieht auf die Weise, dass man eine concentrirte alkoholische Lösung von Pikraminsäure mit Cyangas sättigt und dann so lange sich selbst überlässt, bis auch nach erneuerter Behandlung mit Cyangas keine krystallinische Ausscheidung mehr stattfindet, welcher Zeitpunkt nach ungefähr achttägigem Stehen eingetreten ist. Man reinigt die ausgeschiedenen Krystalle durch mehrmaliges Auskochen mit Alkohol und erhält sie so als dunkelgelbe mikroskopisch kleine Nadelchen, die selbst von heissem Wasser und Alkohol nur spurenweise aufgenommen werden; gar nicht von Aether, Benzol oder Chloroform. Von kalter Kalilauge werden sie leicht gelöst, aber schon durch Kohlensäure wieder abgeschieden. Heisse Laugen und heisse Mineralsäuren zersetzen die Verbindung. Beim Erhitzen für sich verwandelt sie sich unter Entwicklung des Geruchs von Aethylcyanat in eine rothbraune amorphe Substanz, die bei weiterem Erhitzen verkohlt. In concentrirter kalter Salzsäure löst sie sich und bald scheiden sich aus der Lösung Krystalle des salzsauren Salzes $C_6H_{10}N_4O_6 \cdot HCl$ in rhombischen Täfelchen oder Nadeln ab. Durch Wasser wird es wieder zersetzt. Die Aethyloxycarbimido-Pikraminsäure entsteht nach der Gleichung:



Kocht man sie mit Salzsäure, so entsteht unter Abspaltung der Aethylgruppe das kurz vorher beschriebene Uramidodinitrophenol. Löst man sie in viel kaltem concentrirten Ammoniak, so scheidet sich im Verlauf einiger Wochen

Dinitrophenolguanidin $HO \cdot C_6H_3(NO_2)_2 \cdot NH \cdot C(NH)NH_2$ ab. Aus heisser verdünnter salzsaurer Lösung wird es durch Ammoniak in Form scharlachrother, geschmackloser, mikroskopischer Nadeln gefällt, welche in Wasser, Alkohol, Aether und Chloroform so gut wie unlöslich sind. Es löst sich in ätzenden Alkalien und in Säuren. Von kochender Salzsäure wird es nicht zersetzt, wohl aber von kochender Kalilauge. Das Chlorhydrat $C_6H_7N_3O_6 \cdot HCl$ bildet honiggelbe Prismen; durch Wasser wird es in seine Componenten zerlegt.

Dinitrophenolmethylguanidin $HO \cdot C_6H_3(NO_2)_2 \cdot NH \cdot C(NH)NHCH_3$ entsteht, wie die vorige Verbindung, bei Anwendung von Methylamin statt des Ammoniaks und krystallisiert in kleinen gelben Nadelchen ⁵³⁾.

Paraamidophenol und dessen Derivate.

p-Amidophenol $C_6H_4 \cdot NH_2 \cdot OH$. Das p-Amidophenol bildet sich bei der Reduction von p-Nitrophenol (Schmelzpunkt 114°) mit Eisenfeile und Essigsäure ⁵⁴⁾ oder mit Zinn und Salzsäure ⁵⁾; ferner bei der Reduction von Nitrosophenol mit Zinn und Salzsäure ⁵⁴⁾ und bei der Destillation von m-Amidosalicylsäure mit Bismutpulver ⁵⁵⁾.

Auf Zusatz von Sodalösung zu der Lösung des salzsauren Salzes fällt das p-Amidophenol in Krystallblättchen, die sich leicht etwas färben. Wird die farblose wässrige Lösung des Amidophenols mit etwas freiem oder kohlensaurem Alkali versetzt, so färbt sie sich durch Oxydation bald violett, besonders bei un-

gehindertem Luftzutritt. Beim Verdunsten einer wässerigen Amidophenollösung scheidet sich ein Theil unverändert in farblosen Krystallen aus, ein anderer Theil verwandelt sich in metallischglänzende cantharidengrüne Nadeln, die mit Wasser eine gelbliche, mit Soda sofort eine violette Lösung geben. Das p-Amidophenol fängt beim Erhitzen schon zwischen 140° und 150° an, sich dunkel zu färben, aber erst bei 184° schmilzt die offenbar schon vorher zersetzte Substanz ⁵⁶⁾.

Das p-Amidophenol schmilzt bei 170° ⁹⁾ und sublimirt zum Theil unzersetzt, löst sich in 90 Thln. Wasser von 0° und 22 Thln. absolutem Alkohol von 0° . Wird p-Amidophenol in stark salzsaurer Lösung mit Chlor oder Chlorkalk behandelt, so bilden sich gechlorte Amidophenole und gechlorte Chinone ^{57) 26)}; in wässriger oder schwach salzsaurer Lösung erzeugt Chlorkalk Chinonchlorimid ^{57) 58) 59)}. Chinon entsteht bei der Oxydation von p-Amidophenol mit Brom ⁶⁰⁾, mit Chromsäure ^{56) 61)}, mit Schwefelsäure und Bleisuperoxyd ⁶²⁾.

Beim Erhitzen mit p-Nitrophenol, Schwefelsäure und Glycerin entsteht p-Oxychinolin ⁶³⁾.

Lösungen von p-Amidophenolsalzen färben sich mit Eisenchlorid tief violett, ebenso mit verdünnten Chromsäurelösungen und mit wenig Salpetersäure. Weitere Einwirkung der Salpetersäure färbt die Flüssigkeit feuergelb. Wenig Chlorkalk färbt violett, das bei Zusatz von mehr Chlorkalk in Grün übergeht. Besonders charakteristisch tritt diese Reaction auf, wenn man die Amidophenollösung in die Chlorkalklösung einfließen lässt ⁵⁶⁾.

Das salzsaure Salz $C_6H_4(OH)NH_2 \cdot HCl$ krystallisirt in bald derberen, bald flacheren Prismen; löst sich bei 0° in 1,4 Thln. Wasser und in 10 Thln. absolutem Alkohol; in Salzsäure ist es sehr wenig löslich. Die Krystalle färben sich leicht dunkel ^{56) 9)}.

Das Acetat $C_6H_4(OH)NH_2 \cdot C_2H_3O_2$ löst sich bei 0° in 9 Thln. Wasser und 12 Thln. absolutem Alkohol; es schmilzt bei 183° ⁹⁾.

p-Amidophenylmethyläther, p-Anisidin $C_6H_4 \cdot NH_2 \cdot OCH_3$ bildet sich bei der Reduction von p-Nitroanisol mit Schwefelammonium ⁵⁹⁾ oder mit Zinn und Salzsäure ^{13) 64)}, ferner bei der trocknen Destillation von Anishydroxamsäure oder besser deren Bariumsalz: $NH_2(CO \cdot C_6H_4 \cdot OCH_3)O = CO_2 + C_6H_4NH_2 \cdot OCH_3$ ⁵⁶⁾. Die freie Base ist in Wasser ziemlich löslich und krystallisirt beim freiwilligen Verdunsten in grossen tafelförmigen Krystallen, welche bei $55,5^{\circ}$ bis $56,5^{\circ}$ schmelzen und bei 245° bis 246° siedend. Mit Wasser ist das p-Amidoanisol sehr wenig flüchtig. Das salzsaure Salz $C_6H_4(OCH_3)NH_2 \cdot HCl$ krystallisirt in langen, sehr löslichen Nadeln; seine Lösung färbt sich mit Eisenchlorid violett. Das Chloroplatinat $[C_6H_4(OCH_3)NH_2]_2PtCl_6$ bildet hell goldgelbe, in Wasser schwer lösliche Krystalle ⁵⁶⁾.

p-Amidophenetol $C_6H_4 \cdot NH_2 \cdot OC_2H_5$ scheint, obwohl es mehrfach zur Darstellung von Derivaten verwendet wurde ^{21) 29) 66)}, noch nicht beschrieben zu sein. Das salzsaure Salz $C_6H_4(OC_2H_5)NH_2 \cdot HCl$ krystallisirt in langen, weissen Nadeln, die bei 234° schmelzen und sublimirbar sind. Die wässrige Lösung wird von Eisenchlorid zuerst roth, dann violett gefärbt, von Chlorkalk roth gefärbt und gefällt ¹¹⁹⁾.

p-Amidophenylbenzoat $C_6H_4 \cdot NH_2 \cdot O \cdot COC_6H_5$, durch Reduction von Nitrophenylbenzoat mit Zinn und Salzsäure erhalten, krystallisirt in farblosen Blättchen vom Schmelzpunkt 153° bis 154° ; leicht löslich in heissem Wasser und in Alkohol. Beim Nitriren nehmen beide Benzolkerne je eine Nitrogruppe auf ²⁾.

p-Amidophenylglycolsäure oder p-Amidophenoxylessigsäure $C_6H_4 \cdot NH_2 \cdot OCH_2 \cdot CO_2H$ wurde aus der entsprechenden Nitroverbindung darzustellen versucht, aber nicht isolirt wegen ihrer Unbeständigkeit ²³⁾.

Dimethyl-p-Amidoanisol $C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2 \cdot OCH_3$ bildet sich bei der Destillation von Trimethylamidophenolammonium und von Trimethyl-p-amidoanisolammonium, und krystallisirt aus Alkohol in weissen rhombischen Blättchen vom Schmelzpunkt 48° ¹⁸⁾.

Trimethyl-p-Amidophenolammonium $C_6H_4OH \cdot N(CH_3)_3$ OH, aus p-Amidophenol, Jodmethyl und Kalihydrat in der Kälte dargestellt, krystallisirt in sechs- bis achteckigen Tafelchen oder auch in Prismen ¹⁸⁾. Die beiden letzteren Verbindungen gehen bei weiterer Behandlung mit Jodmethyl in das Jodür von

Trimethyl-p-Amidoanisolammonium $C_6H_4 \cdot N(CH_3)_3 \cdot OH \cdot OCH_3$ über. Das Jodür $C_6H_4 \cdot N(CH_3)_3 \cdot J \cdot OCH_3$ bildet vier- oder sechseckige Tafeln oder Blättchen. Das Chloroplatinat $[C_6H_4 \cdot N(CH_3)_3 \cdot Cl \cdot OCH_3]_2 \cdot PtCl_4$ kleine gelbe sechseckige Prismen. Die aus dem Jodür mittelst Silberoxyd in Freiheit gesetzte Base zerfällt bei der Destillation in Dimethyl-p-Amidoanisol und Methylalkohol ¹⁸⁾.

Oxyfurfuranilin $C_6H_4 \cdot N(C_5H_4O) \cdot OH$; p-Amidophenol, in verdünnter wässriger Lösung mit Furfurol versetzt, scheidet im Verlauf von einigen Stunden

farbloee, sich aber bald gelblich färbende glänzende Prismen der obigen Verbindung aus, welche sich leicht in Weingeist und nur wenig in Wasser löst. Das Oxyfurfuranilin schmilzt unter Zersetzung bei 180° bis 182°. Beim Eindampfen mit Salmiaklösung erfolgt Entwicklung von Ammoniak und Bildung eines Chlorhydrats, welches sich in kleinen goldkäuferfarbigen Krystallen absetzt und sich mit intensiv rother Farbe in Weingeist löst⁶⁶⁾.

Phenyl-p-Amidophenol, durch die Einwirkung von Anilin auf Hydrochinon dargestellt, s. unter Oxydiphenylamin.

Acetyl-p-Amidophenol $C_6H_4NH(C_2H_5O)OH$ bildet sich bei der Reduction von p-Nitrophenol mit Eisen und Eisessig. Es bildet grosse, scheinbar monokline Prismen vom Schmelzpunkt 179°; unlöslich in kaltem Wasser, löslich in heissem und in Alkohol¹⁹⁾.

Acetyl-p-amidophenolacetat $C_6H_4NH(C_2H_5O)O.C_2H_5O$ entsteht beim Erhitzen von p-Amidophenol mit Essigsäureanhydrid. Es krystallisirt aus Wasser in weissen Blättern vom Schmelzpunkt 150° bis 151°, und ist nicht unzersetzt flüchtig¹⁾.

Benzoyl-p-amidophenol $C_6H_4.NH(COC_6H_5).OH$ wird durch Erhitzen von 1 Mol. salzsaurem p-Amidophenol mit 1 Mol. Benzoylchlorid auf 130° erhalten. Mit Wasser und Soda gewaschen krystallisirt es aus Eisessig in haarfeinen Nadeln. Schmelzpunkt 227,5°. In Wasser, Benzol, Petroleum und Chloroform kaum löslich, in heissem Alkohol schwer, in heissem Eisessig leicht²⁾.

Benzoyl-p-Amidophenolbenzoat $C_6H_4NH(C_7H_5O)OCO.C_6H_5$ ist durch Erhitzen von Amidophenol mit Benzoylchlorid als ein bei 231° schmelzender, schwer löslicher Körper erhalten worden²⁾.

Benzoyl-p-Anisidin $C_6H_4.NH(OC_6H_5).OCH_3$ ist aus p-Anisidin und Benzoylchlorid und durch Destillation der Anisbenzhydroxamsäure dargestellt worden⁶⁴⁾. Es krystallisirt aus Alkohol in Blätchen vom Schmelzpunkt 155° bis 156°.

p-Oxyphenylurethan $C_6H_4.NH(CO_2C_2H_5).OH$ erhält man aus p-Amidophenol und Chlorameisensäureester in monoklinen Tafeln vom Schmelzpunkt 120°. Es löst sich in Alkalien, krystallisirt unverändert aus Ammoniak, wird aber von heisser Kalilauge zerlegt²²⁾.

p-Aethoxyphenylurethan $C_6H_4.NH(CO_2C_2H_5).OC_2H_5$ wird durch Zusatz von Chlorkohlensäureäther zu einer alkoholischen p-Amidophenolatlösung und Ausfällen mit Wasser dargestellt. Aus Alkohol krystallisirt es in fast farblosen bei 94° schmelzenden Nadeln. Bei länger fortgesetztem Kochen mit Natronlauge und beim Erhitzen mit Salzsäure auf 130° spaltet es sich in p-Amidophenol, Kohlensäure und Alkohol, resp. p-Amidophenol, Kohlensäure und Chloräthyl. Mit Wasserdämpfen ist es wenig flüchtig. Für sich erhitzt destillirt es zwischen 250° und 270° zum Theil unzersetzt; zum Theil zerfällt es in Alkohol und

p-Aethoxycarbanil $C_6H_4.NCO.OC_2H_5$, welches letztere aus dem Gemisch vermöge seiner Unlöslichkeit in Benzol abgeschieden wird. Aus Eisessig krystallisirt es in starken weissen Nadeln vom Schmelzpunkt 219°. Es verbindet sich auch beim Erhitzen auf 140° nicht wieder mit Alkohol⁶⁶⁾.

p-Oxyphenylglycin $C_6H_4.NH(C_2H_5O_2).OH$ wird wie die Orthoverbindung durch halbstündiges Kochen einer wässrigen Lösung von 1 Mol. Chloressigsäure und 2 Mol. p-Amidophenol dargestellt. Es bildet sich dabei fast gar kein Harz. Das Glycin ist schwer löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether; es krystallisirt ohne Krystallwasser in kugeligen Aggregaten oder glimmerähnlichen Blättchen. Beim Erhitzen auf 200° erleidet es keine Veränderung. Die salzsaure Lösung wird durch Chlorkalk erst violett, dann gelb gefärbt. Es reagirt neutral und verbindet sich mit Basen und Säuren zu Salzen. Mit Eisenchlorid färbt es sich blutroth, mit Kupfersulfat grün. Die alkalischen Lösungen lösen kein Kupferoxyd, sondern geben mit Kupfersulfat ein grünlichgelbes, organische Substanz enthaltendes Gerinnsel. Es wird durch Quecksilbernitrat gefällt, aber nicht roth gefärbt beim Kochen²¹⁾.

Di-p-amidophenolchinon $C_6H_3(NH.C_6H_4.OH)_2O_2$ entsteht aus p-Amidophenol durch die Einwirkung von Benzochinon. Es bildet violettbraune, bei 290° noch nicht schmelzende Blättchen²⁶⁾.

p-Oxyphenylcarbamid $C_6H_4(OH)NH.CO.NH_2$. Die beim Zusammenbringen concentrirter Lösungen von p-Amidophenolchlorhydrat und Kaliumcyanat nach einiger Zeit abgeschiedenen Nadeln werden aus Wasser umkrystallisirt. Nadeln oder kleine Tafeln vom Schmelzpunkt 168°. Löslich in Wasser, Alkohol, Alkalien und Säuren; wird von Platinchlorid oxydirt⁶⁾.

p-Oxyphenylthioharnstoff $C_6H_4(OH)NH.CS.NH_2$, durch Eindampfen von p-Amidophenolchlorhydrat mit Rhodankaliumlösung dargestellt, krystallisirt aus siedendem Alkohol in glänzenden röthlichen Tafeln vom Schmelzpunkt 214°. In kaltem Wasser fast unlöslich, in kaltem Alkohol wenig löslich, leicht löslich in

Alkalien und concentrirten Säuren. Das Platinsalz $(C_7H_5NOS)_2 PtCl_6 H_2$ bildet kleine gelbe Nadeln⁶⁾.

p-Oxyphenylthiocarbanilid $C_6H_4(OH)NH.CS.NHC_6H_5$ wird durch Digeriren äquivalenter Mengen p-Amidophenolchlorhydrat, Natriumhydrat und Phenylsenföl in alkoholischer Lösung dargestellt. Es schmilzt bei 162°, löst sich leicht in Alkohol, Alkalien, concentrirten Säuren, schwer in Aether und Benzol, kaum in kaltem Wasser und verdünnten Säuren⁶⁾.

Di-p-oxyphenylthioharnstoff $[C_6H_4(OH)NH]_2CS$ wird durch Digestion von p-Amidophenol mit Schwefelkohlenstoff erhalten. Aus Wasser krystallisirt er in weissen perlmutterglänzenden Blättchen; Schmelzpunkt 222°; in Alkalien und Alkohol leicht löslich. Beim Entschwefeln scheint er den Di-p-oxyphenylharnstoff zu liefern; derselbe wurde aber nicht rein erhalten⁶⁾. Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid geht er in

p-Acetoxyphenylsenföl $C_6H_4.O(C_2H_5O).NCS$ über, welches aus Alkohol in weissen, bei 36° schmelzenden Blättchen krystallisirt; unlöslich in Wasser und Alkalien. Es verbindet sich leicht mit Anilin zu

p-Acetoxyphenylthiocarbanilid $C_6H_4.O(C_2H_5O).NH.CS.NHC_6H_5$. Dieses gleicht im Aeussern dem Thiocarbanilid, ist aber geschmacklos und schmilzt bei 137°. Es ist unlöslich in Wasser und Alkalien, löslich in Alkohol, Aether und Eisessig⁶⁾. Mit m-Brom-p-Toluidin verbindet sich das Acetoxyphenylsenföl zu

p-Acetoxyphenyl-m-Brom-p-Tolylharnstoff $C_6H_4.O(C_2H_5O)NH.CS.NH.C_7H_4Br$, welcher aus Eisessig in weissen Prismen krystallisirt; Schmelzpunkt 156°; unlöslich in Wasser und Alkalien, schwer löslich in Alkohol und Aether.

Beim Uebergiessen des Acetoxyphenylsenföls mit alkoholischem Ammoniak geht es in den oben beschriebenen Oxyphenylthioharnstoff (Schmelzp. 214°) über. Aus den Mutterlaugen vom Acetoxyphenylsenföl wurde Acetylamidophenylacetat erhalten⁶⁾.

p-Anisidincyanat $C_6H_4(OCH_3)N.CO$. Die Anisenzhydroxamsäure zerfällt beim Destilliren theils in Kohlensäure und Benzoylanisidin, theils in Benzoësäure und Anisidincyanat: $N[C_7H_4(OCH_3)O](C_7H_5O)OH = (CH_3O)C_6H_4.N.CO + C_7H_5O_2$. Das Anisidincyanat geht beim Erwärmen mit Sodalösung in den

p-Anisidinharnstoff $[C_6H_4(OCH_3)NH]_2CO$ über, welcher ausserdem beim Kochen von anisenzhydroxamsaurem Kali mit Wasser entsteht. Lange Prismen oder Nadeln vom Schmelzpunkt 232° bis 234°. Schwer löslich in kochendem Alkohol, wird von Salzsäure bei 180° bis 200° glatt in Chlormethyl, Kohlensäure und p-Amidophenol zerlegt⁵⁶⁾.

p-Anisidinsulfharnstoff $[C_6H_4(OCH_3)NH]_2CS$ bildet sich beim Zusammenbringen von p-Anisidin mit Schwefelkohlenstoff, zumal in alkoholischer Lösung. Durch alkoholische Jodlösung abgeschieden, mit Schwefelkohlenstoff aus der Fällung extrahirt und aus Alkohol umkrystallisirt bildet er glänzende Blättchen vom Schmelzpunkt 185°; auch in siedendem Alkohol schwer löslich. Aus den alkoholischen Mutterlaugen wurde ein gegen 270° siedendes Oel durch Wasser gefällt, welches für Anisidinsenöl $C_6H_4(OCH_3)N.CS$ gehalten wird⁶⁴⁾.

p-Aethoxyphenylcyanamid $C_6H_4(OC_2H_5)NH.CN$, aus p-Amidophenetol und Chlorcyan dargestellt, gleicht der Orthoverbindung; schmilzt bei 78°. Unter nicht bekannt gewordenen Umständen entsteht aus demselben durch Wasseraddition p-Aethoxyphenylharnstoff $C_6H_4(OC_2H_5)NH.CO.NH_2$, der sich auch leicht aus p-Amidophenetol und Kaliumcyanat darstellen lässt. Er ist fast unlöslich in kaltem Wasser, schwer löslich in heissem, leichter in heisser concentrirter Salzsäure, in Alkohol und in Aether. Er schmilzt bei 160°. Salpetrige Säure verwandelt ihn bei längerer Einwirkung in eine Nitroverbindung, bei kürzerer Einwirkung scheint eine Nitrosoverbindung zu entstehen²⁹⁾.

p-Aethoxyphenylthioharnstoff $C_6H_4(OC_2H_5)NH.CS.NH_2$, aus salzsaurem Amidophenol und Rhodanammonium dargestellt, ist ziemlich löslich in Wasser und lässt sich gut aus verdünntem Alkohol umkrystallisiren. Er liefert beim Entschwefeln mit Bleihydroxyd und Natronlauge p-Aethoxyphenylcyanamid²⁹⁾.

Chlor-, Brom-, Jod- und Nitroderivate des p-Amidophenols.

o-Chlor-p-Amidophenol $C_6H_3Cl.NH_2.OH$ bildet sich bei der Reduction von o-Chlor-p-nitrophenol (Schmelzpunkt 110° bis 111°) mittelst Zinn und Salzsäure. Das Chlorhydrat $C_6H_3Cl.NO.HCl$ krystallisirt aus Wasser in Blättchen, die sich in Wasser leicht lösen⁴³⁾.

Dichlor-p-amidophenol $C_6H_2Cl_2.NH_2.OH$ — $(OH:NH_2:Cl:Cl = 1:4:2:6)$. Das durch Reduction von Dichlor-p-nitrophenol (Schmelzpunkt 125°) mittelst Zinn und Salzsäure gewonnene Dichloramidophenolchlorhydrat wird in wässriger Lösung durch Soda und Natriumacetat zersetzt. Das freie Dichloramidophenol erscheint dann in farblosen, sich leicht bräunenden Blättchen vom Schmelzpunkt 165°

bis 166°. Es ist in kaltem Wasser schwer, in Alkohol leicht löslich. Vorsichtig erhitzt sublimiert es. Mit Basen verbindet es sich nicht. Das Chlorhydrat $C_6H_2Cl_2(OH)(NH_2) \cdot HCl$ ist in Wasser und Alkohol leicht löslich, wenig in Aether. Aus Wasser krystallisiert es in Nadeln, aus Aether-Alkohol in kurzen platten Krystallen. Es zersetzt sich leicht in den Lösungen; schmilzt nicht unter 230° und sublimiert unzersetzt in weissen Blättchen. Das Sulfat $(C_6H_2Cl_2NO)_2H_2SO_4 + 3H_2O$ krystallisiert aus Wasser in langen Nadeln, in kaltem Wasser und in Alkohol wenig löslich⁶⁷⁾.

Vielleicht identisch mit diesem Dichlor-p-amidophenol ist das, welches Jäger⁶⁸⁾ durch Einleiten von Salzsäuregas in eine ätherische Lösung von Nitrosophenol erhielt und welches bei 175° schmilzt, sublimierbar und löslich in Alkalien und Säuren ist.

Dichlor-p-Anisidin $C_6H_2Cl_2NH_2 \cdot OCH_3$ erhielt Jäger⁶⁸⁾ beim Einleiten von Salzsäuregas in methylalkoholische Lösung von Nitrosophenol bei 0°. Lange feine Nadeln vom Schmelzpunkt 71,5°; mit Wasserdämpfen flüchtig, löslich in Säuren, nicht in Alkalien.

Dichlor-p-amidophenetol $C_6H_2Cl_2 \cdot NH_2 \cdot OC_6H_5$, in analoger Weise dargestellt, bildet lange Nadeln. Schmelzpunkt 46°, Siedepunkt 275°; mit Wasserdämpfen flüchtig, löslich in Säuren⁶⁸⁾.

Trichlor-p-amidophenol $C_6HCl_3 \cdot NH_2 \cdot OH$ bildet sich, wenn ein Chlorstrom in rauchende Salzsäure geleitet wird, welche salzsaures p-Amidophenol suspendiert enthält. Auf 50 g des Salzes werden zweckmässig 2 bis 2½ Liter Säure verwendet und das Gefäss fortwährend umgeschüttelt. Gegen Ende der Reaction erstarrt das Ganze zu einem Krystallbrei. Eine Probe, in Wasser gelöst, darf mit Chlorkalk keine Emulsion geben, vielmehr müssen sich aus klarer Lösung sofort Flocken von Trichlorchinonchlorimid abscheiden. Dann wird die grösste Menge Salzsäure durch Verdampfen verjagt und das freie Trichlor-p-amidophenol durch Soda gefällt. Es krystallisiert aus heissem Alkohol in farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 159°. Seine übrigen gut krystallisierenden Salze zersetzen sich sowohl beim Kochen mit Wasser als beim Erhitzen für sich. In letzterem Falle sublimiert die freie Base. Bei der Behandlung mit Chlorkalklösung geht das Trichloramidophenol in Trichlorchinonchlorimid über^{57) 26)}.

Ein (anderes?) Trichloramidophenol entsteht beim Eintropfen einer Eisessiglösung von Chinonchlorimid in die 20fache Menge stark abgekühlter concentrirter Salzsäure neben Mono- und vielleicht auch Dichloramidophenol. Es krystallisiert aus siedendem Wasser in kleinen Sternen, die sich bei 140° zersetzen; leicht löslich in heissem Wasser, in Alkohol und Aether. Geht bei der Behandlung mit Äthylnitrit in Trichlorphenol (Schmelzpunkt 54° bis 55°) über. Das salzsaure Salz $C_6HCl_3(OH)NH_2 \cdot HCl$ bildet Blättchen, die durch Wasser zersetzt werden; das Sulfat krystallisiert aus heisser verdünnter Schwefelsäure in Nadeln⁵⁹⁾.

Chinonchlorimid $C_6H_4 \begin{smallmatrix} \diagup NCl \\ | O \end{smallmatrix}$ wird dargestellt, indem man eine auf das

Vierzigfache verdünnte, schwach salzsaure Lösung von p-Amidophenolchlorhydrat in der Kälte mit Chlorkalklösung versetzt, bis die Farbe aus Violett in Grün übergegangen ist, die saure Lösung mit Aether extrahirt und den Abdampfdruckstand aus Eisessig umkrystallisiert. Man erhält so goldgelbe Krystalle, die bei 84,7° bis 85° schmelzen und bei höherer Temperatur verpuffen. Mit Wasserdämpfen ist das Chinonchlorimid flüchtig; es ist schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heissem, in Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol und Eisessig. Es riecht chinonartig und färbt die Haut dauernd braun. Es zerfällt beim Kochen mit Wasser allmählig in Chinon und Salmiak; durch Reductionsmittel wird es zu p-Amidophenol. Beim Uebergiessen mit concentrirter Salzsäure wird es zu Trichloramidophenol^{58) 59) 26)}.

Trichlorchinonchlorimid $C_6HCl_3 \begin{smallmatrix} \diagup NCl \\ | O \end{smallmatrix}$ entsteht, wenn eine schwach

saure Lösung von Trichloramidophenol mit Chlorkalk behandelt wird. Das zunächst in Flocken ausgeschiedene Chlorimid lässt sich aus Wasser, Alkohol, Aether oder Benzol umkrystallisiren; es schmilzt bei 118°. In alkoholischer Lösung mit 3 Aeq. Anilin versetzt wird es zu Dichlorchinonndianilid $C_6Cl_2O_2(NHC_6H_5)_2$, welches in gelbbraunen prismatischen Blättchen krystallisiert, in Wasser unlöslich, und schwer löslich in Alkohol, Aether und Benzol ist. In concentrirter Schwefelsäure löst sich das Dianilid mit blauer Farbe. Mit o-Amidophenetol giebt das Trichlorchinonchlorimid Dichlorchinondiorthoxyäthylanilid $C_6Cl_2O_2(NHC_6H_4 \cdot OC_6H_5)_2$, tiefbraune glänzende Prismen, unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol. Von concentrirter Schwefelsäure wird es mit schön blauer Farbe gelöst. Gegen 200° schmilzt es zu einem braunen Oel. In warmer

alkoholischer Lösung wird das Trichlorchinonchlorimid durch 2 Aeq. Dimethylanilin in Trichlorchinondimethylanilenimid $C_6HCl_3 \begin{smallmatrix} \text{N} \cdot C_6H_4N(CH_3)_2 \\ \text{O} \end{smallmatrix}$

umgesetzt. Goldgrüne schillernde Nadeln; unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol, leichter in heissem; leicht löslich in Aether, Benzol und Chloroform. Die Lösungen sind tiefblau gefärbt und die Farbe überträgt sich leicht auf Faserstoffe. Durch Schwefelammonium wird das letztere in die leicht oxydierbare Leucobase Trichlordimethylanilenamidophenol $C_6HCl_3 \begin{smallmatrix} \text{NH} \cdot C_6H_4N(CH_3)_2 \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$

verwandelt, welche, aus Alkohol umkrystallisirt, bei 138^0 schmilzt. Mit Salzsäure und Schwefelsäure bildet sie gut krystallisirt, in Alkohol leicht, in Wasser ziemlich schwer lösliche Salze. Das salzsaure Salz $C_6HCl_3(OH)NH \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2 \cdot HCl$ krystallisirt in dünnen rhombischen Tafeln; die Sulfosäure $C_6(SO_3H)Cl_2(OH)NH \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2$ in weissen perlmutterglänzenden Blättchen, und bildet ein in kaltem Wasser schwer lösliches Bariumsalz ³⁶⁾.

Lässt man auf 1 Mol. Trichlorchinonchlorimid 5 Mol. Anilin wirken, so bildet sich Monochlorodianilidophenylchinonimid $C_{24}H_{17}ClN_3O$.

Chinonchlorimid und Trichlorchinonchlorimid werden in Benzollösung durch Salzsäuregas in die salzsauren Salze von Chinonimid und Trichlorchinonimid verwandelt. Dieselben lassen sich aber nicht vollkommen rein darstellen, da sie mit Wasser äusserst leicht in Chinone und Salmiak zerfallen. Durch wässrige Salzsäure wird Trichlorchinonchlorimid in Trichlorchinon, Salmiak und Chlor zerlegt. Daneben entsteht wenig Tetrachlorchinon. Bromwasserstoffsäure spaltet ganz analog in Trichlorchinon, Salmiak und Brom neben wenig Bromtrichlorchinon ⁷⁴⁾.

o-Brom-*p*-Amidophenol $C_6H_3Br \cdot NH_2 \cdot OH$ entsteht sowohl bei der Reduction von *o*-Brom-*p*-Nitrophenol als von dessen Benzyläther mittelst Zinn und Salzsäure. Es krystallisirt aus Weingeist in Nadeln oder Prismen, die sich an der Luft bald bräunlich färben ^{33a)}. In Weingeist, Aether, Benzol, Chloroform leicht, in Wasser schwer löslich, schmilzt es bei 158^0 unter theilweiser Zersetzung. Es verbindet sich mit Alkalien und Säuren zu krystallisirten Salzen. Das Chlorhydrat bildet kleine glänzende Blättchen, in Wasser leicht löslich. Die wässrige Lösung färbt sich an der Luft rasch violett. Das Chlorostannat $(C_6H_3Br \cdot NH_2 \cdot OH \cdot HCl)_2 SnCl_2$ krystallisirt sehr leicht, und zwar auch in weissen glänzenden Blättchen; das nicht sehr leicht lösliche Sulfat in kleinen Prismen; das Nitrat in Täfelchen; die salpetersaure Mutterlauge ist tiefblau. Das Bromhydrat krystallisirt von allen Salzen am leichtesten, und zwar in glänzenden flachen Prismen. Das

o-Brom-Acet-*p*-Amidophenol $C_6H_3BrNH(C_2H_5O)OH$ krystallisirt aus heissem Wasser in starken Nadeln vom Schmelzpunkt 157^0 ^{33a)}.

o-Brom-*p*-Amidoanisol $C_6H_3Br \cdot NH_2 \cdot OCH_3$ erhielten Städel u. Damm ⁶⁹⁾ durch Reduction von *o*-Brom-*p*-Nitroanisol mit Zinn und Salzsäure als ein in Wasser unlösliches, in Alkohol und Aether leicht lösliches Oel. Die Salze des Bromamidoanisols mit Salzsäure, Schwefelsäure und Oxalsäure krystallisiren in Blättchen.

o-Brom-*p*-Amidophenetol $C_6H_3Br(OC_2H_5)NH_2$ wurde nur als dunkles, in Aether lösliches Oel erhalten. Aus der alkoholischen Lösung desselben fällt Salzsäuregas das salzsaure Salz $C_6H_3Br(OC_2H_5)NH_2 \cdot HCl$ in kleinen weissen glänzenden Nadeln, die in Alkohol löslich und durch Wasser zersetzbar sind. Das schwefelsaure Salz $[C_6H_3Br(OC_2H_5)NH_2]_2 \cdot H_2SO_4$, aus der freien Base und Schwefelsäure erhalten, bildet kleine weisse, in Alkohol leicht lösliche Krystalle ⁶⁰⁾.

Dibrom-*p*-Amidophenol $C_6H_3Br_2 \cdot NH_2 \cdot OH$ — $(OH : NH_2 : Br : Br = 1 : 4 : 2 : 6)$. Aus *p*-Diazophenol wurde mittelst Bromwasser *p*-Diazodibromphenol dargestellt und mittelst Zinn und Salzsäure in *p*-Amidodibromphenol verwandelt. Durch Natriumcarbonat aus seiner salzsauren Lösung in Nadeln abgeschieden, schmilzt es bei 178^0 ; geht aber bei der Behandlung mit salpetriger Säure in ein *p*-Diazodibromphenol über, welches mit dem Ausgangsproduct nicht identisch ist ⁷⁰⁾.

Identisch mit diesem ist offenbar das aus Dibromparanitrophenol dargestellte Dibromamidophenol. Es krystallisirt aus Alkohol in glänzenden Prismen, aus Wasser in bräunlich gefärbten Nadeln ^{33a)} vom Schmelzpunkt 180^0 ; löslich in verdünnten Säuren, leichter jedoch in Alkalien ⁷¹⁾. Chlor- und Bromhydrat bilden grosse glänzende Tafeln, das Chlorostannat $(C_6H_3Br_2 \cdot NH_2 \cdot OH \cdot HCl)_2 SnCl_2$ schwer lösliche farblose Prismen. Die Acetylverbindung $C_6H_2Br_2 \cdot NH(C_2H_5O)OH$ krystallisirt aus Weingeist, scheinbar mit 1 Mol. Wasser, in Blättchen vom Schmelzpunkt 173^0 bis 174^0 .

Identisch mit diesem ist wohl auch trotz des abweichenden Schmelzpunktes (190°) das aus Dibromparanitrophenol durch Reduction erhaltene Dibromamidophenol⁷²⁾, das in röthlich gefärbten Nadeln krystallisirt und keine Salze bilden soll; schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heissem und noch leichter in Alkohol.

Ein durch Erwärmen von salpetersaurem Tribromdiazobenzol mit Benzol hergestelltes Dibromdiazophenol wird durch Zinn und Salzsäure zu einem in quadratischen Prismen krystallisirenden salzsauren Dibromamidophenol $C_6H_2Br_2(OH)NH_2 \cdot HCl$, welches, wie das Diazoderivat, mit dem oben angeführten nur isomer zu sein scheint. Der Darsteller⁷³⁾ nimmt in ihm die Stellung $OH: NH_2: Br: Br = 1:4:3:5$ an. Das freie Amidodibromphenol ist nicht beschrieben.

Dibrom-p-Amidoanisol $C_6H_2Br_2 \cdot NH_2 \cdot OCH_3$ entsteht bei der Reduction von Dibrom-p-nitroanisol mit Zinn und Salzsäure. Es bildet eine feste weisse Masse, in Alkohol, Aether und Benzol leicht löslich. Chlorhydrat und Sulfat bilden weisse Nadeln, das Oxalat fache glänzend weisse Nadeln⁶⁹⁾.

Dibrom-p-Amidophenetol krystallisirt aus Alkohol in Nadeln; Schmelzpunkt 67°; leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol. Die Salze krystallisiren ebenfalls in Nadeln und sind in Alkohol leicht löslich⁶⁹⁾.

Dijod-p-Amidophenol $C_6H_2J_2 \cdot NH_2 \cdot OH$. Aus Dijod-p-nitrophenol (Schmelzpunkt 156,5°) wird durch Reduction mit Zinn und Salzsäure Dijod-p-Amidophenolchlorhydrat dargestellt. Dieses Salz krystallisirt aus Methylalkohol in Blättchen, aus übersättigter Aethylalkohollösung in langen Nadeln vom Schmelzpunkt 221,5°. Das Salz zerfällt schon beim Zerreiben mit kaltem Wasser in Salzsäure und Dijod-p-amidophenol. In schwach saurer Lösung wird es von Chlorkalklösung in Dijodchinonchlorimid $C_6H_2J_2(NCl)O$ vom Schmelzpunkt 123° verwandelt, welches bei der Behandlung mit Dimethylanilin Dijodchinondimethylanilenimid liefert. Von chromsaurem Kali und Schwefelsäure wird das Dijod-p-amidophenol zu Dijodchinon $C_6H_2J_2O_2$ vom Schmelzpunkt 178° oxydirt⁷⁰⁾.

Indophenolartige Farbstoffe (Indophenole).

Durch die Arbeiten von Hirsch⁶⁸⁾, Schmitt und Andresen^{67) 26)}, Köchlin und Witt⁷⁶⁾ und Möhlau⁷¹⁾ sind eine Reihe von Farbstoffen bekannt geworden, welche einmal durch die Einwirkung der Nitrosoverbindungen tertiärer aromatischer Amine auf Phenole entstehen, dann durch die gleichzeitige Oxydation von Gemischen eines Paraamidophenols und eines Phenols oder durch die Einwirkung eines Chinonchlorimids auf ein Phenol gebildet werden. Einige derartige Verbindungen, welche von Möhlau⁷¹⁾ rein dargestellt und analysirt worden sind, sollen hier besprochen werden.

Dibromchinonphenolimid $N \begin{array}{l} \swarrow C_6H_4 \cdot OH \\ \searrow C_6H_2Br_2 \cdot O \end{array}$ Zur Darstellung von Di-

bromchinonchlorimid $C_6H_2Br_2 \begin{array}{l} \swarrow NCl \\ \searrow O \end{array}$ verwendet man das bei der Reduction

von Dibromparanitrophenol entstandene Zinndoppelsalz des Dibrom-p-Amidophenols und versetzt dasselbe in schwach saurer, etwa 10 proc. Lösung mit Chlorkalklösung. Das zunächst in hellgelben bis fleischfarbenen Krystallen ausgeschiedene Dibromchinonchlorimid bildet nach dem Umkrystallisiren aus Eisessig dunkelgelbe spröde Prismen, die bei 80° schmelzen und sich bei 121° zersetzen. Werden je 5 g dieses Chlorimids, mit etwas Alkohol angerieben, allmählig und unter Umrühren in je 8 bis 12 cc einer alkalischen Phenollösung eingetragen, welche im Cubikcentimeter 0,2 g Phenol enthält, so scheidet sich die Natriumverbindung des Dibromchinonphenolimids in goldgrün schimmernden Krystallen aus. Dieselben werden entweder durch Waschen mit halbgesättigter Kochsalzlösung gereinigt oder besser in der Weise, dass man sie in der eben genügenden Menge Wasser von 80° löst, filtrirt, mit $\frac{1}{3}$ des Volums Natronlauge (spec. Gew. 1,29) und mit so viel Traubenzuckerlösung versetzt, dass bei erneutem Erwärmen die blaue Farbe verschwindet, dann wird schnell filtrirt und das Filtrat in flachen Gefässen der Luft ausgesetzt. Nach einiger Zeit scheidet sich die Natriumverbindung wieder in langen Prismen aus. Sie löst sich in Wasser und Alkohol mit rein blauer Farbe. Beim Erwärmen mit verdünnter Natronlauge wird die Lösung blassroth, beim Erkalten wieder blau. Aus der 60° warmen Lösung des Natronsalzes fällt das Dibromchinonphenolimid durch langsame Zugabe von Essigsäure in fast schwarzen Prismen mit metallischem Reflex. Es löst sich in Alkohol, Aether und Eisessig mit fuchsinrother Farbe; in Wasser gar nicht. Unter dem Einfluss stärkerer Mineralsäuren spaltet es sich in Dibrom-p-amidophenol und Chinon.

Leukodibromchinonphenolimid $\text{HN} \left\{ \begin{array}{l} \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OH} \\ \text{C}_6\text{H}_2\text{Br}_2 \cdot \text{OH} \end{array} \right.$ fällt aus der warmen wässrigen Lösung des Natriumsalzes des Farbstoffs beim Einleiten von schwefliger Säure in farblosen Prismen vom Schmelzpunkt 170° . Die Leukoverbindung löst sich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, nur nicht in Wasser. In den vorliegenden Verbindungen wird das Phenol an der Parastellung vom Chinonchlorimid angegriffen, was zumeist aus dem Zerfall in Amidophenol und Chinon hervorgeht. Mit Guajacol, Thymol, o-Kresol, o-Oxybenzaldehyd, Salicylsäure und α -Naphthol bildet das Dibromchinonchlorimid ebenfalls gut kristallisierte blaue Farbstoffe.

Dasselbe Dibromchinonphenolimid entsteht bei gleichzeitiger Oxydation von p-Amidophenol und Phenol in alkalischer Lösung. Werden 26 g Dibromamidophenol mit 10 g Phenol in 40 g Natronlauge vom spec. Gew. 1,29 und dem gleichen Volum Wasser gelöst, so bewirkt schon der Luftsauerstoff Farbstoffbildung. Oxydirt man mit Kaliumdichromatlösung, bis kein Phenol mehr wahrzunehmen ist, so hat sich das blaue Natriumsalz zum Theil schon abgeschieden, zum Theil wird es durch Kochsalz ausgesalzen.

Die Methoden, den Farbstoff durch Erhitzen von Dibromchinonchlorimid und Phenol oder durch Oxydation von p-Dibromamidophenol und Phenol durch Chromsäure in Essigsäurelösung darzustellen, haben nur theoretisches Interesse, da mit den Bedingungen der Bildung auch die der Zerlegung des Farbstoffs gegeben sind.

Die basischen Indophenole, die richtiger Indoanile⁷¹⁾ genannt würden, entstehen einerseits durch die Einwirkung von Nitrosodimethylanilin auf Phenol, bezw. α -Naphthol in alkalischer Lösung bei gewöhnlicher Temperatur, besonders in Gegenwart von Reduktionsmitteln, wie Zinkstaub und Traubenzucker; andererseits durch gemeinsame Oxydation gleicher Moleküle Dimethylparaphenyldiamin und Phenol, bezw. α -Naphthol, ebenfalls in alkalischer Lösung und bei gewöhnlicher Temperatur. Sie zerfallen unter der Einwirkung der Salzsäure in Chinone und Dimethylp-phenyldiamin, so dass man dem Phenolblau die Formel $\text{N} \left\langle \begin{array}{l} \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2 \\ \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{O} \end{array} \right.$ und

dem Naphtholblau die Formel $\text{N} \left\langle \begin{array}{l} \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2 \\ \text{C}_{10}\text{H}_6\text{O} \end{array} \right.$ zuschreiben kann. Auch der

oben erwähnte von Schmitt und Andresen²⁶⁾ aus Trichlorchinonchlorimid und Dimethylanilin dargestellte Farbstoff Trichlorchinondimethylanilenimid gehört hierher; ihm kommt die Formel $\text{N} \left\langle \begin{array}{l} \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2 \\ \text{C}_6\text{HCl}_3 \cdot \text{O} \end{array} \right.$ zu.

Die letztgenannten Farbstoffe lassen sich auch auf der Faser erzeugen, indem man zuerst den einen Componenten als Natriumsalz aufrägt und nach dem Trocknen das Chlorhydrat der Nitroverbindung mit dem Reduktionsmittel oder zuerst das Reduktionsmittel und darauf das Gemisch der beiden Componenten, oder endlich, indem man den Stoff mit dem Amidodimethylanilin und Phenolnatrium bedruckt, dämpft und darauf durch eine Lösung von Kaliumdichromat zieht⁷²⁾.

m (?) - Nitro - p - amidophenol $\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2) \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{OH} - (\text{OH} : \text{NH}_2 : \text{NO}_2 = 1 : 4 : 5?)$. Das Benzoyl-p-amidophenol nimmt beim Eintragen in concentrirte Salpetersäure und kurzes Erwärmen auf 80° in jeden Benzolkern eine Nitrogruppe auf. Das in gelben, bei 225° schmelzenden Nadeln kristallisierende Nitrobenzoyl-p-amidophenol zerfällt beim zweistündigen Kochen mit 1 Aeq. Soda und Wasser in Metanitrobenzoesäure und Nitro-p-amidophenol. Beim Eindampfen kristallisiert zunächst das Natriumsalz des Phenols $\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)(\text{NH}_2)\text{ONa} + 2\text{H}_2\text{O}$, in gelbbraunen flachen Nadeln aus, aus den Mutterlängen bei längerem Stehen über Schwefelsäure Natriumnitrobenzoat in derben gelben Nadeln. Nitro-p-amidophenol, aus dem Natriumsalz in Freiheit gesetzt, kristallisiert aus Alkohol in farblosen Nadeln mit 1 Mol. Wasser. Es wird bei 170° wasserfrei und damit gelb; bei schnellem Erhitzen schmilzt es bei 180° , wasserfrei bei 206° . Das Kaliumsalz $\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)(\text{NH}_2)\text{OK} + 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ kristallisiert in ziegelrothen Nadeln; das Bariumsalz $[\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)(\text{NH}_2)\text{O}]_2\text{Ba} + 4\text{H}_2\text{O}$ bildet in Wasser ziemlich schwer lösliche Nadeln. Es gelang bisher nicht, die Amidogruppe durch Wasserstoff zu ersetzen, um die Stellung der Nitrogruppe festzustellen²⁾.

Nitro-p-äthoxyphenylurethan $\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)\text{NH}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)\text{OC}_2\text{H}_5 - (\text{OH} : \text{NH}_2 : \text{NO}_2 = 1 : 4 : 5)$, durch Eintragen von p-Äthoxyphenylurethan in Salpetersäure von 1,4 spec. Gew. dargestellt, bildet, aus Alkohol umkristallisiert, lange goldglänzende Nadeln vom Schmelzpunkt 71° . Durch Natronlauge wird es an der Oberfläche roth gefärbt, aber nicht gelöst; durch Zinn und Salzsäure wird es reducirt.

Zwei Dinitro-p-äthoxyphenylurethane bilden sich beim Behandeln des Äthoxyphenylurethans mit rother rauchender Salpetersäure in der Kälte. Das eine krystallisiert aus Alkohol in mikroskopischen Nadeln vom Schmelzpunkt 141°; in den Mutterlaugen befindet sich das leicht lösliche vom Schmelzpunkt 121°.

Trinitro-p-äthoxyphenylurethan bildet sich beim Behandeln von Äthoxyphenylurethan mit concentrirter Salpetersäure in der Siedehitze. Es krystallisiert aus Alkohol in hellgelben Prismen vom Schmelzpunkt 211°. Mehrere Stunden mit Schwefelsäure (spec. Gew. 1,14) am Rückflusskühler gekocht, geht es in

Trinitro-p-amidophenetol $C_6H_4(NO_2)_3 \cdot NH_2 \cdot OC_2H_5$ über. Dasselbe wurde, obwohl gut krystallisiert, nicht vollkommen rein erhalten. Die Reductionsproducte s. unten unter Di- und Triamidophenolen⁶⁶⁾.

Meta-Amidophenol und dessen Derivate.

m-Amidophenol $C_6H_4 \cdot NH_2 \cdot OH$ — ($OH:NH_2 = 1:3$) entsteht zunächst bei der Reduction von m-Nitrophenol mit Zinn und Salzsäure und zwar in stürmischer Reaction. Nach Entfernen des Zinns wird die salzsaure Lösung in einem Strom von Schwefelwasserstoff eingedampft und hinterlässt dann das Chlorhydrat als harte farblose, in Wasser und Salzsäure leicht lösliche Körner. Im trocknen Zustande kann es unzersetzt aufbewahrt werden; in wässriger Lösung bräunt und zersetzt es sich rasch. Das freie m-Amidophenol lässt sich wegen seiner Zersetzlichkeit nicht isoliren⁴¹⁾. m-Amidophenol entsteht ferner bei der Reduction von Brom-m-nitrophenol mit Zinn und Salzsäure, gleichfalls in ziemlich heftiger Reaction. Das salzsaure Salz wurde in diesem Falle aus rauchender Salzsäure umkrystallisiert und sublimirt. Mit Kaliumnitrit und Schwefelsäure gekocht wird es zu Resorcin. Bei dieser Reduction ist also das Bromatom eliminirt worden⁷⁷⁾.

m-Anisidin $C_6H_4 \cdot NH_2 \cdot OC_2H_5$ entsteht bei der Reduction von m-Nitroanisol und von Brom-m-Nitroanisol durch Zinn und Salzsäure. Es ist, frisch destillirt, ein farbloses, aber bald dunkel werdendes Oel, das bei 251° siedet. Das salzsaure Salz krystallisiert gut⁷⁷⁾.

m-Phenetidin $C_6H_4 \cdot NH_2 \cdot OC_2H_5$. Das im Wesentlichen nach den Angaben von Bantlin dargestellte m-Nitrophenetol siedet unter normalem Druck bei 284°, unter 100 mm Druck bei 190° und erstarrt in der Vorlage zu einer hellgelben Krystallmasse. Das daraus durch Reduction mit Zinn und Salzsäure gewonnene, aus der salzsauren, von Zinn befreiten Lösung durch Natronlauge in Freiheit gesetzte und in Benzol aufgenommene m-Phenetidin ist eine gelbliche klare Flüssigkeit, die unter 100 mm Druck bei 180° bis 205° überdestillirt. Das Chlorhydrat $C_6H_4(OC_2H_5)NH_2 \cdot HCl$ bildet in Wasser und Weingeist leicht lösliche Nadeln; das Chlorostannat $[C_6H_4(OC_2H_5)NH_2 \cdot HCl]_2 SnCl_2$ glänzende Blättchen; das Bromhydrat warzenförmige graue Krystalle; das Sulfat $[C_6H_4(OC_2H_5)NH_2 \cdot H_2SO_4 + 1\frac{1}{2} H_2O]$ breite Nadeln; das Oxalat braune Blättchen⁴¹⁾.

Acet-m-Phenetidin $C_6H_4 \cdot NH(C_2H_5O)O_2C_2H_5$ krystallisiert aus heissem Wasser in schwach röthlich gefärbten, glänzenden Blättchen vom Schmelzpunkt 96,7°; sehr schwer löslich in Wasser⁴¹⁾.

Dimethyl-m-Phenetidin $C_6H_4(OC_2H_5)N(CH_3)_2$, durch Digestion von m-Phenetidin mit Jodmethyl dargestellt, ist ein mit Wasserdämpfen flüchtiges, bei 247° siedendes Oel, welches sich mit Jodmethyl zu dem in Prismen krystallisirenden Jodid der Ammoniumbase $C_6H_4(OC_2H_5)N(CH_3)_2 \cdot CH_3J$ verbindet. Das aus dem Jodid mittelst Chlorsilbers dargestellte Chlorid verbindet sich mit Platinchlorid zu einem pulverigen Doppelsalze $[C_6H_4(OC_2H_5)N(CH_3)_2 \cdot OH_2Cl]_3 PtCl_4$. Salzsaures Nitroso-Dimethyl-m-phenetidin $C_6H_4(NO)OC_2H_5 \cdot N(CH_3)_2 \cdot HCl$, nach der von Schraube für das Nitrosodimethylanilin gegebenen Vorschrift dargestellt, krystallisiert in goldgelben Blättchen, leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether. Ein rother Farbstoff wird erhalten, wenn eine Mischung von salzsaurem m-Phenetidin und β -Naphtholsulfosäure in der Kälte mit Natriumnitrit behandelt und dann bis zur Abscheidung eines Niederschlages mit Kochsalz versetzt wird. Der Farbstoff ist in heissem Wasser löslich und fällt beim Erkalten pulverig aus⁴¹⁾.

p-Nitro-m-anisidin $C_6H_3 \cdot NO_2 \cdot NH_2 \cdot OC_2H_5$. Bei zehnstündigem Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak wird δ -Dinitroanisol durch Austausch einer Nitrogruppe gegen die Amidgruppe zu p-Nitro-m-anisidin. Dasselbe krystallisiert beim Verdunsten des Ammoniaks in braunen Nadeln, die bei 129° schmelzen und unzersetzt in hellgelben Blättchen sublimiren. Äethylnitrit verwandelt es in p-Nitroanisol⁴¹⁾.

Trichlor-m-amidophenol, Dibrom- und Tribrom-m-amido-

⁴¹⁾ Wagner, J. pr. Chem. [2] 32, S. 70. — ⁷⁷⁾ Ebend. S. 77.

phenol s. unter den entsprechenden Nitrophenolen, aus welchen die Amido-phenole durch Reduction mit Zinn und Salzsäure dargestellt sind.

Tribrom-m-amidophenol, aus dem Nitrophenol durch Reduction mit Zinn und Salzsäure gewonnen, krystallisirt in seideglänzenden, am Licht bald braun werdenden Nadeln vom Schmelzpunkt 115°; wenig löslich in kaltem Wasser, viel mehr in heissem, leicht in Weingeist, Aether, Benzol und Chloroform. Die wässrige Lösung giebt mit Eisenchlorid eine grüne, mit Chlorkalk eine schmutzig rothe Färbung, welche letztere bei Zusatz eines Ueberschusses des Reagenses verschwindet. Das Tribrom-m-amidophenol hat mehr Neigung sich als Säure denn als Base zu verhalten; es reducirt Silbernitrat auch in der Hitze nicht. Bei der Behandlung mit Aethylnitrit und Alkohol geht es in Tribromphenol über *).

Phenyl-m-Amidophenol, durch die Einwirkung von Anilin auf Resorcin dargestellt, s. unter Oxydiphenylamin.

Di- und Triamidophenole.

1) α -m-Diamidophenol $C_6H_3(NH_2)_2.OH$ — $(OH:NH_2:NH_2 = 1:2:4)$ entsteht bei der Reduction von α -Dinitrophenol mit Jodphosphor und Wasser ⁷⁸⁾ oder mit Zinn und Salzsäure ^{20) 87) 79)}. Das freie Diamidophenol ist äusserst leicht zersetzbar und daher noch nicht rein dargestellt. Die Salze krystallisiren gut, bräunen sich aber in wässriger Lösung rasch. Die wässrige Lösung der Salze wird durch Eisenchlorid oder Kaliumdichromat tief dunkelroth gefärbt. Die Base ist zweisäurig. Das salzsaure Salz $C_6H_3N_2O.2HCl$ krystallisirt in Nadeln; ebenso das jodwasserstoffsäure $C_6H_3N_2O.2HJ$; das Sulfat $C_6H_3N_2O.H_2SO_4 + 2H_2O$ in rhombischen Tafeln.

Amido-trimethylamidophenol $C_6H_3(NH_2) \begin{smallmatrix} \diagup N(CH_3)_3 \\ \diagdown O \end{smallmatrix}$ bildet sich bei der Reduction von p-Nitro-Trimethylamidophenol mit Zinn und Salzsäure. Das Chlorhydrat $C_6H_3N_2O.2HCl + 4H_2O$ krystallisirt in Blättchen; es ist in Wasser und Alkohol leicht löslich; durch Eisenchlorid wird es tief violett gefärbt. Das Platinsalz $C_6H_3N_2O.2HCl.PtCl_4 + 2H_2O$ bildet kleine, in Wasser schwer lösliche Prismen ¹⁰⁾.

Dibenzoyl-Diamidophenol $C_6H_3(NH.C_7H_5O)_2.OH$ bildet sich beim Erhitzen von Diamidophenolchlorhydrat mit Benzoylchlorid im offenen Gefäss auf etwa 200° neben Tribenzoyl-Diamidophenol. Ersteres ist in siedendem Alkohol löslich und krystallisirt aus Benzol in röthlich gefärbten glänzenden Blättchen, Schmelzpunkt 187° bis 188°; leicht löslich in Alkohol, Chloroform, Eisessig, Anilin, schwerer in Benzol. Das in Alkohol unlösliche Tribenzoylamidophenol $C_6H_3.NHC_7H_5O.N(C_7H_5O)_2.OH$ krystallisirt aus Eisessig in mikroskopischen Nadeln vom Schmelzpunkt 231° bis 233°. Dibenzoyl-Diamidophenol liefert beim Eintragen in rauchende Salpetersäure eine Nitroverbindung, die aus Eisessig in Nadeln vom Schmelzpunkt 167° bis 170° krystallisirt. Mittelst Salzsäure die Benzoylgruppen abzuspalten, um zu einem Nitrodiamidophenol zu gelangen, ist dem Darsteller ²⁰⁾ nicht geglückt.

2) β -m-Diamidophenol $C_6H_3(NH_2)_2.OH$ — $(OH:NH_2:NH_2 = 1:2:6)$ aus β -Di-nitrophenol (Schmelzpunkt 63° bis 64°) mit Zinn und Salzsäure dargestellt, ist im freien Zustande nicht beständig. Das salzsaure Salz lässt sich nach Abfiltriren des überschüssigen Zinns durch viel starke Salzsäure in zolllangen farblosen Nadeln fällen. Man umgeht durch diese Fällung, die mit Vortheil auch bei der Darstellung des α -Diamidophenols angewendet wurde, das lästige Einleiten von Schwefelwasserstoff. Das salzsaure Salz $C_6H_3N_2O.2HCl$ krystallisirt in Nadeln oder über Schwefelsäure in derben zugespitzten Prismen, es löst sich leicht in Wasser, viel weniger leicht in Salzsäure, schwer in Alkohol, nicht in Aether. An der Luft, zumal beim Erwärmen mit Wasser, bräunt es sich. Soll es eingedampft werden, so muss dies in einer Atmosphäre von Schwefelwasserstoff geschehen. Oxydirende Substanzen färben es blutroth. Silberlösungen werden reducirt. Das Sulfat $C_6H_3N_2O.H_2SO_4$ bildet wasserfreie hellgelbe Nadeln; es ist in Wasser leicht, aber doch schwerer löslich als das Chlorid; wenig in Alkohol, gar nicht in Aether. Ein Dibenzoyl- β -Diamidophenol $C_6H_3(NH.C_7H_5O)_2.OH$ krystallisirt aus Benzol in kurzen Prismen vom Schmelzpunkt 209° bis 213°; es ist unlöslich in warmer Sodalösung. Ein Tribenzoyl- β -Diamidophenol $C_6H_3.NH.C_7H_5O.N(C_7H_5O)_2.OH$ hat den Schmelzpunkt 183° bis 184°, ist löslich in warmer Sodalösung, aber unlöslich in Chloroform. Ein Tetrabenzoylamidophenol $C_6H_3.N_2.(C_7H_5O)_4.OH$, Schmelzpunkt 182°, ist löslich in warmem Natriumcarbonat, sehr leicht löslich in Chloroform. Ein Nitrodibenzoyl- β -Diamido-

*) Dacomo, Ber. 18, S. 1167.

phenol $C_6H_2 \cdot NO_2 \cdot (NH \cdot C_7H_5O)_2 \cdot OH$ krystallisirt aus Alkohol in langen bräunlichen Nadeln vom Schmelzpunkt 201^0 bis 202^0 ²⁰).

3) o-Diamidophenol $C_6H_3(NH_2)_2 \cdot OH$ — $(OH : NH_2 : NH_2 = 1 : 3 : 4)$. Nitro-p-äthoxyphenylurethan (Schmelzpunkt 71^0) geht bei der Reduction mit Zinn und Salzsäure in Amido-p-äthoxyphenylurethan über, dessen salzsaures Salz $C_6H_3(O \cdot C_2H_5)(NHCO \cdot C_2H_5) \cdot NH_2 \cdot HCl$ beim Eindampfen im Schwefelwasserstoffstrom in Nadeln krystallisirt, die bei 156^0 schmelzen, in Wasser und Alkohol leicht löslich sind, Platin- und Silberlösung reduciren und durch Chlorkalk und Eisenchlorid tiefroth gefärbt werden. Das oxalsäure und phosphorsaure Salz, durch Fällen mit Ammoniumoxalat resp. Natriumphosphat dargestellt, sind krystallisirt und in Wasser schwer löslich. Das durch Natriumcarbonat gefällte freie Amido-p-äthoxyphenylurethan krystallisirt aus heissem Wasser in sternförmig gruppirten, bei 88^0 schmelzenden Nadeln. Die wässrige Lösung reducirt Silberlösung schon in der Kälte. Wird diese Base mit rauchender Salzsäure zunächst 2 Stunden auf 130^0 erhitzt, dann nach dem Herauslassen des Chloräthyls noch einmal ebenso lange, so resultirt das in länglichen Blättchen krystallisirende

o-Diamidophenolchlorhydrat $C_6H_3(OH)(NH_2)_2 \cdot 2HCl$. Es ist immer schwach röthlich gefärbt, leicht an der Luft oxydirbar, leicht löslich in Salzsäure und Alkohol. Durch Eisenchlorid wird es mehr violett gefärbt ⁶⁰).

Nitro-β-Diamidophenol $C_6H_2(NO_2)(NH_2)_2 \cdot OH + H_2O$ $[OH : NH_2 : NH_2 : NO_2 = 1 : 2 : 6 : 4 (?)]$. Durch alkoholisches Schwefelammonium wird Pikrinsäure nur zu Pikraminsäure reducirt. Uebergießt man aber gepulverte Pikrinsäure mit viel wässrigem Ammoniak und leitet einen schnellen Strom Schwefelwasserstoff ein, so lange, bis aus einer Probe der blutroth gewordenen Lösung nach dem Filtriren und Einengen durch ganz verdünnte Salzsäure kein Niederschlag mehr gefällt wird, concentrirt dann durch Eindampfen und fällt die vom Schwefel abfiltrirte Lösung durch Essigsäure, so erhält man Nitrodiamidophenol in bräunlich gefärbten Nadeln. Durch Umkrystallisiren aus kochendem Wasser unter Zusatz von Thierkohle wird es in langen dunkelgelben Nadeln oder schmalen Blättchen erhalten. Die kochend gesättigte wässrige Lösung erstarrt beim Erkalten breiartig. In Alkohol ist das Nitrodiamidophenol etwas leichter löslich, als in Wasser; in Aether nur sehr wenig. Die lufttrockne Substanz enthält 1 Mol. Wasser, welches bei 100^0 entweicht. Das Nitrodiamidophenol ist stärker als Base, denn als Säure; doch verbindet es sich nicht mit organischen Säuren, wie z. B. nicht mit Essigsäure. Das Sulfat $[C_6H_2(NO_2)(NH_2)_2 \cdot OH]_2 H_2SO_4 + 5H_2O$ krystallisirt in langen gelblichen Nadeln oder Säulen und ist auch in heissem Wasser schwer löslich.

Das Chlorhydrat bildet zarte vierseitige, in der Regel grünlich gefärbte Blättchen, leicht löslich schon in kaltem Wasser und Alkohol; nicht in Aether. Die Verbindungen des Nitrodiamidophenols mit Basen oxydiren sich im feuchten Zustande an der Luft, sie sind leichter löslich als die entsprechenden Salze der Pikraminsäure und auch mit tief blutrother Farbe. Das Bariumsalz $[C_6H_2(NO_2)(NH_2)_2O]_2 Ba + 2H_2O$ bildet rubinrothe oder fast schwarze Prismen, ziemlich leicht löslich in kochendem Wasser. Das Silbersalz fällt aus der ammoniakalischen Lösung durch Silbernitrat als rothgelber, sich bald schwärzender Niederschlag. Das Zinksalz ist dem Silbersalz ähnlich, aber beständiger. Das basische Bleisalz ist rothbraun, amorph ⁶⁰).

Nitro-Amidooxyphenylharnstoff oder Amidouramidonitrophenol $C_6H_2(NO_2)(NH_2)(OH) \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. Wird Uramidodinitrophenol, das Reactionsproduct von geschmolzenem Harnstoff auf Pikraminsäure, mit Schwefelammonium erwärmt, so entsteht durch Reduction einer Nitrogruppe der Harnstoff des zuletzt beschriebenen Nitrodiamidophenols. Rothbraune Nadeln, schwer löslich in heissem Wasser und Alkohol, noch schwerer in Aether; löslich in Alkalien und Mineralsäuren, nicht in Essigsäure. Die Verbindungen mit Basen sind gegen kochendes Wasser beständig, die mit Säuren zerfallen leicht. Das Bariumsalz $(C_7H_7N_4O_4)_2 Ba + 5H_2O$ krystallisirt in stahlblauen Nadeln, sehr schwer löslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht in heissem. Das Chlorhydrat $C_7H_5N_4O_4 \cdot HCl$ bildet schmutzig weisse schmale Blättchen. Es zerfällt beim Kochen mit Wasser in Salmiak und

Amidocarboxamidonitrophenol $C_6H_2(NO_2)(OH) \cdot \begin{smallmatrix} NH \\ NH \end{smallmatrix} > CO$. Dieses krystallisirt aus Wasser in goldgelben Nadeln, ist in heissem Wasser nur schwer löslich, leichter in Alkohol, sehr wenig in Aether. Das Bariumsalz $(C_7H_4N_3O_4)_2 Ba$ bildet krystallwasserhaltige gelbe, schwer lösliche Nadeln; das Chlorhydrat $C_7H_5N_3O_4 \cdot HCl + 4H_2O$ Blättchen; es wird bei 110^0 wasser- und säurefrei ⁶¹).

Diamidocarboxamidophenol $C_6H_2(NH_2)(OH) \cdot \begin{smallmatrix} NH \\ NH \end{smallmatrix} > CO$ entsteht aus

dem vorigen bei der Reduction mit Zinn und Salzsäure. Es bildet graue Nadeln, die im feuchten Zustande an der Luft braun werden; ist schwer löslich in heissem Wasser, noch schwerer in Alkohol und Aether. Es löst sich in Kali- oder Natronlauge, wird aber aus dieser Lösung durch Kohlensäure gefällt. Das Chlorhydrat $C_6H_7N_3O_2 \cdot HCl$ bildet Blättchen, die sich, wie die freie Base, im feuchten Zustande rasch braun färben⁸¹⁾.

Triamidophenol $C_6H_2(NH_2)_3OH$ — $(OH:NH_2:NH_2:NH_2 = 1:2:4:6)$. Lautemann⁸¹⁾ reducirte Pikrinsäure mit Jodphosphor zu Triamidophenol, hielt es aber für Triamidobenzol. Dafür hielt es auch Beilstein⁸²⁾ nach Analysen von G. Lehmann, und derselben Ansicht war Gauhe⁸³⁾. Heintzel⁸⁴⁾ reducirte, wie Beilstein, mit Zinn und Salzsäure und erkannte das Product als Triamidophenol. Anstatt das Zinn durch Schwefelwasserstoff zu fällen, schlägt Bamberger⁸⁵⁾ vor, aus der wässerigen Lösung des Zinndoppelsalzes das Zinn durch Zinkblech abzuscheiden und aus dem Filtrat das Triamidophenolchlorhydrat durch das drei- bis vierfache Volum rauchender Salzsäure zu fällen. Das freie Triamidophenol lässt sich wegen seiner Unbeständigkeit nicht isoliren. Auch die Salzlösungen oxydiren sich leicht. Silberlösung wird von ihnen reducirt. Eisenchlorid, Kaliumdichromat, Chlor, Brom und cyansaures Kali färben sie blau unter Bildung von Amidodimidophenol und anderen Körpern. Brom erzeugt zunächst Bromdichromazin, dann Perbromaceton C_3Br_6O . Das salzsaure Salz $C_6H_2OH(NH_2)_3 \cdot 3HCl$ wird aus verdünnter saurer Lösung durch starke Salzsäure in weissen Blättern abgeschieden. Das Zinndoppelsalz $C_6H_2(NH_2)_3 \cdot OH \cdot 3HCl \cdot SnCl_2 + 1\frac{1}{2}H_2O$ krystallisirt aus Wasser in Blättchen, ist ziemlich beständig; löst sich in Alkohol und Aether. Liegt es lange im Vacuum über Schwefelsäure, so giebt es mit dem Wasser 1 Mol. Salzsäure ab und geht dabei in ein orangerotheres Pulver über. Das Jodhydrat $C_6H_2OH(NH_2)_3 \cdot 3HJ$ ist zerfällisch und lässt sich nicht ohne Zersetzung aus Wasser umkrystallisiren.

Das Sulfat $[C_6H_2OH(NH_2)_3]_2 \cdot 3H_2SO_4$ fällt auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure und Alkohol aus der Lösung des Chlorhydrats⁸⁴⁾. Lässt man eine mit verdünnter Schwefelsäure oder Phosphorsäure versetzte wässrige Lösung des Jodürs über Schwefelsäure verdunsten, so krystallisiren Salze der Zusammensetzung $C_6H_2OH(NH_2)_3 \cdot HJ \cdot H_2SO_4 + 2H_2O$ resp. $C_6H_2OH(NH_2)_3 \cdot HJ \cdot H_3PO_4 + 2H_2O$ aus⁸¹⁾. Das Ferrocyansalz hat die Formel $[C_6H_2OH(NH_2)_3]_2 \cdot H_4FeCy_6$ ⁸⁴⁾. Versetzt man eine concentrirte Lösung von salzsaurem Triamidophenol mit Eisenchloridlösung, so fallen braune blauglänzende Nadeln von salzsaurem Amidodimidophenol $C_6H_2(OH)(NH_2) \begin{smallmatrix} \text{NH} \\ | \\ \text{NH} \end{smallmatrix} \cdot HCl$. Heisses Wasser und Alkalien zer-

setzen diesen Körper. Erwärmt man ihn mit verdünnter Salzsäure oder verdünnter Schwefelsäure, so wird die Lösung zuletzt gelbroth und es scheiden sich Nadeln von salzsaurem oder Blättchen von schwefelsaurem Amidodimidooxyphenol oder Amidooxychinonimid $C_6H_2(OH)(NH_2) \begin{smallmatrix} \text{NH} \\ | \\ \text{O} \end{smallmatrix} \cdot HCl$, resp. $(C_6H_4N_2O_2)_3 \cdot H_2SO_4 + 2H_2O$ aus⁸⁴⁾.

Mengt man salzsaures Triamidophenol mit dem gleichen Gewicht trocknen Natriumacetats und übergiesst mit Essigsäureanhydrid, so wird die Masse tiefblau und erhitzt sich stark. Kocht man nun, bis die Farbe lehmbraun geworden ist, verdunstet das überschüssige Essigsäureanhydrid unter wiederholtem Zusatz von Alkohol, wäscht mit Wasser und krystallisirt den Rückstand aus heissem Wasser um, so erhält man Triacetyltriamidophenol $C_6H_2(NH \cdot C_2H_3O)_3 \cdot OH$ in weissen Blättchen vom Schmelzpunkt 263°, nachdem schon bei 250° Braunfärbung eingetreten ist. Es löst sich wenig in Benzol und Aceton, leichter in heissem Alkohol und Wasser, am leichtesten in Eisessig. Es löst sich ferner leicht in fixen Alkalien und Ammoniak; in starken Säuren, nicht in Essigsäure. Kochende Salzsäure verseift es und verwandelt es wieder in Triamidophenol. Rauchende Salpetersäure, aber auch schon die schwächsten Oxydationsmittel, wie kalte ganz verdünnte Salpetersäure und kaltes Eisenchlorid, oxydiren es zu

Tetracetamidodioxyphenylchinon $\begin{smallmatrix} \text{O} - C_6H(OH)(NHC_2H_3O)_2 \\ | \\ \text{O} - C_6H(OH)(NHC_2H_3O)_2 \end{smallmatrix}$. Es

scheidet sich bei Zusatz von verdünnter Eisenchloridlösung zu salzsaurem Lösung von Triacetyltriamidophenol in goldgelben Blättchen aus, die sich aus Eisessig umkrystallisiren lassen. Es schmilzt bei 268°, löst sich in Alkalien, nicht in Säuren. In Wasser suspendirt wird es von Schwefelwasserstoff zu dem entsprechenden Hydrochinon reducirt, welches, durch Alkohol von dem beigemengten Schwefel extrahirt, in weissen, wawellitartig angeordneten Nadeln krystallisirt und sich an

der Luft leicht wieder zu dem Chinon oxydirt. Weder dem Chinon noch dem Hydrochinon lassen sich die Acetylgruppen entziehen ohne tiefer greifende Zersetzung⁶⁶⁾.

Diamido-p-äthoxyphenylurethan $C_6H_3(NH_2)_2(OC_2H_5)NH(CO_2C_2H_5)$, dessen salzsaures Salz $C_{11}H_{17}N_3O_8 \cdot HCl$ bei der Reduction der entsprechenden Dinitroverbindung (Schmelzpunkt 141°) entsteht und bei 238° schmilzt, krystallisirt in Nadeln und ist in Wasser und Alkohol schwer löslich⁶⁶⁾.

Triamido-p-äthoxyphenylurethan $C_6H(NH_2)_3(OC_2H_5)NH(CO_2C_2H_5)$ entsteht durch Reduction des Trinitrourethans (Schmelzpunkt 211°). Es verbindet sich mit 1 Mol. Salzsäure zu einem krystallisirten Salz. Die aus der Lösung des letzteren in Form kleiner weisser Nadeln gefällte freie Base oxydirt sich sofort⁶⁶⁾.

Tetraamidophenetol $C_6H(NH_2)_4 \cdot OC_2H_5$. Kocht man Trinitro-p-äthoxyphenylurethan mehrere Stunden mit Schwefelsäure (spec. Gew. 1,14) am Rückflusskühler, so geht es in Trinitroamidophenetol über. Dasselbe wurde, obwohl gut krystallisirt, nicht vollkommen rein erhalten. Das durch Reduction mittelst Zinn und Salzsäure daraus gewonnene Tetraamidophenetol ist zweisäurig. Das salzsaure Salz $C_6H(OC_2H_5)(NH_2)_4 \cdot 2HCl$ ist leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol; es reducirt Silber- und Platinlösung. Durch Chlorkalk und durch Eisenchlorid wird es zuerst dunkelgrün, dann violett gefärbt. Die Farbe geht darauf in Braun und Gelb über und verschwindet schliesslich⁶⁶⁾.

Bromdichromazin $C_{18}H_5Br_{11}N_3O_7$. Setzt man zu einer 16° warmen Lösung von 100 g Triamidophenolchlorhydrat in 5 Litern Wasser tropfenweise etwas mehr als 200 g Brom, bis die Flüssigkeit braungelb geworden ist, so scheidet sich Bromdichromazin neben etwas Perbromaceton aus. Eine andere Portion Bromdichromazin lässt sich dem Filtrat durch Aether entziehen. Aus dem trocknen Niederschlag, extrahirt man das Perbromaceton durch heisses Chloroform. Aus Alkohol krystallisirt das Bromdichromazin in gelben rhombischen Tafeln oder Prismen; unlöslich auch in heissem Wasser, in Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff; schwierig löslich in kaltem Alkohol, Aether und Eisessig, leichter in diesen Flüssigkeiten beim Kochen. Für sich erhitzt färben sich die Krystalle grün und braun und entwickeln Bromdämpfe, ohne zu schmelzen. Quecksilberacetatlösung fällt aus der alkoholischen oder essigsäuren Lösung einen lichtgelben krystallinischen Niederschlag $(C_{18}H_7Br_{11}N_3O_7)_2Hg + 5Hg(C_2H_3O_2)_2$. Silbernitrat erzeugt einen ähnlichen, ebenfalls leicht zersetzlichen Niederschlag. Bromwasser zersetzt das Bromdichromazin langsam in der Kälte, leicht bei 100° in Perbromaceton, Bromammonium, Kohlensäure und Bromwasserstoff. Ein Gemisch von gleichen Theilen concentrirter Schwefelsäure und Wasser verwandelt es beim Erwärmen unter Ammoniakabscheidung in Bromdichromsäure $C_{18}H_7Br_{11}O_{11}$, die sich beim Erkalten in Blättern ausscheidet. Sie ist zerfliesslich. Aus einem Gemisch von Aether und Schwefelkohlenstoff oder Benzol krystallisirt sie beim Verdunsten des Lösungsmittels in gelben Prismen. In dem krystallinischen Kalk- und Barytsalz sind 3 At. Wasserstoff durch Metall ersetzt. Das Calciumsalz $(C_{18}H_4Br_{11}O_{11})_2 \cdot Ca_3$ krystallisirt in mikroskopischen Nadeln, die sich an der Luft braungelb färben. — Das Bariumsalz $(C_{18}H_4Br_{11}O_{11})_2 \cdot Ba_3$ ist hellgelb, sehr hygroskopisch. Die Salze der Alkalien färben sich an der Luft rasch braun. Blei- und Silbersalz sind krystallinische, sich rasch unter Abscheidung von Bromblei resp. Bromsilber zersetzende Salze. Warme Salpetersäure und Chromsäure erzeugen aus Bromdichromazin Bropikrin und Perbromaceton. Das letztere krystallisirt aus Alkohol oder Aether in farblosen schiefeprismatischen Krystallen, die bei 107° bis 109° schmelzen. Acetylchlorid wirkt weder auf Bromdichromazin, noch auf Bromdichromsäure. Letztere wird von Natriumamalgam angegriffen. Aus dem Reductionsproduct lässt sich nach dem Ansäuern mittelst Aethers ein bromfreier, höchst luftempfindlicher Syrup extrahiren, in welchem sich nach langem Stehen Krystallnadeln absetzen. Beim Schmelzen dieses Syrops mit der fünffachen Menge Aetzkali bildet sich unter stürmischer Wasserstoffentwicklung unter Anderem Besorcin und Essigsäure⁶⁶⁾.

Azo- und Diazoverbindungen des Phenols.

Azophenole $HO \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot C_6H_4 \cdot OH$ werden aus den entsprechenden Nitrophenolen oder dem Nitrosophenol durch gelinde wirkende Reductionsmittel dargestellt, in ähnlicher Weise, wie das Azobenzol aus dem Nitrobenzol (s. den Artikel im Handwörterbuch Bd. I, S. 926). Als dergleichen gelinde wirkende Reductionsmittel dienen alkoholische Kalilauge, mit wenig Wasser geschmolzenes Aetzkali, Kalilauge und Zinkstaub und endlich Natriumamalgam. Mit besonders

gutem Erfolg ist das geschmolzene Aetzkali verwendet worden, welches sich zur Darstellung des Azobenzols wegen der Flüchtigkeit des Nitrobenzols nicht eignet. p-Azophenol entsteht ferner durch Vereinigung von salpetersaurem p-Diazophenol mit Phenolkalium. Als Zwischenproducte entstehen unter gewissen Bedingungen bei der Reduction von Nitrophenolen resp. deren Aethern Azooxyphenole resp. deren Aether $\text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N} - \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OH}$. Nitirte Azo-oxyphenetole entstehen

auch bei der Behandlung von p-Azophenetol mit rauchender Salpetersäure. Die Entdeckung der Azophenole fällt erst in die neueste Zeit. Es lagen nur dürftige Angaben über Azoverbindungen des Phenols von Jäger⁶⁸⁾ aus dem Jahre 1875 und von Hepp⁶⁷⁾ aus dem Jahre 1877 vor, als Weselsky und Benedikt⁶⁸⁾ im Jahre 1878 ihre Untersuchung der isomeren Azophenole publicirten. In der Folge theilten sich namentlich noch Schmitt und einige Schüler desselben an der Bearbeitung dieses Gebietes. Die Azophenole sind Körper von sauren Eigenschaften, die sich mit Basen zu Salzen verbinden. Die Aether der Azophenole haben schwach basischen Charakter. Durch Reduction mittelst Schwefelammoniums oder Natriumamalgams werden aus den Azophenoläthern Hydrazophenoläther. Hydrazophenole sind bis jetzt nicht dargestellt worden; es sei denn, dass man das durch Oxydation von Triamidphenol von Lautemann⁸¹⁾ und später von Heintzel⁸⁴⁾ dargestellte, oben beschriebene Amidodiamidphenol und seine Derivate als Hydrazoverbindungen auffassen wollte. Bei der Reduction in saurer Lösung gehen die Azophenole in Amidphenole über. Unter der Einwirkung der Halogene, der Salpetersäure und der Schwefelsäure entstehen aus den Azophenolen und deren Aethern halogen- resp. nitrosubstituirte Azoverbindungen und Sulfosäuren.

Die Diazophenole $\text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{OH}$ resp. $\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \begin{smallmatrix} \text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \end{smallmatrix} \text{N} + \text{H}_2\text{O}$, zu deren

Kenntniss vorzugsweise Untersuchungen von Griess, Kekulé und Schmitt geführt haben, werden durch die Einwirkung der salpetrigen Säure auf alkoholische oder ätherische Lösungen oder Suspensionen von Amidophenolen dargestellt. Das p-Diazophenolnitrat entsteht auch bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf eine ätherische Lösung von Phenol oder Nitrosophenol. Die einfachen Diazophenole sind nur in Verbindungen mit Säuren bekannt: $\text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{Cl}$; $\text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{NO}_3$; $\text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{HSO}_4$. Halogen- oder nitrosubstituirte Diazophenole existiren dagegen auch im freien Zustande; allerdings nur in Form von Anhydriden, indem der Sauerstoff der Hydroxylgruppe mit 1 At. Stickstoff verbunden ist. Aus dem hypothetischen Nitrodiazophenol $\text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)\text{N} : \text{N} \cdot \text{OH}$ wird durch Wasserabspaltung sofort: $\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)\text{N} : \text{N}$.

Da eine solche Anhydridbildung bei den Aethern der Diazophenole unmöglich ist, so verhalten sich diese, und zwar auch die substituirten, wie die einfachen Diazophenole, d. h. sie bilden nur Salze, sind aber nicht im freien Zustande beständig. Beim Kochen von p-Diazophenolen oder p-Diazophenoläthern mit Wasser entstehen Hydrochinon, resp. Hydrochinonderivate; aus o-Diazophenolen entstehen bei der gleichen Behandlung keine Derivate des Brenzcatechins, sondern des Phenols. Beim Kochen der Diazophenole mit Alkohol wird die Diazogruppe durch Wasserstoff ersetzt. Werden Diazophenole mit Jodwasserstoffsäure erwärmt, so entstehen Jodphenole. Chlorphenole bilden sich beim Erwärmen von Diazophenolen mit Kupferchlorür und Salzsäure und bei der trocknen Destillation der Platindoppelsalze. Unter der Einwirkung kräftiger Reduktionsmittel können aus den Diazoverbindungen der Phenole wieder die Amidoverbindungen hergestellt werden, aus denen jene hervorgingen. Einige Diazophenole lassen sich mittelst Zinks und Essigsäure in Hydrazinverbindungen überführen. Von freien Hydrazinen ist bis jetzt nur das o-Anisoldiazin dargestellt worden. Von Diazo-amidderivaten des Phenols ist bis jetzt nur das Diazo-amido-nitroanisol erhalten worden, und zwar durch Einleiten von salpetriger Säure in eine verdünnte alkoholische Lösung von Nitroanisidin.

Eine bestimmte Classe von Diazoverbindungen des Phenols und substituierter Phenole entsteht durch Vereinigung von Phenol in alkalischer Lösung mit einer Diazoverbindung. So entsteht aus Phenol und Diazobenzol Benzol-azo-phenol oder Oxyazobenzol $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})$; aus Phenol und Diazonitrobenzol entsteht Nitrobenzol-azo-phenol $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)\text{N} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$; aus Diazobenzolsulfosäuren und Phenol entstehen Azosulfoxybenzolphenole $\text{C}_6\text{H}_4(\text{SO}_3\text{H})\text{N} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$; aus Diazobenzosäuren und Phenol werden Azobenzoessäure-Phenole $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CO}_2\text{H})\text{N} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$. Die Verbindungen, ebenso wie ihre Sulfosäuren, so weit man dieselben dargestellt hat, sind alle mehr oder weniger brauchbare gelbe oder gelbrothe Farbstoffe.

Besonders werthvoll ist keiner derselben; sie werden alle von den Farbstoffen übertroffen, welche durch Vereinigung von Diazverbindungen mit anderen Phenolen, namentlich den Naphtolen und ihren Sulfosäuren entstehen. Auf die Färbekraft des Oxyazobenzols machte schon Griess im Jahre 1866 aufmerksam. Derselbe hat auch den grössten Theil der anderen hierher gehörigen Verbindungen dargestellt. Ausser ihm waren auf diesem Gebiete thätig Roussin und Poirrier, Tschirvinsky, O. N. Witt, Stebbins, Caro, Kimich und Wallach.

Azophenole.

o-Azo-oxyphenetol $\begin{matrix} \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{N} \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{N} \end{matrix} \begin{matrix} \diagup \\ \diagdown \end{matrix} \text{O}$ entsteht neben Azophenetol beim

Eintragen von Natriumamalgam in eine abgekühlte Lösung von 1 Thl. *o*-Nitrophenetol in 7 Thln. Alkohol, so lange, bis ein Tropfen der Flüssigkeit auf dem Uhrglase krystallinisch erstarrt. Mit Wasser gefällt und durch Extraction mit concentrirter Salzsäure von Azophenetol befreit krystallisirt es aus Alkohol in farblosen rhombischen Tafeln. Schmelzpunkt 102° . Es ist schwer löslich in kaltem Alkohol, ziemlich leicht in heissem; unlöslich in Wasser und mit Wasserdämpfen nicht flüchtig, unlöslich in concentrirter Salzsäure⁸⁹⁾.

Wird *p*-Azophenetol in rauchender Salpetersäure aufgelöst, so entstehen neben etwas Dinitrophenetol zwei isomere Trinitroazooxyphenetole $\text{C}_2\text{H}_5\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3\text{N}_2\text{O}$. $\text{C}_4\text{H}_3(\text{NO}_2)_2\text{OC}_2\text{H}_5$ (?). Dinitrophenetol wird mit heissem Wasser extrahirt. Siedender Alkohol nimmt aus dem Rückstande das

α -Trinitro-*p*-azooxyphenetol auf und lässt es beim Erkalten in langen schwefelgelben Nadeln fallen. Schmelzpunkt 188° ; unlöslich in Wasser, leicht in heissem Alkohol, in Aether, Chloroform, Eisessig und Benzol.

β -Trinitro-*p*-azooxyphenetol, welches als Hauptproduct entsteht, ist in Alkohol unlöslich; schwer löslich in Aether und siedendem Eisessig, leichter in Chloroform und Benzol, sehr leicht in heissem Essigester. Es krystallisirt in feinen hellgelben Nadeln vom Schmelzpunkt 187° . Es ist sehr beständig, indem es weder von concentrirter Schwefelsäure, noch von heisser rauchender Salpetersäure, noch auch von rauchender Salzsäure oder Bromwasserstoffsäure bei 200° angegriffen wird⁹⁰⁾.

1) *o*-Azophenol $\begin{matrix} \text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{N} \\ \text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{N} \end{matrix} \parallel$ bildet sich, wenn man *o*-Nitrophenol in die

4- bis 5fache Menge unter Zusatz von wenig Wasser geschmolzenen Aetzkalis einträgt und so lange erhitzt, bis die Masse dunkelgrün-metallglänzend geworden ist. Löst man dann in wenig Wasser, übersättigt mit verdünnter Schwefelsäure und krystallisirt den getrockneten Niederschlag aus Aether und dann aus Alkohol um, so erhält man goldglänzende Blättchen, die bei 171° schmelzen und unzersetzt sublimiren. Das *o*-Azophenol ist unlöslich in Wasser, löslich in 300 Thln. kaltem Alkohol, leicht in Aether. In Kalilauge löst es sich mit rothgelber Farbe und wird aus der Lösung durch Säuren wieder gefällt. Das Bleisalz $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2 \cdot \text{Pb}$ fällt beim Vermischen alkoholischer Lösungen von Bleizucker und *o*-Azophenol als rother Niederschlag. Das Barytsalz wird durch Zusatz von titrirter Aetzbarytlösung zu alkoholischer *o*-Azophenollösung dargestellt. Es krystallisirt nach einiger Zeit in rothem, wawellitartig angeordneten Nadeln, die bei 100° Krystallwasser verlieren und braun werden⁸⁹⁾. In warmer Eisessiglösung wird das *o*-Azophenol durch concentrirte Salpetersäure in Pikrinsäure verwandelt⁹¹⁾.

Trichlor-*o*-Azophenol $\text{C}_{12}\text{H}_7\text{Cl}_3\text{N}_2\text{O}_2$ bildet sich beim Einleiten von Chlor in eine Eisessiglösung von *o*-Azophenol. Der ausgeschiedene gelbe Niederschlag wird nach dem Waschen mit Wasser und Alkohol aus Benzol umkrystallisirt und so in langen rothgelben Nadeln mit schönem Seidenglanz erhalten; in Benzol ziemlich löslich, in Alkohol und Ligroin sehr schwer; es schmilzt bei 235° und sublimirt unzersetzt⁹¹⁾.

Tetrabrom-*o*-Azophenol $\text{C}_{12}\text{H}_6\text{Br}_4\text{N}_2\text{O}_2$ wird durch Eintragen von überschüssigem Brom in eine ätherische Lösung von *o*-Azophenol dargestellt. Es krystallisirt aus Benzol in dunkelgelben metallisch glänzenden Nadeln. Von schmelzendem Aetzkali wird es rothviolett gefärbt⁸⁸⁾.

o-Azophenetol $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4)_2\text{N}_2$ wird entweder durch Reduction von *o*-Nitrophenetol mit Natriumamalgam dargestellt⁸⁹⁾, oder besser, indem man in eine Lösung von 1 Thl. *o*-Nitrophenetol und 3 Thln. Kalihydrat in 15 Thln. Alkohol (90 Proc.) in kleinen Portionen Zinkstaub einträgt, kurze Zeit kocht und in Wasser gießt⁸⁷⁾. Es krystallisirt aus Alkohol in langen granatrothen Prismen vom Schmelzpunkt 131° ; siedet unter Zersetzung bei 240° ; ist mit Wasserdämpfen nicht

flüchtig; unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether; sehr leicht löslich in kalter concentrirter Salzsäure und durch Wasser wieder fällbar.

p-Dinitro-o-Azophenetol $[C_6H_5O \cdot C_6H_3(NO_2)_2]_2 N_2 - (OH:NO_2 = 1:4)$ bildet sich als Hauptproduct neben einem Isomeren beim Eintragen von o-Azophenetol in kalte rauchende Salpetersäure. Bräunlichgelbe Nadeln, die bei 284° bis 285° schmelzen und zum Theil unzersetzt sublimiren; löslich in 150 Thln. kochendem Chloroform und in 180 Thln. kochendem Benzol, unlöslich in kochendem Alkohol. Es wird weder von heissen Alkalien, Salzsäure und Salpetersäure, noch von kaltem Vitriolöl angegriffen.

Das in Alkohol lösliche Isomere krystallisirt in hellrothgelben Nadeln vom Schmelzpunkt 190°⁹⁰).

o-Hydrazophenetol $\begin{matrix} C_6H_5O \cdot C_6H_4NH \\ C_6H_5O \cdot C_6H_4NH \end{matrix}$ entsteht bei der Reduction von o-Azophenetol mit alkoholischem Schwefelammonium. Farblose Nadeln, die bei 89° schmelzen und beim Destilliren in o-Azophenetol übergehen. Es hält sich trocken unverändert; die Lösungen oxydiren sich bald an der Luft, so dass beim Einleiten eines Luftstromes in eine heisse Lösung glatt o-Azophenetol entsteht. Beim Uebergiessen mit concentrirter Salzsäure wird es in salzsaures o-Diamidodiphenetol verwandelt⁸⁹).

p-Dinitro-o-Hydrazophenetol $[C_6H_5O \cdot C_6H_3(NO_2)_2]_2 N_2 H_2$ bildet sich beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine warme ammoniakalisch-alkoholische Lösung von Dinitroazophenetol (Schmelzpunkt 284°). Es bildet schwefelgelbe glänzende Prismen vom Schmelzpunkt 201° bis 202°; unlöslich in Wasser, kaltem Alkohol und Schwefelkohlenstoff; ziemlich schwer löslich in siedendem Alkohol, leicht in Benzol, Chloroform und Aether; spaltet sich beim Erwärmen mit concentrirter Salzsäure langsam in Dinitroazophenetol und Nitroamidophenetol⁹⁰).

Azooxy-o-phenoxylessigsäure $\begin{matrix} HOOC \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot N \\ HOOC \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot N \end{matrix} > O$. Während bei der Reduction der o-Nitrophenoxylessigsäure in saurer Lösung immer direct das Anhydrid der Amidophenoxylessigsäure entsteht, bilden sich bei der Reduction in alkalischer Lösung als Zwischenproducte Azoverbindungen. Die Azooxysäure bildet sich neben geringen Mengen der weiter unten zu besprechenden Reductionsproducte, wenn 18 Thle. der Nitrosäure mit 5 Thln. Natriumcarbonat in 140 Thln. Wasser gelöst allmählig mit 160 bis 170 Thln. 4 proc. Natriumamalgams versetzt werden. Liegt der Schmelzpunkt der rohen Azooxysäure bei 170° oder darüber, so lohnt die Reindarstellung, welche in der Aetherificirung, Umkrystallisiren des Esters aus Alkohol und Verseifen mit Kalilauge besteht. Die Azooxysäure krystallisirt aus Wasser oder verdünntem Alkohol mit 1 Mol. Wasser in kurzen Prismen oder Skalenöedern. Die letztere Form geht bei längerem Stehen der Krystalle in ihrer Mutterlauge in Rhomboëder über und nimmt dabei noch $\frac{1}{2}$ Mol. Wasser auf. Mit Krystallwasser ist die Säure gelb, wasserfrei weiss. Mit gelber Farbe löst sie sich in Wasser, Alkalien, Salzsäure und Eisessig, mit rother Farbe in starker Salpetersäure und concentrirter Schwefelsäure. Sie ist unlöslich in Aether und Benzol. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 186° bis 187°. Aus alkoholischer Lösung fällt Ammoniak das Ammonsalz $C_{16}H_{12}N_2O_7 \cdot (NH_4)_2$ als hellgelben mikrokrySTALLINISCHEN Niederschlag, leicht löslich in Wasser und verdünntem Alkohol. Mit dieser Lösung lassen sich die anderen Salze darstellen, von denen das Barytsalz $C_{16}H_{12}N_2O_7 \cdot Ba + 2H_2O$ und das Silbersalz $C_{16}H_{12}N_2O_7 \cdot Ag_2$ krystallinisch sind. Das saure Silbersalz $C_{16}H_{12}N_2O_7 \cdot Ag$ erscheint in schwefelgelben Krystallen, wenn eine warme wässrige Lösung der Säure mit Silbernitrat gefällt und die Mutterlauge des Niederschlages eingeengt wird. Aus dem Silbersalz und Jodäthyl wird derselbe Diäthylester $C_{16}H_{12}N_2O_7 \cdot (C_2H_5)_2$ (Schmelzpunkt 114°) erhalten, wie beim Einleiten von Salzsäuregas in die äthylalkoholische Lösung der Säure²⁴).

Azo-o-phenoxylessigsäure $(C_2H_3O_2 \cdot O \cdot C_6H_4)_2 N_2$ bildet sich, wenn anstatt 170 Thle. 210 bis 220 Thle. Natriumamalgam zur Reduction verwendet werden. Drei- bis viermal aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt erscheint die Säure in prachtvollen, orangefarbenen, stark doppelt brechenden Nadeln mit 2 Mol. Wasser. Die wasserfreie Säure ist ziegelroth und schmilzt bei 162°. Sie löst sich in Wasser, Säuren, Alkalien, Aether. Ihre Salze sind mit Ausnahme des zinnoberrothen Silbersalzes gut krystallisirt. Das Kaliumsalz $C_{16}H_{12}N_2O_6 K_2 + 3H_2O$ bildet orangefarbene Blättchen; das Natriumsalz $C_{16}H_{12}N_2O_6 Na_2 + 3H_2O$ gelbrothe Blättchen; das Silbersalz $C_{16}H_{12}N_2O_6 Ag_2 + 3H_2O$ ist amorph; das Calciumsalz $C_{16}H_{12}N_2O_6 Ca + 8H_2O$ krystallisirt in goldrothen Nadeln oder Prismen; das Bariumsalz $C_{16}H_{12}N_2O_6 Ba + 2H_2O$ in kurzen gelbrothen Prismen. Der

Diäthylester $C_{16}H_{12}N_2O_6$ (C_2H_5)₂ krystallisirt aus Alkohol in Rhomboëdern; er ist unlöslich in kaltem Wasser, schmilzt bei 110^0 bis 111^0 ²⁴).

Hydrazo-o-phenoxylessigsäure ($C_6H_5O_2 \cdot O \cdot C_6H_4$)₂N₂H₂ lässt sich aus der Nitrosäure durch Natriumamalgam nur schwierig darstellen. Zweckmäßiger sättigt man eine ammoniakalisch-alkoholische Lösung der Azosäure mit Schwefelwasserstoff, lässt im verschlossenen Kolben stehen und krystallisirt das mit Schwefel ausgeschiedene Ammonsalz aus Alkohol um. Das daraus durch Behandlung mit verdünnter Kalilauge dargestellte Kaliumsalz $C_{16}H_{14}N_2O_6K_2 + 3H_2O$ krystallisirt aus Alkohol in hellgelben Rhomboëdern. Die freie Säure lässt sich nicht darstellen, da sie sich sofort zur Azosäure oxydirt ²⁴).

2) p-Azophenol ($HO \cdot C_6H_4$)₂N₂ + H₂O. Fünf Bildungsweisen des p-Azophenols sind bis jetzt bekannt: 1. Schmelzen von p-Nitrosophenol mit Kalihydrat bei 180^0 ⁸³). 2. Schmelzen von p-Nitrophenol mit der fünffachen Menge mit etwas Wasser versetzten Kalihydrats; Ausbeute 30 Proc. ⁸⁸). 3. Schmelzen von Oxyazobenzolsulfosäure mit der fünffachen Menge Kalihydrat durch mehrere Stunden bei 250^0 ⁸¹). 4. Schmelzen der symmetrischen p-Azobenzoldisulfosäure in derselben Weise, aber kürzere Zeit hindurch ⁸¹). In allen vier Fällen wird das p-Azophenol aus der wässrigen Lösung der Schmelze durch verdünnte Schwefelsäure in Freiheit gesetzt. 5. Je 10 g salpetersaures Diazobenzol, in 200 ccm Wasser gelöst, werden mit 7,22 g Phenolkalium, in 100 ccm Wasser gelöst, zusammengegossen; aus der nach 24 Stunden filtrirten Flüssigkeit wird das Azophenol durch verdünnte Schwefelsäure gefällt, mit Wasser und Sodalösung gewaschen und in Aether gelöst ⁸⁶). Das p-Azophenol krystallisirt aus verdünntem Alkohol in hellbraunen glänzenden Nadeln oder triklinen Krystallen mit 1 Mol. Wasser, welches bei 100^0 entweicht. Trocken schmilzt es unter beginnender Zersetzung bei 204^0 . Es ist leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol, schwer löslich in Wasser; in Alkalien mit prächtiger Orangefarbe leicht löslich; nicht in kohlensauren Alkalien. In Eisessiglösung wird p-Azophenol durch Chlor in Trichlorphenol verwandelt; von Salpetersäure, in Eisessiglösung oder unverdünnt, in α-Dinitrophenol; von rauchender Schwefelsäure in p-Azophenolsulfosäure ⁸¹). Das Bariumsalz $C_{12}H_8N_2O_6Ba + 4H_2O$ wird durch Versetzen einer alkoholischen Lösung mit titrirter Aetzbarytlösung dargestellt und fällt dabei in Form gelber Krystallkörner, die bei 100^0 unter Wasserverlust dunkelroth werden. In ähnlicher Weise lässt sich das Bleisalz darstellen ⁸⁸).

Tetrabrom-p-Azophenol $C_{12}H_6Br_4N_2O_2$ fällt körnig beim Versetzen einer ätherischen Lösung von p-Azophenol mit überschüssigem Brom. Es ist in Kalilauge nicht ohne Zersetzung löslich; kocht man es damit, so wird die Lösung zunächst berlinerblau, dann durch Oxydation an der Luft violett und schön roth ⁸⁸).

p-Azophenol ($C_6H_5O \cdot C_6H_4$)₂N₂ bildet sich 1) aus p-Azophenolsilber und Jodäthyl, 2) beim Erwärmen von alkalischer Nitrophenollösung mit Zinkstaub in den bei der Orthoverbindung angegebenen Verhältnissen ⁸⁷), 3) bei der Reduction von p-Nitrophenol mit 5 proc. Natriumamalgam ⁸⁹) ⁹⁰). Orangefelbe Blättchen, die bei 157^0 ⁸⁷), bei 160^0 ⁸⁹) schmelzen und nicht unzersetzt sieden. Leicht löslich in heissem Alkohol, schwer in kaltem, sehr leicht in Chloroform und in Aether. Es zerfällt beim Erhitzen mit Salzsäure auf 180^0 in Chloräthyl und Azophenol. In rauchende Salpetersäure eingetragen, liefert es α-Dinitrophenol und die beiden oben genannten Trinitroazoxyphenole.

3) m-Azophenol ($C_6H_5O \cdot C_6H_4$)₂N₂ wird durch Reduction von m-Nitrophenol mit Natriumamalgam erhalten. Es krystallisirt aus Alkohol in Prismen vom Schmelzpunkt 91^0 ; löslich in Aether, unlöslich in Wasser und Salzsäure ⁸⁹).

m-Hydrazophenol ($C_6H_5O \cdot C_6H_4$)₂N₂H₂ scheidet sich beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in die ammoniakalisch-alkoholische Lösung von m-Azophenol in Nadeln ab, die bei 85^0 schmelzen. Bei der Behandlung mit Mineralsäuren geht es in Diäthoxybenzidin über ⁹²).

Diazophenole.

1) o-Diazophenolchlorid $HO \cdot C_6H_4N_2 \cdot Cl$ wird durch Uebergiessen von salzsaurem o-Amidophenol mit, mit salpetriger Säure gesättigtem, absolutem Alkohol dargestellt und aus der eiskalten alkoholischen Lösung durch Aether gefällt. Es krystallisirt dann in Rhomboëdern, die in Alkohol ziemlich leicht löslich sind, übrigens noch Krystallwasser enthalten. Beim Kochen mit concentrirter Jodwasserstoffsäure wird o-Diazophenolchlorid in o-Jodphenol verwandelt. Beim Erhitzen des trocknen Platindoppelsalzes $(HO \cdot C_6H_4N_2 \cdot Cl)_2PtCl_4$ entsteht o-Chlorphenol ⁹³). Die Verbindungen der Diazophenole mit schweflicher Säure siehe am Ende dieses Abschnittes.

o-Diazodichlorphenol $\text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}_2\text{N}_2$ entsteht bei der Behandlung von m-Dichlor-o-amidophenol mit salpetriger Säure in wässriger oder in alkoholischer Lösung und bildet zunächst ein braunes flockiges Pulver, welches sich aus Alkohol umkrystallisiren lässt⁸¹⁾.

o-Diazodibromphenol $\text{C}_6\text{H}_2\text{Br}_2\text{N}_2$ entsteht bei der Einwirkung von Bromwasser auf salzsaures o-Diazophenol in der Kälte, unter Entwicklung von Stickstoff und Bildung von Nebenproducten. Löst man das harzige Reactionsproduct in heisser rauchender Salzsäure, filtrirt durch Asbest und verdünnt mit Wasser, so scheidet sich o-Diazodibromphenol krystallinisch aus. Es ist gegen Agentien weniger beständig als die Paraverbindung. Beim Erwärmen mit Natriumdisulfatlösung bildet es eine Sulfosäure⁷⁰⁾.

o-Diazodibromphenetolnitrat $\text{C}_2\text{H}_5\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_2\text{Br}_2\text{N}_2 \cdot \text{NO}_3$ und o-Diazotribromphenetolnitrat $\text{C}_2\text{H}_5\text{O} \cdot \text{C}_6\text{HBr}_3\text{N}_2 \cdot \text{NO}_3$ bilden sich als gut krystallisirte Verbindungen, wenn die entsprechenden Amidophenetole, in Alkohol suspendirt, mit salpetriger Säure behandelt werden. Beim Kochen mit Wasser gehen sie nicht in Derivate des Brenzcatechins über, sondern in das bei 268° siedende Dibromphenetol und das bei 72,5° schmelzende Tribromphenetol⁸⁵⁾.

o-Diazonitrophenol $\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)\text{N}_2$ entsteht als bräunlich körnige Masse beim Einleiten von salpetriger Säure in eine ätherische Lösung von p-Nitro-o-Amidophenol. Es ist sehr schwer löslich in heissem Wasser, kaum löslich in Aether, leicht in Alkohol und in verdünnten Säuren. Es explodirt bei etwa 100° äusserst heftig⁵⁰⁾.

o-Diazonitroanisolnitrat $\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)\text{N}_2 \cdot \text{NO}_3$ bildet sich bei der Behandlung von salpetersaurem p-Nitro-o-Anisidin mit salpetriger Säure. Es krystallisirt in Blättchen; das Chloroplatinat $[\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)\text{N}_2 \cdot \text{Cl}] \text{PtCl}_4$ krystallisirt in feinen Nadeln; das Perbromid $\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)\text{N}_2 \cdot \text{Br}_3$ in gelben Blättchen⁹⁴⁾.

o-Diazodinitrophenol $\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_2\text{N}_2\text{O}$ bildet sich beim Einleiten von salpetriger Säure in die alkoholische Lösung von Pikraminsäure und krystallisirt aus Alkohol in gelben Blättchen. Es explodirt heftig beim Erhitzen; ist schwer löslich in Alkohol, wenig in Aether; sehr beständig gegen starke Säuren und geht beim Erwärmen mit Alkohol und Pottasche in Dinitrophenol über⁶⁰⁾.

o-Diazochlornitrophenol $\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)\text{ClN}_2\text{O}$ bildet sich in derselben Weise aus Chlornitro-o-Amidophenol und krystallisirt aus Alkohol, in dem es sich schwer löst, in braunrothen Säulen. Schwer löslich ist es auch in Aether und heissem Wasser. Es löst sich unzersetzt in concentrirten Säuren; verpufft lebhaft oberhalb 100°.

o-Diazoamido-Nitroanisol $\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)\text{N}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2) \cdot \text{OCH}_3$. Dieser Aether eines Diazoamidophenols entsteht beim Einleiten von salpetriger Säure in eine verdünnte alkoholische Lösung von p-Nitroanisidin. Mikroskopische gelbe Nadeln; unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in heissem Alkohol und in Aether⁹⁵⁾.

2) p-Diazophenolchlorid $\text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2 \cdot \text{Cl}$ wurde auf dieselbe Weise wie die Orthoverbindung dargestellt⁹⁸⁾. Das Nitrat bildet sich beim Einleiten von salpetriger Säure in eine abgekühlte ätherische Lösung von Phenol⁹⁶⁾ oder von p-Nitrosophenol⁶⁸⁾. Das Chlorid bildet lange Nadeln, die in Alkohol schwer löslich sind. Von dem Platindoppelsalz $(\text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2 \cdot \text{Cl})_2 \text{PtCl}_4$ lösen sich 2,54 Thle.⁹³⁾ resp. 2,35 Thle.⁹⁷⁾ in 100 Thln. Wasser von 18°. Das Nitrat $\text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2 \cdot \text{NO}_3$ bildet in Alkohol lösliche, in Aether unlösliche Nadeln; es ist sehr explosiv. Das Sulfat $\text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2 \cdot \text{HSO}_4$ wird aus der alkoholischen Lösung des Nitrats durch Schwefelsäure und Aether in Krystallen gefällt; es ist nicht explosiv⁹⁶⁾. Das Chlorid liefert beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure p-Jodphenol; das Chloroplatinat bei der trocknen Destillation p-Chlorphenol⁹³⁾. Beim Kochen des Chlorids mit concentrirter Salzsäure oder der wässrigen Lösung des Sulfats unter Zusatz von 10 bis 15 Proc. Schwefelsäure bildet sich Hydrochinon, welches der erkalteten, im ersten Falle von etwas Harz abfiltrirten Lösung durch Aether entzogen wird⁹⁷⁾. Die Verbindungen der Diazophenole mit schwefliger Säure siehe am Ende dieses Abschnittes.

p-Diazoanisolnitrat $\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2 \cdot \text{NO}_3$ und das entsprechende Sulfat $\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2 \cdot \text{HSO}_4$ bilden sich beim Einleiten von salpetriger Säure in ein Gemisch von salpetersaurem resp. schwefelsaurem p-Anisidin mit wenig Wasser und Eindampfen auf mässig erwärmtem Wasserbad. Die Salze krystallisiren dann in farblosen flachen Nadeln. Sie werden beim Kochen mit Wasser oder verdünnt-

ten Säuren nur äusserst langsam zerlegt. Beim Erhitzen mit Wasser auf 140° im Rohr entsteht Hydrochinon und Methylhydrochinon⁶⁴⁾.

p-Diazophenetolchlorid $C_6H_5O \cdot C_6H_4N_2 \cdot Cl$ bildet sich bei der Behandlung einer alkoholischen Lösung von salzsaurem p-Amidophenetol mit salpetriger Säure und lässt sich durch Aether in gelblichen zerfliesslichen Nadeln fällen. Das in langen Nadeln krystallisierende, in Wasser sehr leicht lösliche, in Alkohol und Aether unlösliche Sulfat $C_6H_5O \cdot C_6H_4N_2 \cdot HSO_4$ liefert beim Kochen mit Wasser

Hydrochinonäthyläther⁶⁵⁾ $C_6H_4 \cdot OH \cdot OC_2H_5$. Dieser, auch als p-Oxyphenetol bezeichnete Aether, krystallisirt aus Wasser in breiten, dünnen, atlasglänzenden Blättchen; er schmilzt bei 66° zu einer farblosen Flüssigkeit und siedet unter normalem Druck bei 246° bis 247° . Schon in kaltem Wasser ist das Oxyphenetol merklich löslich; leicht in heissem, in Alkohol und in Aether. Mit Wasserdämpfen ist es wenig flüchtig, so dass man die wässrige Lösung ohne bedeutenden Verlust auf dem Wasserbad eindampfen kann. Kocht man es kurze Zeit mit verdünnter Jodwasserstoffsäure unter Zusatz von etwas Alkohol, so liefert es unter Bildung von Jodäthyl Hydrochinon. Mit concentrirter Jod- oder Chlorwasserstoffsäure im Rohr erhitzt verkohlt es, ohne eine Spur von Hydrochinon zu geben. Wird es in alkalischer Lösung mit Chloroform behandelt, so resultirt die Hälfte der theoretischen Ausbeute an Aethylparaoxysalicylaldehyd, der aus Alkohol, Aether oder Chloroform in kurzen rechtwinkligen Prismen mit schiefer Endfläche krystallisirt, bei $51,5^{\circ}$ schmilzt und bei 230° siedet⁶⁶⁾.

p-Diazodibromphenol $C_6H_3Br_2N_2O$ fällt aus der Lösung irgend eines p-Diazophenolsalzes durch Zusatz von Bromwasser und entsteht auch beim Kochen des salpetersauren Diazophenols mit verdünnter Bromwasserstoffsäure. Es lässt sich aus heissem Wasser und Weingeist umkrystallisiren. Beim Erhitzen auf 137° verpufft es. Am Licht färbt es sich bald dunkel; bei Lichtabschluss ist es dagegen sehr beständig⁷⁰⁾. Dasselbe p-Diazodibromphenol erhielt Möhlau⁶⁹⁾ durch Diazotiren von salzsaurem Dibrom-p-Amidophenol in braungelben Prismen, die bei 145° verpuffen. Dasselbe erhielt auch Silberstein⁷³⁾ durch Erwärmen von salpetersaurem Tribromdiazobenzol mit Benzol; es schmilzt nach diesem Autor bei 142° . p-Diazodibromphenol geht beim Kochen mit Chlorcalciumlösung theilweise in Dibromhydrochinon über⁷⁰⁾; bei der Oxydation mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure entsteht Dibromchinon⁷³⁾; bei der Reduction mit Zinn und Salzsäure in Dibrom-p-amidophenol vom Schmelzpunkt 178° , welches beim Diazotiren in ein mit dem Ausgangsproducte nicht identisches Diazodibromphenol übergehen soll⁷⁰⁾. Wird p-Diazodibromphenol mit Zinkstaub und Eisessig erwärmt, so reducirt die Flüssigkeit Fehling'sche Lösung; es gelang aber nicht, das Hydrazin zu isoliren. Wird es mit Natriumdisulfatlösung in der Wärme gelöst, so krystallisirt beim Erkalten das Natriumsalz der diazodibromphenolschwefligen Säure $C_6H_3Br_2(OH) \cdot N_2 \cdot SO_2Na + 2H_2O$ in kleinen gelben Nadeln aus, die in Wasser leicht, auch in Aether, Benzol und Schwefelkohlenstoff leicht, in Alkohol schwer löslich sind. Durch Versetzen der concentrirten wässrigen Lösung mit Chlorbarium erhält man das Bariumsalz $[C_6H_3Br_2(OH) \cdot N_2 \cdot SO_3]_2Ba + 5H_2O$ in schönen goldglänzenden Schüppchen, schwer löslich in Wasser und Alkohol, nicht in Aether, Benzol und Schwefelkohlenstoff. — Das Silbersalz $C_6H_3Br_2(OH) \cdot N_2 \cdot SO_3Ag$ scheidet sich in gelben, zu Büscheln vereinigten Nadeln aus, die durch Waschen mit Wasser leicht rein erhalten werden können⁷⁰⁾.

Oxyazobenzol.

Oxyazobenzol oder Phenolazobenzol $HO \cdot C_6H_4 \cdot N_2 \cdot C_6H_5$ bildet sich auf verschiedene Weisen: 1) neben Phenolbidiazobenzol, wenn eine wässrige Lösung von Diazobenzolnitrat einige Zeit mit Bariumcarbonat in Berührung bleibt¹⁰⁰⁾; 2) beim Schmelzen von azobenzolsulfosaurem Kali mit 2 Thln. Aetzkali⁸⁰⁾; 3) beim Vermischen der Lösungen von Diazobenzolnitrat und Kaliumphenylat durch Atomumlagerung¹⁰¹⁾; 4) neben Azophenin beim Erwärmen von p-Nitrosophenol mit Anilinetacetat auf 100° ¹⁰²⁾; 5) beim Erwärmen von Azooxybenzol mit Vitriolöl¹⁰³⁾; 6) nach Mazzara¹⁰⁴⁾, indem man zu einer Lösung von 30 g Kaliumnitrit in 4 l Wasser 20 g Anilinnitrat und 20 g Phenol fügt, welche vorher in 2 l Wasser gelöst waren. Nach 24 Stunden filtrirt man, erwärmt den angewaschenen Niederschlag mit verdünntem Ammoniak und fällt die ammoniakalische Lösung durch Salzsäure. Diese letztere Methode eignet sich besonders zu seiner Darstellung.

Das Oxyazobenzol krystallisirt aus Alkohol in orangefarbenen rhombischen Prismen, die nach Kimich¹⁰²⁾ bei 148° , nach Wallach und Belli¹⁰³⁾ bei 152° bis 154° schmelzen. Es löst sich leicht in Alkohol und Aether, wenig in kochen-

dem Wasser, fast gar nicht in kaltem. Beim Erhitzen zersetzt es sich ohne Verpuffung. Von Salpetersäure wird es in Pikrinsäure verwandelt, von Essigsäureanhydrid in eine bei 85° schmelzende Acetylverbindung, von Benzoylchlorid in eine bei 136° schmelzende Benzoylverbindung. Die Acetyl- resp. Benzoylgruppe ersetzt den Wasserstoff des Phenolhydroxyls¹⁰⁶⁾. Es verbindet sich mit Basen zu Salzen, zerlegt aber nicht die Carbonate der alkalischen Erden. Es löst sich in Ammoniak und kohlensaurer Alkalien. Das Silbersalz $C_{12}H_9N_3OAg$ fällt als ein gelber amorpher Niederschlag, der beim Erhitzen bei etwa 100° verpufft. Das Bleisalz sieht ebenso aus. Beide werden durch Fällen der Lösung des Ammonsalzes durch Silbernitrat resp. Bleiacetat dargestellt. Beim Erwärmen von Oxyazobenzol mit Phosphorpentachlorid entsteht ein öliges Chlorid, welches bei der Behandlung mit Wasser in einen um 1 At. Sauerstoff reicheren Körper übergeht, der aus Alkohol in langen orangefelben Nadeln krystallisiert¹⁰¹⁾.

Die Sulfosäuren des Oxyazobenzols siehe unter Phenolsulfosäuren gegen Ende des betreffenden Abschnittes.

Oxyhydrazobenzol oder Oxybenzidin $HO.C_6H_4.NH.NH.C_6H_5$ entsteht aus Oxyazobenzol, wenn dasselbe mit alkoholischem Schwefelammonium eingedampft wird. Man extrahiert den Rückstand mit verdünnter Salzsäure, fällt mit Ammoniak und krystallisiert aus kochendem Wasser um. Weisse schmale Blättchen, die sich in feuchtem Zustande an der Luft rasch blau färben⁸⁰⁾.

Azobenzoltrinitrophenol $C_6H_5.N_2.C_6H(NO_2)_3.OH$ bildet sich, wenn 1 Mol. Pikrinsäure in alkoholischer Lösung mit einer alkoholischen Lösung von 1 Mol. salpetersaurem Diazobenzol übergossen und einige Zeit sich selbst überlassen wird, und scheidet sich dann in braunen Nadeln ab, die sich bei 70° unter Explosion zersetzen. Der Körper ist unlöslich in kaltem Wasser, wenig in heissem, leicht in Alkohol. Bei längerem Kochen mit Wasser zersetzt er sich unter Stickstoffentwicklung¹⁰⁹⁾.

Phenolbidiazobenzol $HO.C_6H_5.N_2(NC_6H_5)_2$ entsteht neben Oxyazobenzol, wenn eine Lösung von Diazobenzolnitrat einige Zeit mit Bariumcarbonat in Berührung bleibt¹⁰⁰⁾¹⁰⁷⁾; es wird durch seine Löslichkeit in kaltem Alkohol von Oxyazobenzol getrennt. Es bildet sich ferner¹⁰⁷⁾, wenn eine Lösung von Oxyazobenzol in Kalilauge mit wässrigem salpetersaurem Diazobenzol versetzt wird, und endlich ist damit wahrscheinlich auch der aus der Diazoverbindung des Amidazobenzols und Phenolkalium dargestellte Körper identisch¹⁰⁸⁾. Es krystallisiert aus Alkohol in gelben oder rothbraunen Nadeln oder Blättchen vom Schmelzpunkt 131°. Fast unlöslich in Wasser, ziemlich leicht löslich in Aether und kochendem Alkohol, leicht löslich in Kalilauge, schwer löslich in Ammoniak, unlöslich in kohlensauren Alkalien. Das homologe Phenoldiazobenzoldiazotoluol $HO.C_6H_3.N_2(NC_6H_5)(NC_6H_4)$ wird durch Eintragen von salpetersaurem p-Diazotoluol in alkalische Oxyazobenzollösung dargestellt. Es krystallisiert aus Alkohol in kleinen braungelben Wärschen. Schmelzpunkt 110°¹⁰⁷⁾.

Phenolazotoluol $HO.C_6H_4.N_2.C_6H_4CH_3$ entsteht beim Erwärmen von Nitrosophenol mit p-Toluidinacetat und wird von Nebenproducten durch seine Löslichkeit in Ammoniak getrennt. Es bildet orangefarbene blauglänzende monokline Prismen vom Schmelzpunkt 151°. Wenig löslich in heissem Wasser, sehr leicht in Alkohol, Aether, Benzol und in Alkalien. Die ammoniakalische Lösung wird durch Silbernitrat in orangefarbenen glänzenden Nadeln gefällt. Neben dem Phenolazotoluol entsteht aus Nitrosophenol und Toluidinacetat das in Ammoniak unlösliche, in rothen Blättchen krystallisirende, bei 249° bis 250° schmelzende Azo-p-toluolphenin $C_{40}H_{37}N_5O$ ¹⁰²⁾.

Azophenin $C_{38}H_{28}N_5O$ entsteht neben Oxyazobenzol und einem dritten Körper beim Erwärmen von 1 Thl. Nitrosophenol mit 3 Thln. Anilinacetat auf 100°. Es wird nach der Abscheidung durch Wasser mittelst Ammoniaks von Oxyazobenzol, mittelst heissen Alkohols von dem erwähnten dritten Körper befreit. Nach dem Umkrystallisiren aus Toluol oder Xylol bildet es rothe Blättchen, die bei 224° schmelzen. Es ist unlöslich in Alkohol, Aether, Alkalien; löslich in Chloroform; in concentrirter Schwefelsäure mit violetter Farbe. Von Zinn und Salzsäure wird es zu einer nicht genauer studirten Base reducirt¹⁰³⁾.

Azoxyl-Dinitroamidophenol $C_6H_5.N_2.C_6H(NO_2)_2(OH)$ bildet ein braunrothes Krystallpulver; wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol. Das Natriumsalz entsteht, wenn Diazoxylchlorid mit einer Lösung von Pikraminsäure in Natronlauge zusammengebracht wird¹⁰⁹⁾.

Nitrobenzol-Azophenol $C_6H_4(NO_2).N_2.C_6H_4(OH)$ wird nach Roussin und Poirrier¹¹⁰⁾ aus Diazonitrobenzol und Phenol in alkalischer Lösung erhalten und bildet ein leicht krystallisirendes Natriumsalz, welches ein gelber Farbstoff ist.

Parazosulfoxybenzol-Phenol $C_6H_4(SO_3H) \cdot N_2 \cdot C_6H_4(OH)$ wird in der Weise dargestellt, dass man in eine Lösung von Phenol in der zehnfachen Menge 10 proc. Kalilauge die äquivalente Menge p-Diazobenzolsulfosäure nach und nach unter Umrühren einträgt. Die gelbroth gefärbte Flüssigkeit wird einige Zeit der Ruhe überlassen, dann heiss mit Essigsäure übersättigt, worauf sich beim Erkalten das saure Kalisalz in hellgelben Blättchen abscheidet. Nach dem Umkrystallisiren aus kochendem Wasser wird das Salz in heisser concentrirter Lösung durch Salzsäure zerlegt. Die freie Säure krystallisirt aus concentrirter wässriger Lösung in gelbrothen Prismen mit stark violettem Flächenschimmer. Sie löst sich leicht in kaltem und heissem Wasser und heissem Alkohol, fast gar nicht in Aether und in Salzsäure. Salpetersäure, selbst vierfach verdünnte, zersetzt sie beim Kochen. Sie bildet mit Basen saure und neutrale Salze. Das saure Kaliumsalz $C_{12}H_8N_2SO_4K$ bildet rhombische oder sechsseitige Blättchen, die in kaltem Wasser nur schwer löslich sind. Das saure Bariumsalz $(C_{12}H_8N_2SO_4)_2Ba + 5H_2O$, durch Chlorbarium aus der wässrigen Lösung der Säure gefällt, krystallisirt in rothgelben mikroskopischen Täfelchen, in kaltem und heissem Wasser schwer löslich. Das neutrale Bariumsalz $C_{12}H_8N_2SO_4Ba$, welches durch Chlorbarium aus der stark ammoniakalischen Lösung der Säure gefällt wird, krystallisirt in kleinen, schwer löslichen Wärrchen¹¹¹⁾.

Dieselbe Verbindung entsteht beim Erwärmen von Oxyazobenzol mit der dreifachen Menge rauchender Schwefelsäure auf dem Wasserbad¹⁰⁶⁾. Das saure Natriumsalz wurde von O. N. Witt¹¹²⁾ als Tropäolin Y in den Handel gebracht; es hat aber technisch keine Bedeutung.

Metazosulfoxybenzol-Phenol $C_6H_4(SO_3H) \cdot NN \cdot C_6H_4OH$ gleicht, was Darstellung und Eigenschaften betrifft, dem vorigen. Das saure Kaliumsalz $C_6H_4(SO_3K) \cdot N_2 \cdot C_6H_4OH$ krystallisirt in langen Nadeln und ist etwas leichter löslich als jenes¹¹¹⁾. Siehe auch: Sulfosäuren des Oxyazobenzols.

Parazosulfoxybenzol-o-Nitrophenol $C_6H_4(SO_3H) \cdot NN \cdot C_6H_3(NO_2)OH$ wird durch Einwirkung von p-Diazobenzolschwefelsäure auf o-Nitrophenol erhalten und krystallisirt aus Alkohol, in dem es schwer löslich ist, entweder in gelben Nadeln oder rhombischen und sechsseitigen Blättchen; in heissem Wasser viel leichter löslich als in kaltem; es verpufft beim Erhitzen¹¹¹⁾.

m-Azobenzoesäure-Phenol $C_6H_4(CO_2H) \cdot NN \cdot C_6H_4OH$ wird erhalten, wenn man in eine Lösung von Phenol in überschüssiger Kalilauge nach und nach die äquivalente Menge salpetersaure oder salzsaure m-Diazobenzoesäure einträgt und nach einigem Stehen die stark gelb gefärbte Lösung mit Salzsäure übersättigt. Aus verdünntem Alkohol krystallisirt das neue Phenol in röthlichen Nadelchen; leicht löslich in Alkohol und Aether, schwer in kochendem Wasser. Es schmilzt ohne Zersetzung bei 220°. Das saure Bariumsalz $[C_{12}H_8(OH)N_2CO_2]_2Ba + 3\frac{1}{2}H_2O$ krystallisirt in fächerförmig vereinigten gelben Nadelchen; leicht löslich in heissem Wasser, weniger in kaltem; leicht löslich in heissem Alkohol¹¹³⁾.

p-Azophenol-Phloroglucin $(HO)C_6H_4 \cdot NN \cdot C_6H_2(OH)_3$. Salpetersaures p-Diazophenol und Phloroglucin geben einen rothbraunen Niederschlag, welcher ein Gemenge zweier isomerer Verbindungen ist, von denen die eine in Weingeist löslich, die andere unlöslich ist. Nach der Trennung mit siedendem Alkohol wird jedes Product mehrmals aus Benzol umkrystallisirt. Das in Alkohol lösliche p-Azophenolphloroglucin bildet mit 3 Mol. Wasser ein rothes krystallinisches Pulver, in concentrirter Schwefelsäure und in Alkalien mit dunkel orangerother Farbe löslich. Das Krystallwasser entweicht noch nicht bei 120°. Das in Alkohol unlösliche p-Azophenolphloroglucin ist in trockenem Zustande eine grüne amorphe, metallisch glänzende Masse. Aus der kirschrothen Lösung in concentrirter Schwefelsäure wird es durch Wasser roth gefällt. Auch die Lösung in Alkalien ist roth gefärbt¹¹³⁾.

p-Azophenol-Naphtylamin $(HO)C_6H_4 \cdot NN \cdot C_{10}H_7(NH_2)$. Beim Vermischen einer verdünnten weingeistigen Lösung von schwefelsaurem p-Diazophenol mit alkoholischer Naphtylaminlösung scheidet sich das schwefelsaure Salz $(C_{16}H_{13}N_2O)_2H_2SO_4 + 6H_2O$ in grünen Nadeln aus. Dasselbe ist in Wasser nahezu unlöslich, in Weingeist mit blauer, in verdünnter Essigsäure mit blauvioletter Farbe löslich. Ammoniak fällt aus der Lösung die freie Base als gelbbraunen Niederschlag, der, aus Benzol umkrystallisirt, mit 3 Mol. Wasser orangefarbige, zu Büscheln vereinigte Nadeln bildet, die beim Trocknen bei 100° 2 Mol. Wasser verlieren und bei 170° schmelzen¹¹³⁾.

o-Diazobenzoesäure-p-Nitrophenol $C_6H_4(CO_2H) \cdot NN \cdot C_6H_3(NO_2)OH$ wird dargestellt, indem man p-Nitrophenol in kalter, möglichst concentrirter schwach alkalischer Lösung mit der äquivalenten Menge in wenig Wasser gelöster salpetersaurer o-Diazobenzoesäure zusammenbringt und die Mischung gelblich mit Essig-

säure stark ansäuert. Die sofort krystallinisch abgeschiedene neue Verbindung ist in kaltem Alkohol leicht löslich und krystallisiert aus der Lösung beim freiwilligen Verdunsten in weissen Blättchen, die beim Erhitzen lebhaft explodieren. In Aether ist sie ganz unlöslich. Kochendes Wasser zerlegt sie unter Stickgasentwicklung in Salicylsäure und p-Nitrophenol. Eine ähnliche, leichter zersetzliche Verbindung leitet sich vom o-Nitrophenol ab. Diazosulfosäuren verbinden sich nicht mit p-Nitrophenol¹¹⁴).

Phenol-azo-Amidobenzol $C_6H_4(NH_2).NN.C_6H_4.OH$ entsteht aus seiner gleich zu beschreibenden Acetylverbindung beim Kochen mit 10 bis 12 Thln. 25 proc. Salzsäure. Das beim Erkalten auskrystallisirte salzsaure Salz liefert bei der Zersetzung mit Pottasche das in braungelben Krystallschuppen ausfallende freie Phenolazoamidobenzol. Die Acetylverbindung $C_6H_4(NHC_2H_3O).NN.C_6H_4.OH$ bildet sich, wenn Monoacetphenylendiamin in 2 Mol. eiskalter Salzsäure gelöst, mit 1 Mol. Natriumnitritlösung und darauf mit alkalischer Phenollösung zusammengebracht wird. Sie ist von ziegelrother Farbe und schmilzt gegen 208°, zersetzt sich aber zum Theil schon unterhalb dieser Temperatur. Wird das Phenol-azo-Amidobenzol von Neuem mit Natriumnitrit und alkalischer Phenollösung zusammengebracht, so wird Benzol-disazo-Phenol $C_6H_4 \begin{smallmatrix} NN.C_6H_4.OH \\ NN.C_6H_4.OH \end{smallmatrix}$ als ein dunkel gefärbtes Pulver erhalten, das in Natronlauge leicht löslich ist¹¹⁵).

Phenol-azo-p-Amidotoluol $C_7H_5(NH_2).N_2.C_6H_4.OH$. Die Acetylverbindung $C_7H_5(NHC_2H_3O).NN.C_6H_4(OH)$ wird dargestellt, indem Mono-Acetyltoluylendiamin (Schmelzpunkt 159° bis 160°) in 2 Mol. eiskalter Salzsäure gelöst, mit 1 Mol. Natriumnitritlösung und einer alkalischen Lösung von 1 Mol. Phenol zusammengebracht wird. Aus der rothen Lösung scheiden Säuren die Acetylverbindung in dicken Flocken ab. Aus Alkohol oder Eisessig krystallisirt sie in goldgelben bis rothgelben Blättchen vom Schmelzpunkt 252° bis 253°. Wird sie mit einem grossen Ueberschuss 20 proc. Salzsäure einige Zeit am Rückflusskühler gekocht, so scheiden sich beim Erkalten Krystalle von salzsaurem Phenol-azo-Amidotoluol aus. Kaliumcarbonat fällt aus der wässrigen Lösung des salzsauren Salzes die freie Base als hellgelben Niederschlag, der, aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, in gelbbraunen, bei 172° schmelzenden Nadeln erscheint; leicht löslich in Säuren und fixen Alkalien, Alkohol und Aether; sehr schwer in kaltem Wasser. Das Phenol-azo-p-Amidotoluol und das vorher beschriebene niedere Homologe sind wohl die ersten Amidazoverbindungen, in welchen die Amidogruppe der Azo-Gruppe gegenüber die Metastellung einnimmt. Bei langem Kochen mit Salzsäure oder beim Erhitzen mit Salzsäure im Rohr bildet sich daraus eine Substanz, die in Gegenwart von Alkali schnell Sauerstoff aus der Luft absorbiert unter Bildung eines tiefblauen Farbstoffs. Gleichzeitig wird Toluylendiamin abgespalten. Behandelt man Phenolazo-Amidotoluol von Neuem mit Natriumnitrit und alkalischer Phenollösung, so bildet sich das noch nicht näher untersuchte Toluol-disazo-Phenol $C_7H_5 \begin{smallmatrix} NN.C_6H_4.OH \\ NN.C_6H_4.OH \end{smallmatrix}$ ¹¹⁶).

p-Phenetolazo-p-kresol $C_2H_5O.C_6H_4.N_2.C_7H_6.OH$, aus p-Diazophenetol und p-Kresol in alkalischer Lösung dargestellt, krystallisirt in goldglänzenden Blättchen, leicht löslich in alkoholischer, weniger leicht in wässriger Kalilauge; wird von Zinn und Salzsäure in p-Amidophenetol und Amido-p-kresol gespalten¹¹⁷).

Hydrazine des Phenols.

Hydrazine des Phenols sind bis jetzt noch nicht dargestellt worden, wohl aber ein Hydrazin des Anisols $C_6H_4(OCH_3)N_2H_2$ und hydrazin-phenolschweflige Säure Salze. Das Ausgangsmaterial für die Darstellung dieser Körper sind die Verbindungen, welche die Diazophenole mit sauren schwefligsauren Alkalien eingehen.

Durch Kochen von o-Diazophenol oder einem Salz desselben mit einer concentrirten Lösung von Natriumdisulfit entsteht o-diazophenolschwefligsaures Natrium $C_6H_4(OH)N_2.SO_3Na$, aus dessen Lösung durch Zusatz von Chlorkalium das schwer lösliche Kaliumsalz gefällt wird. Das Kaliumsalz $C_6H_4(OH)NN.SO_3K$ krystallisirt mit 1 Mol. Wasser in kleinen goldgelben Schuppen⁸¹); es krystallisirt wasserfrei¹¹⁷). Es lässt sich auch direct durch Eintragen von salzsaurem o-Diazophenol in kalte Kaliumsulfitlösung darstellen. Durch Zinkstaub und etwas Essigsäure wird es zu o-hydrazinphenolschwefligsaurem Kali reducirt¹¹⁷). Letzteres Salz $C_6H_4(OH)N_2H_2.SO_3K$ bildet weisse Blättchen, die sich namentlich im feuchten Zustande durch Oxydation roth färben, sich leicht in Wasser lösen, Fehling'sche Lösung reduciren, in Salzsäure mit rother Farbe löslich sind, daraus aber durch kohlen-saures Kali nicht wieder isolirt werden können.

Das auf demselben Wege wie die Orthoverbindung dargestellte p-diazophenol-schweflige Säure Kali $C_6H_4(OH)N_2 \cdot 8O_2K$ krystallisirt ohne Wasser in hellgelben Nadeln. Es liefert bei der Reduction mit Zink und Essigsäure das dem oben beschriebenen isomeren Salz vollkommen gleichende p-hydrazinphenol-schweflige Säure Kali. Beständiger ist die aus o-Amidoanisol darstellbare Hydrazinverbindung. Das aus Diazoanisolchlorhydrat und kalter Natriumsulfitlösung zunächst dargestellte o-diazoanisolschweflige Säure Natron $C_6H_4(OCH_3)N_2 \cdot 8O_2Na + H_2O$ krystallisirt in gelben glänzenden Schuppen. Zur Gewinnung des o-hydrazinanisolschwefligen Säuren Natriums reducirt man das Salz, nachdem es in wenig warmem Wasser gelöst und durch Filtration von etwaigen harzigen Beimengungen befreit worden ist, mit Zinkstaub und wenig Essigsäure, bis die Flüssigkeit fast farblos geworden ist. Nach dem Abfiltriren des Zinkstaubs erstarrt beim Erkalten die Lösung zu einem weissen Krystallbrei, aus welchem durch Umkrystallisiren mit wenig Wasser oder Alkohol das Salz $C_6H_4(OCH_3)N_2 \cdot 8O_2Na + H_2O$ in Blättchen erhalten wird. Zur Gewinnung der freien Base wird die mit concentrirter Salzsäure erwärmte Lösung dieses Salzes nach dem Erkalten mit concentrirter Natronlauge geschüttelt, das abgeschiedene Oel mit Aether aufgenommen, nach Verdunsten desselben mit Kaliumcarbonat getrocknet und destillirt, wobei der grösste Theil bei 240° übergeht. Das reine o-Anisoldiazin $C_6H_4(OCH_3)N_2H_2$ wird aus dem gereinigten Chlorhydrat durch starke Kalilauge als Oel abgeschieden, in absolutem Aether aufgenommen und aus Ligroin in weissen, sich rasch bräunenden Nadeln krystallisirt gewonnen. Es schmilzt bei 43° , ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether und anderen indifferenten Lösungsmitteln. Unter der Einwirkung der salpetrigen Säure scheint es in Diazoanisolid $C_6H_4(OCH_3)N_2$ überzugehen. Das salzsaure o-Anisoldiazin $C_6H_4(OCH_3)N_2H_2 \cdot HCl$ krystallisirt aus Alkohol in feinen Nadeln, sehr leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol. Das Sulfat des o-Anisoldiazins bildet weisse beständige Nadeln; das Oxalat $[C_6H_4(OCH_3)N_2H_2]_2 \cdot C_2H_2O_4$ glänzende, bei 160° sich zersetzende Blättchen; das Pikrat gelbe Blättchen, die beim Erhitzen verpuffen. Das Acetyl-o-Anisoldiazin $C_6H_4(OCH_3)N_2H_2 \cdot C_2H_3O$ krystallisirt in weissen, bei 125° schmelzenden Nadeln. Mit Aethylisocyanat vereinigt sich das Hydrazin zu Hydrazinanisoldiäthylharnstoff $C_6H_4(OCH_3)N_2H_2 \cdot CO \cdot NHC_2H_5$, der aus Wasser in feinen, bei 110° schmelzenden Nadeln krystallisirt ¹⁾.

Schwefelverbindungen des Phenols.

Phenolsulfide.

Oxyphenylsulfid $(HO \cdot C_6H_4)_2S$ entsteht durch Zersetzung des schwefelsauren Diazothiobenzols durch Wasser; es fällt aus einer alkalischen Lösung auf Zusatz von Säure in stark glänzenden Blättchen, die bei 143° bis 144° schmelzen. Das schwefelsaure Diazothiobenzol wird dargestellt, indem Phenylsulfid nitriert, das Nitrophenylsulfid reducirt und das bei 106° schmelzende Thioanilin mit salpetriger Säure behandelt wird ¹⁾.

Dioxyphenyldisulfid $(HO \cdot C_6H_4)_2S_2$ wird durch Erhitzen von 2 Mol. trocknen Phenolnatriums mit 1 Mol. Schwefel auf 180° bis 200° erhalten. Die geschmolzene Masse wird nach dem Erkalten mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt, das abgeschiedene schwarze Oel mit Wasserdampf destillirt, das Destillat, welches Phenol und an der Luft sich schnell oxydirendes Oxyphenylmercaptan enthält, mit Soda neutralisirt, zur Syrupconsistenz eingedampft und in flachen Schalen zur Krystallisation hingestellt. Dabei scheidet sich das Mononatriumsalz des Dioxyphenyldisulfids $C_{12}H_{10}O_2S_2Na + 6H_2O$ aus. Es wird erst oberhalb 140° unter schwacher Zersetzung vollständig wasserfrei. In gleicher Weise wird das Monokaliumsalz $C_{12}H_{10}O_2S_2K + 5H_2O$ dargestellt. Ein Zusatz der berechneten Menge Kalilauge verwandelt es in das, in seidglänzenden Nadeln anschliessende Dikaliumsalz $C_{12}H_{10}O_2S_2K_2$, das seinerseits durch Kohlensäure wieder in das Monokaliumsalz umgewandelt wird. Der durch Digestion des Dinatrium- oder Dikaliumsalzes mit Jodmethyl dargestellte Dimethyläther $C_{12}H_{18}S_2(OCH_3)_2$ krystallisirt aus Alkohol in kleinen, bei 119° schmelzenden Nadeln; er lässt sich nicht ohne Zersetzung destilliren. Das freie Dioxyphenyldisulfid, durch Schütteln des Natriumsalzes mit verdünnter Schwefelsäure und Extraction mit Aether gewon-

Phenolsulfide: 1) Krafft, Ber. 7, S. 1165. — 2) Haitinger, Monatsh. Chem. 4, S. 165; Ber. 16, S. 1229.

nen, ist ein dickes Oel, welches sich bei etwa 200° zersetzt. Aus der Lösung des Natriumsalzes wird durch Silbernitrat ein schwarzer, durch Kupfersulfat ein brauner, durch Zinkacetat ein weisser, durch Bleiacetat ein eigelber Niederschlag gefällt. Mit concentrirter Schwefelsäure liefert es eine intensiv bläulichgrüne Färbung²⁾.

Oxyphenylmercaptan $\text{HO.C}_6\text{H}_4.\text{SH}$, aus dem Natriumsalz des Dioxyphe-nyldisulfids mittelst Natriumamalgams hergestellt und durch Schwefelsäure in Freiheit gesetzt, ist ein stark lichtbrechendes, intensiv riechendes, unter 750 mm Druck bei 216° bis 217° siedendes Liquidum; in Wasser in erheblicher Menge löslich; bei niedriger Temperatur erstarrend und bei 5° bis 6° wieder schmelzend. Die wässrige Lösung trübt sich auf Zusatz von Eisenchlorid rasch unter vorübergehender Violettfärbung; wird aber schnell etwas Soda hinzugefügt, so tritt intensive Grünfärbung ein, welche auf Zusatz von Aetzkali in Roth umschlägt: dieselben Reactionen, welche das Brenzcatechin giebt. Das Oxyphenylmercaptan röthet Lackmus und zersetzt Carbonate. Mit Bleisalzen giebt es eine voluminöse gelbe, in verdünnten Mineralsäuren unlösliche Fällung; mit Silbernitrat einen in Säuren und in Ammoniak unlöslichen, in Kalilauge löslichen gelben Niederschlag; mit Sublimat einen gelblichweissen, in heissem Wasser löslichen; mit Quecksilberoxydulnitrat einen braunschwarzen, mit Kupferacetat einen blauschwarzen, mit Zinkacetat einen weissen, mit Cadmiumnitrat ebenfalls einen weissen Niederschlag. Durch den Sauerstoff der Luft und durch alle anderen Oxydationsmittel wird es leicht zu Dioxyphe-nyldisulfid oxydirt. Der Dimethyläther des letzteren liefert bei der Oxydation mit Chromsäure in heisser essigsaurer Lösung eine Sulfo- säure, deren Kaliumsalz $(\text{C}_6\text{H}_4.\text{OCH}_3)_2\text{SO}_3\text{K} + \text{H}_2\text{O}$ beim Schmelzen mit Aetzkali viel Brenzcatechin liefert. Dass das Dioxyphe-nyldisulfid und das Mercaptan Ortho- verbindungen sind, geht auch aus Folgendem hervor. Orthoanisolsulfonylchlorid wurde durch Zinkstaub zum Sulphydrat reducirt, welches bei der Oxydation mit Eisenchlorid den oben beschriebenen, bei 119° schmelzenden Dimethyläther des Dioxyphe-nyldisulfids lieferte³⁾.

Oxysulfobenzid.

Oxysulfobenzid, Oxyphenylsulfon $\text{HO.C}_6\text{H}_4.\text{SO}_2.\text{C}_6\text{H}_4.\text{OH}$. 2 Thle. Phenol und 1 Thl. rauchende Schwefelsäure werden im offenen Kolben gemischt und im Oelbad drei bis fünf Stunden auf 180° bis 190° erhitzt. Bei dieser Temperatur gelangt die Mischung allmählig ins Sieden, färbt sich nach und nach tief dunkelroth, aber ohne irgend welche Spur von Verkohlung oder nennenswerther Entwicklung schwefeliger Säure zu zeigen, und stösst beim Umschütteln, das öfters wiederholt werden muss, Wasserdämpfe aus. Lässt man die Masse im Oelbad erkalten, so schiessen lange Krystallnadeln an und der ganze Kolbeninhalt erstarrt zu einem Krystallklumpen, der sich in dieser Form schwierig herausbringen lässt. Deshalb thut man besser, die noch warme zähflüssige Masse in wenig Wasser zu giessen, wobei man die Vorsicht anwendet, dass man mit dem weiteren Zugiessen wartet, bis die ersten Antheile durch Umrühren krystallinisch geworden sind. Dann krystallisirt man aus Wasser, aus Alkohol und wieder aus Wasser um. Die Ausbeute kann leicht bis auf 63,5 Proc. steigen; als Nebenproduct bildet sich p-Phenolsulfosäure¹⁾. Das Oxysulfobenzid krystallisirt aus Wasser in langen prismatischen Nadeln, aus Eisessig in oft 2 cm langen prismatischen Krystallen des orthorhombischen Systems. Es schmilzt bei 239° , hat bei 15° das spec. Gew. = 1,3663²⁾, ist fast unlöslich in kaltem Wasser, aber leicht löslich in kochendem; leicht auch in Alkohol und Aether, weniger leicht in Benzol. Es löst sich leicht in Alkalien und zersetzt in der Wärme die kohlensauen Salze. Von Reductionsmitteln wird es nicht angegriffen, von heisser Schwefelsäure wird es in Phenolmono-, di- und trisulfosäure verwandelt. Mit Chlor, Brom, Jod und Salpetersäure zusammengebracht liefert es Substitutionsproducte. Mit Basen vereinigt es sich zu Salzen; mit Alkyljodiden und Alkali behandelt liefert es Aether. Zur Darstellung des Mono-Ammoniumsalzes löst man Oxysulfobenzid in concentrirtem Ammoniak und lässt freiwillig verdunsten. Es bilden sich dann büschelförmig gruppirte Nadeln, die bei geringer Temperaturerhöhung schon Ammoniak abgeben, und ebenso bei längerem Stehen über Schwefelsäure. Auch wenn man Oxysulfobenzid mit concentrirtem Ammoniak im Rohr auf 100° erhitzt, bildet sich nur das Mono-Ammoniumsalz $\text{C}_{12}\text{H}_8.\text{SO}_2.\text{OH.ONH}_4$. Durch Behandlung einer heissen Lö-

Oxysulfobenzid: ¹⁾ Annaheim, Ber. 6, S. 1306; Ann. Chem. 172, S. 28. — ²⁾ Glutz, Ann. Chem. 147, S. 52. — ³⁾ Annaheim, Ber. 9, S. 1149. — ⁴⁾ Cahours, Ann. Chem. 74, S. 311. — ⁵⁾ Annaheim, Ber. 7, S. 436. — ⁶⁾ Annaheim, Ebend. 11, S. 1668. — ⁷⁾ Annaheim, Ebend. 9, S. 660. — ⁸⁾ Annaheim, Ebend. 8, S. 1060.

sung von Natriumcarbonat mit Oxysulfobenzid so lange, bis keine Kohlensäure mehr entweicht und in der Hitze gelöstes Sulfobenzid beim Erkalten wieder ausfällt, Extraction mit Aether und Eindampfen der mit Aether extrahirten wässerigen Lösung wird das Mono-Natriumsalz $\text{O}_2\text{H}_5 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{H} \cdot \text{ONa} + \text{H}_2\text{O}$ in kurzen Prismen erhalten, leicht löslich in Wasser und Alkohol; bei 100° beständig. Die Lösungen der beiden Salze reagieren stark alkalisch und geben mit Metallsalzlösungen voluminöse Niederschläge. Silber- und Bleisalz haben keine constante Zusammensetzung ^{1) 2)}.

Methyloxysulfobenzid, Sulfanisolid $\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OCH}_3$ wurde durch Behandlung von Anisol mit Schwefelsäure erhalten ⁴⁾ und ist leicht herstellbar durch Digestion von Oxysulfobenzid mit Kalihydrat und Jodmethyl in alkoholischer Lösung. Es ist unlöslich in Wasser, kaustischen und kohlen-sauren Alkalien; schwer löslich in kaltem, leicht in siedendem Alkohol. Aus heissem Alkohol krystallisirt es in dünnen quadratischen Blättchen; bei freiwilligem Verdunsten in langen flachen Prismen. Schmelzpunkt 130° . Sublimirt bei höherer Temperatur in Blättchen; liefert beim Erhitzen mit Schwefelsäure Mono- und Disulfosäure des Anisols ¹⁾.

Aethyloxysulfobenzid $\text{C}_2\text{H}_5\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OC}_2\text{H}_5$ mittelst Jodäthyl dargestellt, ist unlöslich in Wasser und Alkalien, fast unlöslich in kaltem Alkohol, leicht löslich in siedendem Alkohol und in Aether; krystallisirt aus heissem Alkohol in glänzenden quadratischen Blättchen. Schmilzt bei 159° , sublimirt aber nicht ¹⁾.

Amyloxysulfobenzid $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OC}_6\text{H}_{11}$, durch Digestion von Oxysulfobenzid mit überschüssigem Kali, Jodamyl und wenig Alkohol dargestellt, krystallisirt aus heissem Alkohol in blendend weissen Blättchen; Schmelzpunkt 98° ; liefert beim Erhitzen mit Schwefelsäure keine Sulfosäuren des Phenylamyläthers ¹⁾.

Acetyloxysulfobenzid $\text{C}_6\text{H}_5\text{O} \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ wird durch Erhitzen von Oxysulfobenzid mit Acetylchlorid im Rohr auf 130° dargestellt; krystallisirt aus heissem Alkohol in Nadeln; unlöslich in Wasser und kalter Natronlauge; wird von kochender Natronlauge verseift ²⁾.

Tetrachlor-Oxysulfobenzid $(\text{HO})\text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}_2 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}_2(\text{OH})$. Zur Darstellung wird ein inniges Gemenge von 1 Thl. Oxysulfobenzid und 2 Thln. Kaliumchlorat in einem geräumigen Kolben allmählig mit der 150fachen Menge Salzsäure übergossen, die ausgeschiedene röthlich-braune Masse mit kaltem und warmem Wasser und kaltem Alkohol ausgewaschen, dann in heissem Alkohol gelöst und nach dem Filtriren mit dem gleichen Volum siedenden Wassers versetzt. So erhält man das Tetrachlor-Oxysulfobenzid in langen weissen Nadeln; aus reinem Alkohol in grossen perlmutterglänzenden Prismen. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in heissem, in Aether und Benzol; löslich in kaustischen und kohlen-sauren Alkalien. Bei 288° bis 289° schmilzt es ohne Zersetzung; spec. Gewicht bei 16° 1,7774. Die Ausbeute bei der Darstellung ist eine geringe; als Nebenproduct entsteht u. a. Tetrachlorchinon, welches durch Waschen mit kaltem Alkohol entfernt wird ^{1) 3)}.

Tetrabrom-Oxysulfobenzid $\text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_2\text{Br}_2 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_2\text{Br}_2 \cdot \text{OH}$, durch Uebergiessen von Oxysulfobenzid mit der berechneten Menge Brom dargestellt, krystallisirt aus heissem verdünntem Alkohol in Nadeln, bei langsamem Verdunsten der alkoholischen Lösung in kurzen dicken klinorhombischen Prismen; spec. Gew. bei 17° 2,3775; schmilzt bei 278° bis 279° unter starker Bräunung; ist unlöslich in Wasser, löslich in kaustischen und kohlen-sauren Alkalien ^{1) 3)}.

Dibrom-Methyloxysulfobenzid $\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_3\text{Br} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3\text{Br} \cdot \text{OCH}_3$. Die Aether des Oxysulfobenzids liefern auch bei der Behandlung mit überschüssigem Brom nur zweifach substituirte Producte. Die Methylverbindung krystallisirt aus Alkohol in glänzenden Blättchen vom Schmelzpunkt 166° ; unlöslich in Wasser und in Alkalien; schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in siedendem ¹⁾.

Dibrom-Aethyloxysulfobenzid, dem Methylderivat ähnlich, schmilzt bei 183° ¹⁾.

Dibrom-Amyloxysulfobenzid schmilzt schon bei 100° ¹⁾.

Tetrajod-Oxysulfobenzid $\text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_2\text{J}_2 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_2\text{J}_2 \cdot \text{OH}$. Zur Darstellung werden 12,5 Thle. Oxysulfobenzid mit 51 Thln. Jod in Alkohol gelöst und die Lösung mit 30 Thln. Quecksilberoxyd versetzt. Nach Verschwinden des Jods wird die ausgeschiedene Masse mit Alkohol und Aether gewaschen und wiederholt in heissem Alkalicarbonat gelöst und durch Salzsäure wieder gefällt; krystallisirt aus siedendem Eisessig in mikroskopischen Nadeln, unlöslich in Wasser, kaltem Alkohol, Aether, Benzol, Schwefelkohlenstoff, Chloroform; spurenweise löslich in heissem Alkohol; schmilzt bei 260° bis 270° unter Zersetzung; spec. Gew. 2,7966 bei 19° ^{1) 3)}.

Dinitro-Oxysulfobenzid $\text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2 \cdot \text{OH}$ lässt sich durch Erwärmen von Oxysulfobenzid mit Salpetersäure (spec. Gew. 1,2 bis 1,3) auf 70° bis 80° darstellen. Es wird durch Wasser ausgefällt und mit heissem Wasser gewaschen; aus Alkohol, in dem es sich nur wenig löst, krystallisiert es in mikroskopisch kleinen rhombischen Tafeln; wenig löslich auch in Aether und Benzol; leicht löslich mit tief gelbrother Farbe in Alkalien und kohlen sauren Alkalien. Die Salze der Alkalien und Erden sind leicht löslich, die der schweren Metalle mehr oder weniger schwer löslich. Alle Salze enthalten zwei Aequivalente Metall. Das Natriumsalz $\text{C}_{12}\text{H}_6(\text{NO}_2)_4 \cdot \text{SO}_2 \cdot (\text{ONa})_2$ wurde in roth gefärbten krystallinischen Krusten erhalten; ebenso das in Wasser etwas weniger leicht lösliche, in Alkohol unlösliche Bariumsalz $\text{C}_{12}\text{H}_6(\text{NO}_2)_4 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{Ba}$. Aus der Lösung des Natriumsalzes wird durch Silbernitrat das Silbersalz $\text{C}_{12}\text{H}_6(\text{NO}_2)_4 \cdot \text{SO}_2 \cdot (\text{OAg})_2$ als orange-farbiger krystallinischer Niederschlag gefällt, durch Zinksulfat das Zinksalz in kleinen Nadeln, durch Kupfersulfat das Kupfersalz als grüngelber krystallinischer Niederschlag, durch Bleiacetat das Bleisalz voluminös und orange-farbig. Durch Reduktionsmittel wird die Nitrogruppe zur Amidogruppe reducirt (s. unten); durch die Einwirkung von Acetylchlorid wird ein Acetylderivat erhalten, welches aber schon von kalter Natronlauge verseift wird²⁾.

Dinitro-Methyloxysulfobenzid $\text{CH}_3 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_3\text{NO}_2 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3\text{NO}_2 \cdot \text{OCH}_3$ wird durch Uebergiessen von Methyloxysulfobenzid mit rauchender Salpetersäure und gelindes Erwärmen dargestellt. Nach Abscheiden und Waschen mit Wasser aus heissem Eisessig umkrystallisirt, bildet es mikroskopische Prismen vom Schmelzpunkt 214° bis 215°. Es ist auch in heissem Alkohol nur spurenweise löslich und schwer löslich in siedendem Eisessig¹⁾.

Dinitro-Aethyloxysulfobenzid $[\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2 \cdot \text{OC}_2\text{H}_5]_2 \cdot \text{SO}_2$, in derselben Weise dargestellt, krystallisirt aus Alkohol in Blättchen oder Nadeln vom Schmelzpunkt 192°; leicht löslich in heissem Alkohol und in Aether.

Dinitro-Amyloxysulfobenzid $[\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2 \cdot \text{OC}_5\text{H}_{11}]_2 \cdot \text{SO}_2$ ist in heissem Alkohol schwerer löslich und krystallisirt daraus in sechseckigen Blättchen oder rhombischen Prismen. Schmelzpunkt 150° bis 151°¹⁾.

Nitro-Oxysulfobenzidanilid $(\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{HN} \cdot \text{C}_6\text{H}_3\text{NO}_2)_2 \cdot \text{SO}_2$. Erwärmt man Dinitro-Oxysulfobenzid mit 2 Thln. Anilin, so werden die Hydroxylgruppen durch den Anilinrest ersetzt. Das Anilid krystallisirt aus Anilin in rothen orthorhombischen Prismen; es ist für sich sehr beständig, zerfällt aber beim Kochen mit Wasser, Alkohol, Aether oder Benzol unter Abscheidung von Anilin⁵⁾.

Tetranitro-Oxysulfobenzid $\text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_4 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_4 \cdot \text{OH}$ bildet sich bei 10 bis 15 Minuten langem Erhitzen von 1 Thl. der Dinitroverbindung mit 3 Thln. Salpetersäure (spec. Gew. 1,4) auf 70° bis 80°. Nach der Abscheidung durch Wasser wird es durch Kochen mit Pottasche in das schwer lösliche Kalisalz verwandelt, welches nach mehrfacher Umkrystallisiren durch Salzsäure zerlegt wird. Die freie Tetranitroverbindung krystallisirt aus heissem Wasser oder heisser, ganz verdünnter Salzsäure in feinen strohgelben Nadeln; schmilzt bei 253° und verpufft bei höherer Temperatur; schmeckt sehr bitter; ist in den meisten indifferenten Lösungsmitteln fast unlöslich.

Das Kaliumsalz $(\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_4 \cdot \text{OK})_2 \cdot \text{SO}_2$ krystallisirt ohne Wasser in kleinen röthlichgelben Nadeln, schwer löslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht löslich in siedendem; verpufft lebhaft. Das in kaltem und heissem Wasser leicht lösliche Natriumsalz $[\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_4 \cdot \text{ONa}]_2 \cdot \text{SO}_2$ bildet wasserfreie mikroskopische Nadeln. Unter gewissen Umständen scheint sich noch ein anderes gut krystallisirendes wasserhaltiges Natriumsalz zu bilden. Nach dem Erhitzen mit Eisessig scheidet sich das Tetranitrooxysulfobenzid in Verbindung mit 2 Mol. Essigsäure aus, die beim Erwärmen auf 130° wieder entweichen. Von Zinn und Salzsäure wird die Nitroverbindung leicht in die entsprechende Amidoverbindung verwandelt⁶⁾.

Dibrom-Dinitro-Oxysulfobenzid $[\text{C}_6\text{H}_2\text{Br}(\text{NO}_2)_2 \cdot \text{OH}]_2 \cdot \text{SO}_2$. Zur Darstellung fügt man zu Dinitro-Oxysulfobenzid, das man mit etwas Schwefelkohlenstoff übergossen hat, das gleiche Gewicht Brom, verdampft auf dem Wasserbade zur Trockne, wäscht mit Wasser aus, löst in kohlen saurem Natron und lässt krystallisiren. Aus der concentrirten Lösung scheidet sich das Natriumsalz der neuen Verbindung aus, das man durch Umkrystallisiren reinigt. Das Natriumsalz $[\text{C}_6\text{H}_2\text{Br}(\text{NO}_2)_2 \cdot \text{ONa}]_2 \cdot \text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ krystallisirt in feinen gelbrothen Nadeln, ist in heissem Wasser leicht, in kaltem ziemlich schwer löslich. Aus der wässrigen Lösung scheidet sich auf Zusatz von Salzsäure die freie Säure aus. Sie ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in Weingeist, hingegen leicht löslich in siedendem Eisessig, woraus sie sich in schwach gelb gefärbten, bei 284° bis 285° schmelzenden Nadeln abscheidet⁷⁾.

Dijod-Dinitro-Oxysulfobenzid $[\text{C}_6\text{H}_2\text{J}(\text{NO}_2)_2 \cdot \text{OH}]_2 \cdot \text{SO}_2$ wird erhalten

durch Zusammenbringen von 50 Thln. Jod, gelöst in Weingeist, mit einer Mischung von 34 Thln. Dinitro-Oxysulfobenzid und 22 Thln. gelben Quecksilberoxyds und Erwärmen auf dem Wasserbade. Man filtrirt ab, wäscht den Niederschlag mit Wasser, kocht ihn nachher zur Darstellung des Natriumsalzes mit Soda und zieht zwei- bis dreimal mit siedendem Wasser aus. Aus der heissen Lösung scheidet sich das schwer lösliche Natriumsalz $[\text{C}_6\text{H}_3\text{J}(\text{NO}_2)_2\text{ONa}]_2\text{SO}_3$ in schönen orangerothen Nadeln aus, gemengt mit etwas Jodquecksilber. Um letzteres zu entfernen, versetzt man die siedendheisse wässrige Lösung mit Salzsäure und sammelt den entstandenen strohgelben Niederschlag auf dem Filter und trocknet. Dioddinitrooxysulfobenzid ist unlöslich in Wasser und Weingeist, krystallisirt aus siedendem Eisessig in feinen Nadeln. Schmelzpunkt 294^0 bis 295^0 7).

Diamido-Oxysulfobenzid $\text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{SO}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{NH}_2)_2\text{OH}$ wird aus der Dinitroverbindung durch Reduction mittelst Jodphosphors und Wasser oder mittelst Zinns und Salzsäure erhalten. Im ersteren Falle erhält man das jodwasserstoffsäure Salz $[\text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{NH}_2)_2\text{SO}_3 \cdot 2\text{HJ} + 2\text{H}_2\text{O}]$ in langen farblosen Nadeln, leicht löslich in Wasser und Alkohol; im zweiten Falle das ebenfalls mit 2 Mol. Wasser krystallisirende salzsäure Salz $[\text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{NH}_2)_2\text{SO}_3 \cdot 2\text{HCl}]$ mit denselben Eigenschaften. Schwefelsäure fällt aus der Lösung des letzteren das Sulfat $[\text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{NH}_2)_2\text{SO}_3 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}]$. Es ist schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol und krystallisirt aus der heissen wässrigen Lösung in kurzen dicken Prismen, die sich ohne Zersetzung auf 140^0 erhitzen lassen. Aus dem Sulfat scheidet Ammoniak das freie Diamido-Oxysulfobenzid krystallinisch aus. Durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser kann dasselbe in grossen Krystallen gewonnen werden 8). Aus dem Dinitro-Methyloxysulfobenzid lässt sich mittelst Jodphosphors das jodwasserstoffsäure Salz des Diamido-Methyloxysulfobenzids $(\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{NH}_2)_2\text{SO}_3 \cdot 2\text{HJ}$ in langen weissen Nadeln ohne Krystallwasser erhalten, in Wasser und Alkohol leicht löslich. Ammoniak fällt aus der Lösung die freie Basis in feinen Krystallnadeln, die sich an der Luft nur schwach bräunen 1). Das jodwasserstoffsäure Diamido-Aethyloxysulfobenzid $[\text{C}_6\text{H}_5\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{NH}_2)_2\text{SO}_3 \cdot 2\text{HJ}]$ krystallisirt ebenfalls in Nadeln, leicht löslich in Wasser und Alkohol. Ammoniak fällt die freie Basis krystallinisch 1).

Tetrazo-Oxysulfobenzid $\text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_2 \cdot \text{N}_3 \cdot \text{SO}_3 \cdot \text{N}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_2 \cdot \text{OH}$ bildet sich, wenn man eine Lösung von 15 Thln. Diamido-Oxysulfobenzid in 70 Thln. absolutem Alkohol mit 15 Thln. Amylnitrit behandelt, in Form sechseckiger goldgelber mikroskopischer Blättchen, unlöslich in Weingeist, löslich in verdünnter Salzsäure. Es färbt sich am Licht rasch roth; beim Erhitzen auf 120^0 verpufft es stark 8).

Sulfosäuren des Phenols und substituirtir Phenole.

Das Product der Einwirkung von Schwefelsäure auf Phenol wurde zuerst von Laurent 1) und später von Freund 2) untersucht. Laurent ermittelte seine Zusammensetzung und schrieb ihm eine der Aethylschwefelsäure analoge Constitution zu; Freund untersuchte namentlich die Salze der Säure genauer und unterwarf die freie Säure der trocknen Destillation. Kekulé 3) zeigte dann, dass durch die Behandlung von Phenol mit Schwefelsäure keine der Aethylschwefelsäure analoge Phenylschwefelsäure erhalten wird, dass vielmehr zunächst zwei isomere Monosulfosäuren entstehen; Säuren, in denen ein Wasserstoffatom des Benzolkerns durch die Gruppe SO_3H ersetzt ist. Die beiden Monosulfosäuren entstehen schon beim blossen Vermischen von Phenol mit englischer Schwefelsäure ohne Anwendung höherer Temperatur. In diesem Falle bildet sich vornehmlich die Orthosäure, während bei gelindem Erwärmen mehr Parasäure entsteht. Bei Anwendung höherer Temperatur und rauchender Schwefelsäure entstehen Disulfosäure, Trisulfosäure, Tetrasulfosäure und Oxysulfobenzid. Die dritte isomere Monosulfosäure wird durch Schmelzen von m-Benzoldisulfosäure mit Kalihydrat dargestellt. Die Sulfosäuren des Phenols sind kräftige und beständige Säuren. Die Monosulfosäuren bilden neutrale Salze durch Substitution des Wasserstoffs der Sulfogruppe durch ein Metall, die Di- und Trisulfosäuren neutrale und saure Salze. Basische Salze entstehen, indem auch der Wasserstoff des Phenolhydroxyls durch ein Metall ersetzt wird. Sulfosäuren von Phenoläthern lassen sich sowohl aus den letzteren durch die Einwirkung der Schwefelsäure darstellen, als auch durch Behandlung von Phenolsulfosäuren mit Kalihydrat und Jodiden der Alkoholradicale.

Phenolsulfosäuren: 1) Laurent, J. pr. Chem. 25, S. 408. — 2) Freund, Ann. Chem. 120, S. 85. — 3) Kekulé, Zeitschr. Chem. 1887, S. 197; Lehrbuch 3, S. 227 ff.

4) Kekulé, Ber. 2, S. 330. — 5) Kekulé, Zeitschr. Chem. 1887, S. 643; Lehrb. 3,

Im Benzolkern substituirte Phenolsulfosäuren werden einmal durch die Behandlung substituierter Phenole mit Schwefelsäure, dann durch die Einwirkung von Chlor, Brom, Jod oder Salpetersäure auf Phenolsulfosäuren dargestellt. Bei sehr energischer Einwirkung verdrängen die Halogene und die Salpetersäure den oder einen Schwefelsäurerest und erzeugen Halogen- oder Nitrosubstitutionsproducte des Phenols oder einer Phenolsulfosäure. Dieses Verhalten ermöglicht eine leichte Darstellungsweise, z. B. der mehrfach nitrirten Phenole.

Diazophenolsulfosäuren entstehen durch die Einwirkung von salpetriger Säure auf die Amidophenolsulfosäuren und durch Vereinigung von Diazoverbindungen mit Phenolsulfosäuren in alkalischer Lösung. Die letzteren Verbindungen sind rothe oder gelbrothe Farbstoffe; indess hat keiner von ihnen eine praktische Bedeutung. Als gelbe Farbstoffe sind die Dinitrophenolsulfosäuren patentirt worden⁶⁹⁾.

Als Anisoblau ist ein grünblauer Farbstoff patentirt worden, der aus der Sulfosäure des Dimethyl-Amidoazo-anisols mittelst der Lauth'schen Reaction, d. i. Behandlung mit Schwefelwasserstoff und darauf folgende Oxydation, dargestellt wird⁶⁹⁾.

Phenolmonosulfosäuren. o-Phenolsulfosäure $C_6H_4.OH.SO_2H(1:2)$. Zur Darstellung vermischt man gleiche Theile Phenol und concentrirte Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur, lässt einige Tage stehen, giesst dann in Wasser, entfernt die überschüssige Schwefelsäure durch Bleicarbonat oder Bariumcarbonat, verwandelt die in Lösung gegangenen Blei- resp. Barytsalze in die Kalisalze und trennt das orthophenolsulfosaure Kali von der Paraverbindung durch fractionirte Krystallisation. Die Paraverbindung krystallisirt zuerst aus und zwar in sechsseitigen Tafeln; das orthophenolsulfosaure Kali aus den Mutterlaugen in langen flachen Nadeln⁵⁾. Post⁶⁾ empfiehlt die möglichst gross gezogenen Krystalle kurze

- S. 229. — ⁶⁾ Post, Ann. Chem. 205, S. 33 ff.; Ber. 7, S. 1322; Ber. 6, S. 395. — ⁷⁾ Barth u. Senhofer, Ber. 9, S. 969; 8, S. 1484. — ⁸⁾ Degener, J. pr. Chem. [2] 20, S. 301. — ⁹⁾ Herzig, Wiener Monatshefte 1, S. 668. — ¹⁰⁾ Engelhardt u. Latschinow, Zeitschr. Chem. 1868, S. 77, 270; 1869, S. 296. — ¹¹⁾ Schmitt, Ann. Chem. 120, S. 148. — ¹²⁾ Kekulé, Ber. 6, S. 943. — ¹³⁾ Schrader, Ebend. 8, S. 760. — ¹⁴⁾ Menzner, Ann. Chem. 143, S. 175. — ^{14a)} Freund, Ebend. 120, S. 85. — ¹⁵⁾ Bodewig, JB. 1877, S. 558. — ¹⁶⁾ Stüdel, Ann. Chem. 144, S. 296. — ¹⁷⁾ E. Kopp, Ber. 4, S. 978. — ¹⁸⁾ Girard u. de Laire, Ebend. 4, S. 978. — ¹⁹⁾ Pratesi, Ebend. 4, S. 970; 6, S. 756. — ²⁰⁾ Lecco, JB. 1874, S. 747. — ²¹⁾ Mazurowska, J. pr. Chem. [2] 13, S. 169. — ²²⁾ Schiff, Ann. Chem. 178, S. 171. — ²³⁾ Maikopar, Zeitschr. Chem. 1869, S. 299. — ²⁴⁾ Brunnemann, Ann. Chem. 202, S. 348. — ²⁵⁾ Berndsen, Ebend. 177, S. 90. — ²⁶⁾ Solomonow, Zeitschr. Chem. 1869, S. 294. — ²⁷⁾ Griess, Ann. Chem. 137, S. 69. — ²⁸⁾ Barth u. Schmidt, Ber. 12, S. 1260. — ²⁹⁾ Weinhold, Ann. Chem. 143, S. 58. — ³⁰⁾ Senhofer, JB. 1879, S. 749; JB. Stüdl. 1878, S. 310; Wien. Anz. 1878, S. 166. — ³¹⁾ Senhofer, Ann. Chem. 170, S. 110. — ³²⁾ Annaheim, Ebend. 172, S. 28; Ber. 6, S. 1306. — ³³⁾ Cahours, Ann. Chem. 52, S. 33. — ³⁴⁾ Zervas, Ebend. 103, S. 342. — ³⁵⁾ Opl u. Lippmann, Zeitschr. Chem. 1869, S. 470. — ³⁶⁾ Zander, Ann. Chem. 198, S. 25. — ³⁷⁾ Lippmann, Zeitschr. Chem. 1869, S. 447. — ³⁸⁾ Fittig, Ann. Chem. 125, S. 329. — ³⁹⁾ Hoffmeister, Ebend. 159, S. 204. — ⁴⁰⁾ Kramers, Ebend. 173, S. 331. — ⁴¹⁾ Armstrong, Ber. 7, S. 404; Chem. Soc. J. [2] 10, p. 857 ff. — ⁴²⁾ Petersen u. Bähr-Predari, Ann. Chem. 157, S. 121. — ⁴³⁾ Armstrong u. Harrow, Chem. Soc. J. 1876, 1, p. 474; JB. 1876, S. 444. — ⁴⁴⁾ Armstrong, Zeitschr. Chem. 1871, S. 678. — ⁴⁵⁾ Kolbe u. Gauhe, Ann. Chem. 147, S. 76. — ⁴⁶⁾ Armstrong, Zeitschr. Chem. 1871, S. 516. — ⁴⁷⁾ Senhofer, Ann. Chem. 156, S. 102. — ⁴⁸⁾ Lippmann, Zeitschr. Chem. 1870, S. 739. — ⁴⁹⁾ v. Schmidt, Ber. 11, S. 852. — ⁵⁰⁾ Stuckenberg, Ebend. 7, S. 1322; 10, S. 55; Ann. Chem. 205, S. 45. — ⁵¹⁾ Körner, JB. 1872, S. 604. — ⁵²⁾ Armstrong, Zeitschr. Chem. 1871, S. 321. — ⁵³⁾ Goslich, Ann. Chem. 180, S. 105. — ⁵⁴⁾ Limpricht, Ber. 8, S. 289. — ⁵⁵⁾ Valentine, Ann. Chem. 202, S. 358. — ⁵⁶⁾ Patent der Leipziger Anilinfabrik, Beyer u. Kegel, Ber. 17, 3, S. 221. — ⁵⁷⁾ Brackebusch, Ber. 7, S. 167; Ann. Chem. 205, S. 88. — ⁵⁸⁾ Armstrong u. Brown, Chem. Soc. J. [2] 10, p. 869. — ⁵⁹⁾ Schmitt u. Bennewitz, J. pr. Chem. [2] 8, S. 7. — ⁶⁰⁾ Brunner u. Krämer, Ber. 17, S. 1867. — ⁶¹⁾ Bennewitz, J. pr. Chem. [2] 8, S. 51. — ⁶²⁾ Mühlhäuser, Ber. 16, S. 1891. — ⁶³⁾ Linke, J. pr. Chem. [2] 8, S. 43. — ⁶⁴⁾ Griess, Ber. 11, S. 2194. — ⁶⁵⁾ Roussin u. Poirrier, D. R. Patent. Dingl. pol. J. (1879) 234, S. 423. — ⁶⁶⁾ Stebbins, Am. Chem. J. 2, p. 241. — ⁶⁷⁾ Griess, Ber. 14, S. 2033. — ⁶⁸⁾ Limpricht, Ebend. 15, S. 1295. — ⁶⁹⁾ Wilsing, Ebend. 16, S. 239; Ann. Chem. 215, S. 228. — ⁷⁰⁾ Hesse, Ann. Chem. 110, S. 195. — ⁷¹⁾ Gräbe, Ann. Chem. 146, S. 43. — ⁷²⁾ Bohn u. Heumann, Ber. 15, S. 3037; 17, S. 272.

Zeit an der Luft liegen zu lassen und die allein verwitterten Krystalle des Orthosulzates von denen des Parasulzates auszulesen.

Die o-Phenolsulfosäure geht beim Erwärmen allmählig und bei längerem Erwärmen auf 100° bis 110° vollständig in die Parasäure über ⁷⁾. Sie ist in Wasser in jedem Verhältniss löslich; die wässrige Lösung zerfällt beim Erhitzen langsam in Phenol und Schwefelsäure. Bei freiwilligem Verdunsten einer wässrigen Lösung krystallisirt die Säure in Nadeln. Beim Schmelzen mit Kalzium entsteht wenig Brenzcatechin ⁶⁾ ⁷⁾ ⁸⁾, ausserdem etwas o-Diphenol ⁹⁾.

Das Kaliumsalz $C_6H_5O.SO_3K + 2H_2O$ krystallisirt in langen Nadeln rhombischen Nadeln oder Spiessen. Es verliert das Wasser bei einer Temperatur von 100° bis 120° und lässt sich, ohne Zersetzung zu erleiden, bis auf 180° erhitzen ⁷⁾. Beim Umkrystallisiren aus Wasser scheint auch ein Salz mit weniger Krystallwasser entstehen zu können ⁹⁾.

Das Natriumsalz $C_6H_5O.SO_3Na + 1\frac{1}{2}H_2O$ krystallisirt; es ist äusserst leicht löslich ⁷⁾.

Das Bariumsalz $(C_6H_5O.SO_3)_2Ba + 2H_2O$ bildet undeutliche Krystalle ⁷⁾.

Das Bleisalz $(C_6H_5O.SO_3)_2Pb + H_2O$ bildet undeutliche Tafeln; es krystallisirt schwer; ist aber, einmal abgeschieden, nicht leicht wieder löslich.

Das Kupfersalz $(C_6H_5O.SO_3)_2Cu$ bildet blassgrüne Prismen ³⁾ ⁷⁾.

p-Phenolsulfosäure $C_6H_4.OH.SO_3H(1:4)$. Die Paraphenolsulfosäure stellt man durch Vermischen gleicher Theile Phenol und Schwefelsäure und Erwärmen des Gemisches dar und reinigt das Product durch Umkrystallisiren des Kalisalzes ⁸⁾. Sie ist ausserdem aus Phenol und Chlorsulfosäure dargestellt worden ¹⁰⁾, und entsteht auch durch Kochen von p-Diazobenzolsulfosäure mit Wasser ¹¹⁾ sowie Kochen des Diazoderivates von Hydrazobenzoldisulfosäure mit Wasser ¹²⁾. Die freie Säure ist ein Syrup, der im Vacuum über Schwefelsäure nadelförmig erstarrt ³⁾; in Wasser ist sie in jedem Verhältniss löslich. Beim Schmelzen mit Kali oder Natron entsteht kein Resorcin, wie angegeben ³⁾, aber auch kein Hydrochinon, sondern Phenol und Diphenol ⁶³⁾. Chlorphosphor erzeugt aus p-phenolsulfosaurem Kali Sulfurylchlorid; Phosphoroxychlorid, p-Dichlorbenzol und p-Chlorphenolphosphorsäurechlorid ¹²⁾ $C_6H_4ClOPOCl_2$. Benzoylchlorid verwandelt das Kalisalz unter Abscheidung von Salzsäure in benzoylphenolsulfosaures Kali, indem der Phenolhydroxylwasserstoff durch Benzoyl ersetzt wird. Auf die Orthosulfosäure wirkt Benzoylchlorid unter Bildung von Phenylbenzoat ¹⁰⁾. Durch Braunstein und Schwefelsäure wird die Parasäure zu Chinon oxydirt ¹⁵⁾.

Das Kaliumsalz $C_6H_5O.SO_3K$ bildet längliche hexagonale Tafeln des rhombischen Systems ¹⁵⁾ ohne Krystallwasser; es schmilzt noch nicht bei 260° ⁷⁾. — Das Natriumsalz $C_6H_5O.SO_3Na + 2H_2O$ krystallisirt in Prismen ⁷⁾; — das Ammoniumsalz $C_6H_5O.SO_3NH_4$ ohne Wasser in weissen glänzenden Nadeln ¹⁴⁾, — das Magnesiumsalz $(C_6H_5O.SO_3)_2Mg + 7H_2O$ in farblosen rhombischen Prismen ¹⁴⁾, — das Calciumsalz $(C_6H_5O.SO_3)_2Ca + 6H_2O$ in kleinen durchsichtigen Blättchen, in Wasser und Alkohol ziemlich schwer löslich ¹⁴⁾, — das Bariumsalz $(C_6H_5O.SO_3)_2Ba + 3H_2O$ in langen, seidartig verfilzten Nadeln, die oft in Wasser anschliessen ⁷⁾, in Wasser und namentlich in Alkohol schwer löslich ¹⁴⁾ sind, sich in $2\frac{1}{4}$ Thln. Wasser lösen ¹⁶⁾; das basische Bariumsalz $C_6H_5O.SO_3Ba + 2H_2O$ ist sehr schwer löslich — Zinksalz $(C_6H_5O.SO_3)_2Zn + 7H_2O$ farblose rhombische Prismen, in Wasser und Alkohol löslich ¹⁴⁾. — Mangansalz $(C_6H_5O.SO_3)_2Mn + 7H_2O$, schwach roth gefärbte Prismen ¹⁴⁾. — Kobaltsalz $(C_6H_5O.SO_3)_2Co + 8H_2O$, rothe luftbeständige Krystalle ^{14a)} und Nickelsalz $(C_6H_5O.SO_3)_2Ni + 3H_2O$, smaragdgrüne luftbeständige Krystalle ^{14a)}. Das Bleisalz $(C_6H_5O.SO_3)_2Pb + 2H_2O$ krystallisirt in langen zu Warzen gruppirten Nadeln ⁷⁾ ¹⁴⁾, das Kupfersalz $(H_5H_5O.SO_3)_2Cu + 10H_2O$ in dicken blauen Platten bei freiwilligem Verdunsten der Lösung, oder wenn man die beim Erkalten aus heisse gesättigter Lösung ausfallenden nur 6 Mol. Wasser enthaltenden dünnen blassgrünblauen Prismen einige Zeit in der Mutterlauge liegen lässt ⁷⁾. — Das Silbersalz $C_6H_5O.SO_3Ag$ ist sehr löslich in Wasser und krystallisirt ohne Wasser in kleinen zu Warzen vereinigten Nadeln ^{14a)}. Die von Menzer ¹⁴⁾ beschriebenen Salze sind aus roher Phenolsulfosäure dargestellt und daher wohl häufig mit o-phenolsulfosauren Salzen gemengt.

Das p-phenolsulfosaure Anilin $C_6H_4(OH)SO_3H.NH_2.C_6H_5$ krystallisirt in kleinen Blättchen, leicht in heissem, ziemlich leicht in kaltem Wasser löslich; es zerfällt beim Erhitzen, ebenso wie das Salz der Orthosäure, glatt in Anilinsulfosäure und Phenol ¹⁷⁾ ¹⁸⁾ ¹⁹⁾.

Das o-Toluidinsalz $C_6H_4(OH)SO_3H.NH_2.C_7H_7$ bildet Tafeln, die bei 192° schmelzen und sich bei mittlerer Temperatur in etwa 9 Thln. Wasser lösen ²⁰⁾.

Das p-Toluidinsalz bildet Prismen vom Schmelzpunkt 202° ; löslich in etwa 20 Thln. Wasser ²⁰⁾.

Der Phenylester $C_6H_4(OH)SO_3 \cdot C_6H_5$ entsteht beim Vermischen von Chlorsulfonsäure mit 2 Mol. Phenol als ein Syrup, der sich leicht in Alkohol und Aether, schwer in Chloroform und Benzol löst und von Wasser in Phenol und Phenolsulfosäure gespalten wird ^{10) 21)}.

Ein Anhydrid $C_6H_4(OH)SO_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H$ entsteht beim Erwärmen von p-(?) Phenolsulfosäure mit überschüssigem Phosphoroxychlorid. Nach Abdestilliren des Ueberschusses des letzteren und Waschen mit Wasser wird es in viel heissem Wasser gelöst und durch $\frac{1}{4}$ Volum Salzsäure in der Kälte als ein Pulver gefällt, löslich in Wasser und Alkohol, wenig löslich in Aether und verdünnten Säuren. Es fällt Albuminate und Alkaloide, gerbt thierische Haut, entfärbt Jodstärke, färbt sich mit Eisenchlorid violett. Es ist eine einbasische Säure; die amorphen, glasartigen Alkalisalze sind leicht löslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol. Ein durch Kochen mit Essigsäureanhydrid erhaltenes Monoacetat $C_{12}H_8(C_2H_3O)S_2O_7$ bildet ein gelbes, in Wasser lösliches, in verdünnten Säuren unlösliches Pulver ^{22) 23)}.

m-Phenolsulfosäure $C_6H_4 \cdot OH \cdot SO_3H$ (1:3). Löst man m-benzoldisulfosaures Kali in möglichst wenig Wasser, fügt die zwei- bis dreifache Menge Aetzkali hinzu und erhitzt in der Silberschale ca. eine Stunde auf 170° bis 180° , so scheidet sich zunächst ein Theil des Salzes aus und schwimmt als weisse Masse auf der Kalischmelze. Allmählig wird letztere concentrirter und nimmt schliesslich die Gestalt eines dicken Breies an. Jetzt wird in Wasser gelöst und mit Schwefelsäure genau neutralisirt, wobei sich reichlich schwefelige Säure entwickelt, die Hauptmasse des Kaliumsulfats durch Eindampfen und Auskrystallisiren entfernt, das Filtrat zur Trockne verdampft und mit Alkohol extrahirt. Etwa mit in Lösung gegangenes, aus dem Aetzkali stammendes Chlorkalium wird durch Silbersulfat entfernt, überschüssiges Silber durch Schwefelwasserstoff, die Schwefelsäure durch Pottasche. Das Kalisalz der m-Phenolsulfosäure lässt man darauf aus concentrirter wässriger Lösung im Vacuum krystallisiren. Die freie Säure wird aus dem Kalisalz durch Schwefelsäure abgeschieden und mit einem Gemisch von gleichen Theilen Alkohol und Aether aufgenommen; der Abdampfdruckstand durch Kochen mit Bleicarbonat von Schwefelsäure, durch Schwefelwasserstoff von Blei befreit. Aus der zum Syrup verdampften Lösung krystallisirt die Säure in concentrisch gruppirten Nadeln mit 2 Mol. Wasser, welches sie erst bei 140° vollständig abgiebt, schon unter schwacher Braunfärbung. Mit Eisenchlorid färbt sich die Säure violett. Durch Schmelzen mit Aetzkali bei 250° wird sie fast glatt in Resorcin verwandelt ⁷⁾. Die m-Phenolsulfosäure entsteht ferner beim Kochen von α -Diazobenzolsulfosäure mit Wasser ²⁴⁾. Die von Solomanow ²⁵⁾ behauptete Bildung der Metasäure bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Phenol wird von Kekulé ⁴⁾ und von Barth und Senhofer ⁷⁾ bestritten.

Das Kaliumsalz $C_6H_5O \cdot SO_3K + H_2O$ bildet mattglänzende schuppige Krystallmassen, welche das Mikroskop als platte Nadeln erkennen lässt; verwittert leicht an der Luft und schmilzt erst bei 200° bis 210° . Löst man dieses Salz mit der berechneten Menge Aetzkali in Alkohol, so krystallisirt das basische Salz $C_6H_4 \cdot OK \cdot SO_3K + H_2O$ in Nadeln aus; das Natriumsalz $C_6H_5O \cdot SO_3Na + H_2O$ krystallisirt in flachen Nadeln oder auch in grossen rhombischen Tafeln; das Ammoniumsalz $C_6H_5O \cdot SO_3NH_4$ in Nadeln oder Tafeln; das Bariumsalz $(C_6H_5O \cdot SO_3)_2Ba + \frac{1}{2}H_2O$ in kleinen sehr leicht löslichen Blättchen, die unter dem Mikroskop als concentrisch gruppirte Nadeln erkannt werden; das Kupfersalz $(C_6H_5O \cdot SO_3)_2Cu + 6H_2O$ in grossen hellgrünen, sehr löslichen rhombischen Tafeln; das leicht lösliche Bleisalz $(C_6H_5O \cdot SO_3)_2Pb + 3H_2O$ in quadratischen Tafeln; das ebenfalls leicht lösliche Silbersalz $C_6H_5O \cdot SO_3Ag$ in feinen zu Warzen vereinigten Nadeln ⁷⁾.

Anisolmonosulfosäuren $C_6H_4 \cdot OCH_3 \cdot (SO_3H)$. Ortho- und Parasäure bilden sich beim Auflösen von Anisol in dem gleichen Gewicht englischer Schwefelsäure ^{3) 32)} und beim Erhitzen von Methyloxysulfobenzid mit $\frac{2}{3}$ Thln. englischer Schwefelsäure auf 180° neben Anisoldisulfosäure ³²⁾. Die reinen Verbindungen lassen sich durch Behandlung der reinen Phenolsulfosäuren mit Jodmethyl und Kali darstellen. Beide Kalisalze sind leicht löslich in Wasser und auch leicht löslich in Alkohol; das Orthosalz ist leichter löslich als das Parasalz ³⁾. Das leicht lösliche Bleisalz des Gemisches der beiden isomeren krystallisirt mit 2 Mol. H_2O ³⁾, das Calciumsalz mit $4H_2O$ ³²⁾.

Phenetolmonosulfosäuren $C_6H_4(C_2H_5O)(SO_3H)$. Ortho- und Parasäure entstehen bei der Behandlung von Phenetol mit concentrirter Schwefelsäure und lassen sich vermöge der verschiedenen Löslichkeit ihrer Barytsalze trennen. Das

mit 4 Mol. Wasser krystallisirende Bariumsalz der Parasäure ist in kaltem Wasser fast unlöslich und schwer löslich in heissem. Das leichter lösliche Orthosalz wird als amorph beschrieben⁸⁵⁾. Die reinen Verbindungen erhält man durch Digestion der reinen Phenolsulfosäuren mit Jodäthyl und Kali. Das p-phenetolsulfosaure Kalium $C_6H_4 \cdot OC_2H_5 \cdot SO_3K$ krystallisirt aus Alkohol in langen platten Nadeln, das o-phenetolsulfosaure Kalium in Blättchen. Das letztere ist in Alkohol weit leichter löslich⁸⁾.

Phenyläthylensäure-sulfosäure $C_2H_4 \cdot (OC_6H_4SO_3H)_2$ bildet sich beim Erwärmen von Phenyläthylensäure mit concentrirter Schwefelsäure auf 120° . Das Bariumsalz $C_2H_4 \cdot (OC_6H_4SO_3)_2Ba$ ist ein auch in siedendem Wasser wenig lösliches Krystallpulver; das Bleisalz $C_2H_4 \cdot (OC_6H_4SO_3)_2Pb$ krystallisirt aus heissem Wasser beim Erkalten in Blättchen⁸⁷⁾.

Phenyläther-sulfosäure $O(C_6H_4SO_3H)_2$ entsteht beim Erwärmen von Phenyläther mit dem gleichen Volum concentrirter Schwefelsäure auf 100° . Die freie Säure krystallisirt allmählich; ist sehr zerflüsslich; leicht löslich auch in Alkohol, aber unlöslich in Aether. Das Natriumsalz $C_{12}H_8S_2O_7Na_2$ krystallisirt mit einer unbekannten Menge Wasser; es löst sich leicht in Wasser, nicht in Alkohol; das krystallinische Bariumsalz $C_{12}H_8S_2O_7Ba$ löst sich in heissem Wasser nur wenig mehr als in kaltem; gar nicht in Alkohol. Das leicht lösliche Silbersalz $C_{12}H_8S_2O_7Ag_2$ erscheint in Warzen^{88) 89)}.

α -Phenoldisulfosäure $C_6H_3 \cdot OH \cdot (SO_3H)_2 - (OH : SO_3H : SO_3H = 1 : 2 : 4)$. Zur Darstellung dieser Säure erwärmt man Phenol mit 4 Thln. eines Gemisches gleicher Theile rauchender und englischer Schwefelsäure gelinde im Wasserbade, bis sich schwefelige Säure zu bilden beginnt, löst in Wasser, sättigt mit Bariumcarbonat, verdampft das Filtrat und reinigt das Barytsalz durch Umkrystallisiren unter Zusatz von Thierkohle. Die durch die erforderliche Menge Schwefelsäure aus dem Barytsalz abgeschiedene freie Säure krystallisirt im Vacuo in zu Warzen gruppirten Nadeln⁹⁾. Die α -Disulfosäure entsteht ferner bei der Einwirkung einer geringen Menge englischer Schwefelsäure auf Diazobenzolsulfat beim Erwärmen auf dem Wasserbade⁸⁷⁾ und neben Trisulfosäure beim Erhitzen von Oxy-sulfobenzid mit 3 Thln. rauchender Schwefelsäure auf 180° bis 190° im Oelbad⁸²⁾. Mit Salpetersäure liefert sie schon in der Kälte Pikrinsäure⁹⁾; mit Eisenchlorid giebt sie eine rubinrothe Färbung¹⁶⁾; von schmelzendem Aetzkali wird sie in Brenzcatechin und Brenzcatechinsulfosäure, von schmelzendem Aetznatron in diese beiden und Protocatechinsäure verwandelt²⁸⁾.

Durch Ersetzen der beiden Säurewasserstoffe durch Metalle bildet die α -Phenoldisulfosäure gut krystallisirte neutrale Salze. Die basischen, schwer löslichen Salze enthalten auch noch den Phenol-Hydroxylwasserstoff durch Metall ersetzt; saure Salze sind noch nicht dargestellt worden.

Das Kaliumsalz $C_6H_3S_2O_7K_2$ bildet farblose, leicht lösliche, monokline Prismen mit $1 H_2O$ ⁸⁾ 82), mit $\frac{1}{2} H_2O$ ²⁹⁾; das Bariumsalz $C_6H_3S_2O_7Ba + 4 H_2O$ krystallisirt in orthorhombischen Prismen, löst sich leicht in heissem Wasser und in 5 Thln. Wasser von gewöhnlicher Temperatur¹⁶⁾. Das basische Bariumsalz $(C_6H_3S_2O_7)_2Ba_3$ scheidet sich beim Vermischen einer heissen Lösung von jenem mit Barytwasser in undeutlichen Krystallen mit 3 Mol. Wasser aus. Es löst sich schwer in Wasser, leichter in einer Lösung des neutralen Salzes und fällt daraus mit 6 Mol. Wasser¹⁶⁾. Das Bleisalz $C_6H_3S_2O_7Pb$ krystallisirt in langen Prismen, ist in Wasser und Alkohol schwer löslich. Das neutrale Silbersalz $C_6H_3S_2O_7Ag_2$ bildet in Wasser leicht, in Alkohol schwer lösliche Warzen oder Blättchen^{9) 16) 27) 29)}.

β -Phenoldisulfosäure $C_6H_3 \cdot OH \cdot (SO_3H)_2 - (OH : SO_3H : SO_3H = 1 : 2 : 6)$ bildet sich bei halbstündigem Erhitzen von Phenoltrisulfosäure mit etwas Wasser und 3 Thln. Aetzkali auf 150° . Sie ist eine syrupöse Masse, die sich beim Trocknen zersetzt und die beim Schmelzen mit Aetzkali bei einer Temperatur von 240° in eine Dioxycarbonylsulfosäure übergeht. Das neutrale Kaliumsalz $C_6H_3S_2O_7K_2$ krystallisirt mit $3\frac{1}{2}$ Mol. Wasser; das Bariumsalz mit 4 Mol. Wasser; ebenso das leicht lösliche, lange Prismen bildende Bleisalz⁸⁰⁾.

Anisoldisulfosäure $C_6H_3 \cdot OCH_3 \cdot (SO_3H)_2$ wird dargestellt, indem man Anisol oder Anissäure mit rauchender Schwefelsäure bei allmählich steigender Temperatur bis auf 200° erhitzt und dann mit Wasser und Bleicarbonat behandelt⁸⁴⁾; sie bildet sich ferner beim Erhitzen von Methoxy-sulfobenzid mit Schwefelsäure³²⁾. Die freie Säure krystallisirt nicht. Das Bariumsalz $C_6H_3 \cdot OCH_3 \cdot (SO_3)_2Ba$ krystallisirt mit 1 Mol. Wasser in farblosen Krystallkörnern, die das Krystallwasser erst gegen 175° verlieren³⁴⁾; mit 4 Mol. Wasser in farblosen klinorhombischen, dem Feldspath ähnlichen Krystallen⁸²⁾.

Phenetoldisulfosäure $C_6H_5(C_2H_5O)(SO_3H)_2$ wird in folgender Weise dargestellt: Diazobenzoldisulfosaures Kali wird in einem dickwandigen Kolben mit absolutem Alkohol unter dem Ueberdruck von 400 mm Quecksilber erhitzt, der nach dem darauf folgenden Abdunsten des Alkohols bleibende Rückstand wird mit Pottasche neutralisirt, das Kalisalz durch mehrmaliges Umkrystallisiren gereinigt, durch Chlorphosphor in das Chlorid verwandelt und das letztere nach wiederholtem Umkrystallisiren aus Aether durch Wasser zersetzt. Die freie Säure bildet zerfliessliche Nadeln, das Kaliumsalz $C_6H_5(C_2H_5O)(SO_3K)_2 + H_2O$ kleine gelbe Nadeln oder Prismen; es ist leicht löslich in Wasser und wird aus der Lösung durch Alkohol als weisses Pulver gefällt. Das leicht lösliche Bariumsalz $C_6H_5(OC_2H_5)(SO_3)_2Ba$ krystallisirt bei langsamem Verdunsten mit 8 Mol. Wasser in mikroskopischen vierseitigen Säulen; bei raschem Eindampfen mit 2 Mol. Wasser als weisses weiches Krystallmehl. In Weingeist ist es unlöslich. Das schon erwähnte Chlorid $C_6H_5(OC_2H_5)(SO_3Cl)_2$ krystallisirt aus Aether in weissen sechseitigen Tafeln vom Schmelzpunkt 106° bis 108° . Das daraus durch Erwärmen mit concentrirtem Ammoniak dargestellte Amid $C_6H_5 \cdot OC_2H_5 \cdot (SO_3NH_2)_2$ krystallisirt aus heissem Wasser in Nadeln vom Schmelzpunkt $233^{0,36}$.

Phenoltrisulfosäure $C_6H_3 \cdot OH \cdot (SO_3H)_3$ — ($OH:SO_3H:SO_3H:SO_3H = 1:2:4:6$?). In starken Glasröhren werden 15 g Phosphorsäureanhydrid mit dem doppelten Gewicht Vitriolöl mittelst eines Glasstabes zu einem dünnen Brei verrührt; dann werden 6 g Phenol hinzugefügt und erst nach dem Zuschmelzen der Röhren durch Umschwenken mit der Schwefelsäure gemischt, wobei Temperaturerhöhung und Dunkelfärbung eintritt. Nach mehrstündigem Erhitzen auf 180° wird der Inhalt mit Wasser ausgekocht, die Lösung mit Kalkmilch behandelt, das gelöste Kalksalz durch Pottasche in das Kalisalz verwandelt und bis zum Auskrystallisiren des basischen Kalisalzes eingedampft. Die Mutterlauge werden mit Essigsäure eingedampft und essigsaures Kali durch Alkohol extrahirt. Das Kalisalz wird mittelst Bleiessig in das Bleisalz verwandelt und dieses durch Schwefelwasserstoff zerlegt. Nach dem Eindampfen der vom Schwefelblei abfiltrirten Flüssigkeit auf dem Wasserbad und zuletzt im Vacuum über Schwefelsäure krystallisirt die Phenoltrisulfosäure in radial angeordneten Nadeln oder in kurzen dicken Prismen. Bei längerem Stehen im Vacuum verliert sie einen Theil ihres Krystallwassers und wird dadurch oberflächlich opak. Bei 100° getrocknet hält sie noch $3\frac{1}{2}$ Mol. Wasser zurück; bei 105° beginnt sie schon sich zu zersetzen. Sie ist äusserst hygroskopisch. Kochende Salpetersäure lässt sie unverändert; Bromwasser zersetzt sie; Eisenchlorid färbt die Säure und ihre Salze intensiv blutroth³¹). Die Phenoltrisulfosäure bildet sich ferner bei ein- bis zweistündigem Erhitzen von Oxysulfobenzid mit 3 Thln. rauchender Schwefelsäure auf 180° bis 190° im Oelbad³²).

Das neutrale Kaliumsalz $C_6H_3S_3O_{10}K_3 + 4H_2O$ krystallisirt aus concentrirter wässriger Lösung in scheinbar rhombischen Tafeln; es ist schwer löslich in Alkohol. Das basische Kaliumsalz $C_6H_3S_3O_{10} \cdot K_4 + 2H_2O$ ist schwerer in Wasser löslich und krystallisirt nach dem Entfärben durch einige Tropfen Bleiacetat und Schwefelwasserstoff in farblosen, zolllangen, concentrisch gruppirten flachen Nadeln. Das leicht lösliche neutrale Natriumsalz $C_6H_3S_3O_{10} \cdot Na_3 + 3H_2O$ krystallisirt in Nadeln; das Ammonsalz in leicht löslichen Schuppen; das Bariumsalz $(C_6H_3S_3O_{10})_2Ba_3 + 4H_2O$ ³¹) + $10H_2O$ ³²) krystallisirt in weissen Schuppen, die sich nur schwierig wieder in Wasser lösen; das durch Kochen der Säure mit Cadmiumcarbonat hergestellte Cadmiumsalz $(C_6H_3S_3O_{10})_2Cd_3 + 7H_2O$ in flachen Tafelchen; das Kupfersalz in langen grünen Nadeln; das Silbersalz $C_6H_3S_3O_{10}Ag_3 + 1\frac{1}{2}H_2O$ in Nadeln. Das durch Fällern der neutralen oder basischen Kalisalzlösung mittelst Bleiessigs dargestellte basische Bleisalz $C_6H_3(SO_3)_3 \cdot O \cdot Pb_2, 2Pb(OH)_2 + 4\frac{1}{2}H_2O$ ist ein schweres Krystallpulver, fast unlöslich in Wasser³¹).

Phenoltetrasulfosäure $C_6H \cdot OH \cdot (SO_3H)_4$ scheint sich bei zwei- bis dreistündigem Erhitzen von Phenol mit 4 Thln. rauchender Schwefelsäure auf 190° bis 200° zu bilden. Das sehr schwer lösliche neutrale Kaliumsalz $C_6H \cdot OH \cdot (SO_3K)_4$ krystallisirt in kleinen stumpfen, ortho- oder klinorhombischen Pyramiden. Ausser einigen Kalibestimmungen wurden keine Analysen ausgeführt³³).

Halogenirte Phenolsulfosäuren.

α -Para-Chlorphenolsulfosäure $C_6H_3 \cdot OH \cdot Cl \cdot SO_3H$. Erwärmt man p-Chlorphenol mit der äquivalenten Menge rauchender Schwefelsäure einen Tag lang auf dem Wasserbad, übersättigt mit Bariumcarbonat, verwandelt das gelöste Bariumsalz mittelst Pottasche in das Kalisalz, dieses in das Bleisalz und zersetzt das letztere durch Schwefelwasserstoff, so erhält man beim Verdunsten die p-Chlor

phenolsulfosäure in glänzenden Tafeln mit 1 Mol. Wasser; zerfließlich, in Alkohol und Aether etwas weniger löslich, noch weniger in Schwefelkohlenstoff, gar nicht in Benzol und Chloroform. Sie schmilzt bei 75° bis 78°, zersetzt sich bei 120°, färbt sich mit Eisenchlorid blauviolett, liefert mit starker Salpetersäure das Dinitrochlorphenol vom Schmelzpunkt 81°⁴³⁾.

Das Kaliumsalz $C_6H_4ClSO_4K + 2\frac{1}{2}H_2O$ bildet, aus Wasser krystallisiert, monokline Krystalle, löslich in 2,24 Thln. kochendem und 9,25 Thln. Wasser von 20°; in Alkohol schwer löslich. Aus Weingeist krystallisiert das Kaliumsalz in quadratischen Tafeln mit 1 Mol. Wasser; aus absolutem Alkohol auch in wasserfreien Nadeln. Das Natriumsalz $C_6H_4ClSO_4Na$ krystallisiert wasserfrei, ist leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol; das Lithiumsalz $C_6H_4ClSO_4Li + H_2O$ ist leicht löslich in Wasser; das Ammoniumsalz $C_6H_4ClSO_4NH_4$ krystallisiert in langen Nadeln. Das in Nadeln krystallisirende Bariumsalz $(C_6H_4ClSO_4)_2Ba$ ist in Wasser schwer löslich. Das basische Bariumsalz $C_6H_4ClSO_4Ba + 2H_2O$ ist noch schwerer löslich; es bildet Nadeln; das neutrale Calciumsalz $(C_6H_4ClSO_4)_2Ca + 2H_2O$ bildet in Wasser leicht lösliche Nadeln; das Magnesiumsalz $(C_6H_4ClSO_4)_2Mg + 6H_2O$ sehr leicht lösliche Täfelchen oder flache Nadeln. Ein basisches Bleisalz $3(C_6H_4ClSO_4)_2Pb + 2PbO + 4H_2O$ wurde durch Fällen der Lösung des Kalisalzes mit Bleiessig in Krystallen erhalten. Das neutrale Kupfersalz $(C_6H_4ClSO_4)_2Cu + 6H_2O$ krystallisiert aus Alkohol beim Verdunsten in Nadeln; das Silberosalz $C_6H_4ClSO_4Ag$ in Nadeln; es ist leicht löslich in Wasser und leicht zersetzlich. Das durch Einwirkung von Kali und Jodäthyl auf das Kaliumsalz in Röhren bei 140° dargestellte

p-chlorphenolsulfosäure Kalium $C_6H_3Cl(O_2H)_2SO_3K$ krystallisiert aus concentrirter wässriger Lösung in Nadeln. — Bei der Darstellung der α-p-Chlorphenolsulfosäure wurde einmal ein zuerst ausfallendes, in sternförmig gruppirten Säulchen ohne Wasser krystallisirendes Kaliumsalz beobachtet, das einer isomeren β-Säure angehören soll, wegen der geringen Ausbeute aber nicht näher untersucht wurde⁴³⁾.

p-Chlorphenol-disulfosäure $C_6H_3.OH.Cl.(SO_3H)_2$ bildet sich beim Erhitzen von Trichlorphenol mit einer concentrirten Lösung von Kaliumsulfat über 170°⁴³⁾ und dieselbe Säure wahrscheinlich bei längerem Erwärmen von p-Chlorphenol mit einem Ueberschusse von Schwefelsäure auf 100°⁴³⁾. Sie liefert beim Nitriren zunächst Chlornitrophenolsulfosäure und dann p-Chlordinitrophenol vom Schmelzpunkt 80,5°⁴³⁾. Das Bariumsalz $C_6H_3ClS_2O_6Ba$ wurde in weissen krustenförmigen Aggregaten erhalten und ist in Wasser sehr schwer löslich⁴³⁾.

γ-Ortho-Chlorphenolsulfosäure $C_6H_3.OH.Cl.SO_3H$. Trägt man das bei 175,5° bis 177° siedende o-Chlorphenol allmählig in ein sorgfältig abgekühltes Gemisch von 1 Thl. rauchender Schwefelsäure und 1 bis 2 Thln. englischer Schwefelsäure ein, so erhält man ein rothbraunes oder grünes Oel, aus dem sich erst nach mehreren Stunden feste Massen absetzen. Bei Anwendung unverdünnter rauchender Schwefelsäure oder Vernachlässigung der Abkühlung erstarrt das Ganze sofort nach dem Erkalten zu einer Krystallmasse. Im ersten Falle erhält man neben der γ-Säure die δ-Säure; im zweiten Falle bildet sich von der δ-Säure kaum eine Spur. Zur Trennung der beiden Säuren wird die wässrige Lösung bis zur alkalischen Reaction mit Kalkmilch versetzt, das Filtrat nach Abscheidung von Gyps nochmals filtrirt und im Exsiccator verdunstet. Zuerst fällt dann das Calciumsalz der δ-Säure in Nadeln; aus den Mutterlaugen das viel löslichere Salz der γ-Säure in traubigen Massen. Die durch Zersetzung des Bleisalzes erhaltene Lösung der γ-Säure setzt nach dem Eindampfen auf dem Wasserbad kleine farblose Blättchen ab, bei sehr langsamem Verdunsten kleine farblose Würfel. Die Blättchen enthalten 1 Mol. Wasser, sind zerfließlich, leicht löslich auch in Alkohol und Aether; nicht oder wenig in Benzol, Ligroin oder Chloroform. Beim Erhitzen über 80° zersetzt sich die Säure; mit Eisenchlorid färbt sie sich prachtvoll roth; beim Schmelzen mit Kali liefert sie keine definirten Produkte.

Das neutrale Kaliumsalz $C_6H_4ClSO_4K + \frac{1}{2}H_2O$, krystallisiert in scheinbar triklinen Prismen; löslich in 7,1 Thln. Wasser von 9°; weniger in Alkohol. Das durch Zusatz der berechneten Menge Kali dargestellte basische Salz $C_6H_3ClSO_4K_2 + 3\frac{1}{2}H_2O$ ist sehr löslich und bildet zerfließliche Blättchen. Das Mononatriumsalz $C_6H_4ClSO_4Na + H_2O$ bildet eine gelblichweisse Masse, sehr löslich in Alkohol und Wasser; das Dinatriumsalz $C_6H_3ClSO_4Na_2 + 3H_2O$ undeutliche, in Alkohol fast unlösliche Krystalle; das Monocalciumsalz $(C_6H_4ClSO_4)_2Ca + H_2O$ in Wasser und Alkohol leicht lösliche Krystalle; das Dicalciumsalz $C_6H_3ClSO_4Ca + 3\frac{1}{2}H_2O$ Krystalle, die sich in 2,64 Thln. Wasser von 12°, in Alkohol fast gar nicht lösen; durch Kohlensäure wird es in das Monocalciumsalz verwandelt. Das Monobariumsalz $(C_6H_4ClSO_4)_2Ba + 1\frac{1}{2}H_2O$ bildet

körnige Krystallaggregate; das Monobleisalz $(C_6H_4ClSO_4)_2Pb + 4H_2O$ rhombische Krystalle, ziemlich löslich in Wasser und Alkohol; das Dibleisalz $C_6H_3ClSO_4 \cdot Pb + H_2O$ in Wasser schwer, in Alkohol nicht lösliche Blättchen oder ein weisses Pulver. Es lassen sich auch noch krystallisierte basischere Bleisalze darstellen. Das Monokupfersalz $(C_6H_4ClSO_4)_2Cu + 4H_2O$ krystallisiert in blaugrünen rhombischen Prismen; die Lösung wird auch durch heisse Natronlauge nicht gefärbt ⁽⁴¹⁾.

δ-Ortho-Chlorphenolsulfosäure, deren Gewinnung schon oben beschrieben, bildet mit Kali ein in Blättchen krystallisirendes neutrales Kaliumsalz $C_6H_4ClSO_4K$, mit Kalk ein in Nadeln krystallisirendes Dicalciumsalz $C_6H_3ClSO_4 \cdot Ca + 2H_2O$, löslich in 44,6 Thln. Wasser von 11°; unlöslich in Alkohol; bei 250° beständig ⁽⁴⁰⁾.

Dichlor-o-Phenolsulfosäure $C_6H_2(OH)Cl_2(SO_3H) - (OH:Cl:Cl:SO_3H = 1:2:4:6)$ entsteht einmal aus gewöhnlichem Dichlorphenol und Chlorsulfonsäure ⁽⁴⁴⁾; dann neben p-Chlorphenoldisulfosäure beim Erhitzen von Trichlorphenol mit Kaliumsulfat auf 170° ⁽⁴³⁾. Von concentrirter Salpetersäure wird sie in o-Nitrodichlorphenol (Schmelzpunkt 121°) verwandelt. Das Kaliumsalz ist in heissem Wasser leicht, in kaltem schwer löslich.

Dichlor-p-Phenolsulfosäure $(OH:Cl:Cl:SO_3H = 1:2:6:4)$. Werden 10 Thle. p-phenolsulfosaures Kali mit 3 Thln. Kaliumchlorat innig gemischt und in einer Porcellanschale, eventuell unter Abkühlung, mit 22 Thln. roher Salzsäure übergossen, so erfolgt Reaction und es scheidet sich nach einiger Zeit das Kaliumsalz der neuen Säure als Krystallmasse aus, die nach dem Waschen mit Alkohol und Aether aus Wasser umkrystallisiert wird ⁽⁴⁵⁾. Wendet man 40 Thle. roher Salzsäure an, so krystallisiert Chlorkalium aus und das sulfosaure Salz bleibt in Lösung ⁽⁴⁶⁾. Die freie Säure wird aus dem Kaliumsalz durch die äquivalente Menge Schwefelsäure in Freiheit gesetzt und nach dem Eindampfen mit absolutem Alkohol extrahiert. Sie krystallisiert im Vacuum über Schwefelsäure in zerfliesslichen farblosen rhombischen Tafeln. Sie bildet mit 1 und mit 2 Aeq. Metall saure und neutrale, resp. neutrale und basische, Salze ⁽⁴⁵⁾. Von Salpetersäure wird sie zunächst in Dichlor-p-nitrophenol, dann in o-Chlor-m-Dinitrophenol verwandelt ⁽⁴⁶⁾. Das schon bei der Darstellung entstehende saure Kaliumsalz $C_6H_2Cl_2SO_4K$ krystallisiert in weissen glänzenden Schuppen, ist in heissem Wasser leicht, weniger in kaltem löslich. Das durch Kochen der Säure mit Barytwasser hergestellte neutrale Bariumsalz $C_6H_2Cl_2SO_4Ba + 2H_2O$ krystallisiert in weissen Krusten ⁽⁴⁵⁾.

Trichlorphenolsulfosäure $C_6H(OH)Cl_3SO_3H$ lässt sich aus Trichlorphenol und Chlorsulfonsäure darstellen, zerfällt aber schon beim Stehen in wässriger Lösung in Trichlorphenol und Schwefelsäure ⁽⁴⁴⁾.

Monobrom-o-Phenolsulfosäure $C_6H_5(OH)BrSO_3H$. Tropft man 1 Mol. Brom zu einer wässrigen Lösung von 1 Mol. o-phenolsulfosaurem Kali und lässt krystallisiren, so fällt zunächst das Kalisalz der zweifach gebromten Sulfosäure. Die vierte und fünfte Krystallisation enthält das Kalisalz der Monobromphenolsulfosäure in conisch zugespitzten Nadeln. Es wird mittelst Bleizuckers in das Bleisalz verwandelt, dieses durch Schwefelwasserstoff zerlegt und das Filtrat eingedampft. Dann krystallisiert die freie Säure aus, kann aber zur weiteren Reinigung noch mit Aether aufgenommen und wieder aus Wasser umkrystallisiert werden. Sie ist zerfliesslich. Das Kaliumsalz $C_6H_4BrSO_4K$ krystallisiert ohne Wasser in Nadeln, ebenso das in heissem Wasser ziemlich leicht lösliche Bariumsalz $(C_6H_4BrSO_4)_2Ba$ und das in mikroskopischen Nadeln krystallisirende, leicht lösliche Kupfersalz $(C_6H_4BrSO_4)_2Cu$ ⁽⁴⁷⁾.

Monobrom-p-Phenolsulfosäure wird in derselben Weise aus p-phenolsulfosaurem Kali und Brom dargestellt. Aus den Mutterlauge der zweifach bromirten Säure fällt monobrom-p-phenolsulfosaures Kalium $C_6H_4BrSO_4K$ in schwach gelb gefärbten vierseitigen abgestutzten Prismen. Beim Schmelzen mit Kali liefern beide Isomere, wie es scheint, denselben in Aether löslichen, in Nadeln krystallisirenden, Eisenchlorid violett färbenden Körper ⁽⁴⁷⁾. Das Kaliumsalz der Monobrom-Phenolsulfosäure $C_6H_5Br(O_2C_5H_5)SO_3K$ bildet sich beim Versetzen einer Lösung von phenolsulfosaurem Kali mit der äquivalenten Menge Brom in langen Spiesen. Die freie Säure $C_6H_5Br(O_2C_5H_5)SO_3H + 4H_2O$ krystallisiert, ist aber zerfliesslich. Das Bariumsalz $[C_6H_5Br(O_2C_5H_5)SO_3]_2Ba$ stellt, auch in heissem Wasser schwer lösliche, Schuppen dar ⁽⁴⁸⁾.

o-Bromphenoldisulfosäure $C_6H_2(OH)Br(SO_3H)_2 - (OH:Br:SO_3H:SO_3H = 1:2:4:6)$. Trägt man in eine mässig concentrirte wässrige Lösung des α-phenoldisulfosauren Kalis tropfenweise und unter Umschütteln 1 Mol. Brom ein, so scheiden sich zunächst wenige Krystalle von dibrom-o-phenolsulfosaurem Kali aus, während aus dem Filtrat das Salz der Dibromdisulfosäure auskrystall-

irt. Bei Anwendung von überschüssigem Brom entsteht Tribromphenol. Die freie Säure erhält man durch Fällen des Kalisalzes mit Bleizucker, Auswaschen des Niederschlages, Zersetzen desselben mit Schwefelwasserstoff unter Erwärmung und Einengen des Filtrats auf dem Wasserbad, bis der Geruch nach Bromphenol ganz schwach aufzutreten beginnt. Die weitere Concentration erfolgt dann im Vacuum über Schwefelsäure. Die Säure erstarrt dann zu Krystallkrusten, die durch Aufnehmen in Alkohol-Aether noch weiter zu reinigen sind. Die Krystalle sind zerfließlich; auch in Alkohol leicht löslich, dagegen schwierig in Aether. Mit Eisenchlorid färbt sich die Säure und ihr Kalisalz tief rubinroth; beim Erwärmen mit Salpetersäure liefert sie Pikrinsäure ⁴⁶⁾.

Das Kaliumsalz $C_6H_3Br_2SO_4K$ krystallisirt ohne Wasser in rhombischen Tafeln, in Wasser leicht, in Alkohol schwierig löslich; das in kaltem Wasser schwer lösliche Bariumsalz $C_6H_3Br_2SO_4Ba + 2H_2O$ in undeutlichen Tafeln; das Bleisalz $C_6H_3Br_2SO_4Pb$ wasserfrei in mikroskopischen Nadeln, auch in kaltem Wasser nicht unerheblich löslich; das schwer lösliche Silbersalz $C_6H_3Br_2SO_4Ag_2$ in mikroskopischen kurzen rhombischen Säulen oder Tafeln ⁴⁹⁾.

Dibrom-o-Phenolsulfosäure $C_6H_3Br_2(OH)SO_3H$ — $(OH:Br:Br:SO_3H = 1:2:4:6)$. Das Kalisalz entsteht beim Bromiren von o-Phenolsulfosäure (s. oben!) als Hauptproduct und findet sich in den ersten Krystallisationen; es entsteht ferner beim Bromiren von Phenoldisulfosäure. Zur Darstellung der freien Säure wird die wässrige Lösung des Kalisalzes mit Bleizucker gefällt, das gut ausgewaschene Bleisalz mit Schwefelwasserstoff zerlegt und das Filtrat zuerst auf dem Wasserbad, dann im Vacuo über Schwefelsäure eingedampft; die abgeschiedenen Krystalle werden aus Aether umkrystallisirt. Die Säure krystallisirt dann in Nadeln mit Wasser; sie ist zerfließlich; wasserfrei schmilzt sie bei 118^0 bis 120^0 ; von Eisenchlorid wird sie intensiv violett gefärbt ⁴⁷⁾.

Das neutrale Kaliumsalz $C_6H_3Br_2SO_4K$ krystallisirt in Nadeln ohne Wasser; das sehr leicht lösliche basische Kaliumsalz $C_6H_3Br_2SO_4K_2$ aus Alkohol bei freiwilligem Verdunsten in langen glänzenden Blättchen; das neutrale Bariumsalz $(C_6H_3Br_2SO_4)_2Ba$ in wasserfreien, in kaltem Wasser schwer löslichen weissen Blättchen. Das basische Bariumsalz $C_6H_3Br_2SO_4Ba$ ist ein noch schwerer lösliches weisses Krystallpulver; das Cadmiumsalz $(C_6H_3Br_2SO_4)_2Cd + 1\frac{1}{2}H_2O$ bildet in Wasser leicht lösliche gelbe Blättchen; das durch Fällen des Monokaliumsalzes mit Bleizucker dargestellte Bleisalz $(C_6H_3Br_2SO_4)_2Pb$ ist ein in Wasser schwer lösliches Krystallpulver ⁴⁷⁾.

Dibrom-p-Phenolsulfosäure $(OH:Br:Br:SO_3H = 1:2:6:4)$ bildet sich als Hauptproduct beim Bromiren von p-Phenolsulfosäure ⁴⁷⁾; wahrscheinlich identisch damit ist die durch Kochen von Dibromdiazobenzolsulfosäure mit Wasser erhaltene Dibromphenolsulfosäure ¹¹⁾; die freie Säure, aus dem mittelst Bleiessigs gefällten basischen Bleisalz abgeschieden, krystallisirt aus Aether in kleinen rechteckigen Tafeln mit Wasser; sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol; färbt Eisenchlorid schwach violett.

Das neutrale Kaliumsalz $C_6H_3Br_2SO_4K$ krystallisirt in Blättchen ohne Wasser und in Nadeln mit 1 Mol. Wasser; das basische Kaliumsalz $C_6H_3Br_2SO_4K_2 + 2H_2O$ in gelblichen Blättchen; das in kaltem Wasser schwer lösliche, aus dem Kalisalz und Chlorbarium dargestellte Bariumsalz $(C_6H_3Br_2SO_4)_2Ba + 2H_2O$ in Nadeln; das leichter lösliche basische Bariumsalz $C_6H_3Br_2SO_4Ba + 4H_2O$ in Nadeln. Durch Lösen von Cadmiumcarbonat in der Säure erhält man ein Gemisch von neutralem und basischem Cadmiumsalz in Nadeln. Durch neutrales Bleiacetat wird die Säure nicht gefällt; durch Bleiessig als ein Gemisch basischer Salze ⁴⁷⁾.

Nitrophenolsulfosäuren.

p-Nitro-o-Phenolsulfosäure $C_6H_3.OH.NO_2.SO_3H + 3H_2O$. Zur Darstellung fügt man p-Nitrophenol ganz allmählich zu etwa dem vierfachen Volum rauchender Schwefelsäure unter starker Abkühlung, giesst in Wasser, fällt die überschüssige Schwefelsäure mit Chlorbarium und aus dem durch Abdampfen von dem grössten Theil der Salzsäure befreiten Filtrat das Bariumsalz der neuen Säure mittelst Ammoniaks. Nicht angegriffenes p-Nitrophenol scheidet sich aus dem Filtrat in langen Nadeln ab ⁶¹⁾. Dieselbe Säure bildet sich beim Erwärmen einer concentrirten wässrigen Lösung von o-phenolsulfosaurem Kali mit der berechneten Menge verdünnter Salpetersäure auf dem Wasserbad, Verwandeln des neutralen Kalisalzes durch Zusatz von Salzsäure in das saure Kalisalz und Ueberführen des letzteren in das Kalksalz durch Ammoniak und Chlorcalcium ⁶⁰⁾. Aus dem Bariumsalz durch die berechnete Menge Schwefelsäure abgeschieden, krystallisirt die p-Nitro-o-Phenolsulfosäure nach dem Eindampfen in feinen langen weissen

Nadeln, oder in grossen rothen Prismen oder in farblosen Tafelchen, jedes Mal mit 3 Mol. Wasser, welche bei 100° entweichen. Bei 110° zersetzt sich die Säure.

Von Salzen hat Körner⁵¹⁾ die neutralen durch doppelte Zersetzung des Calciumsalzes mit Carbonaten der betreffenden Metalle oder durch Reaction zwischen den Sulfaten der letzteren und dem Bariumsalz des Nitrosulfophenols erhalten. Die sauren wurden aus den neutralen durch Behandlung mit der berechneten Menge freier Säure dargestellt.

Das saure Kaliumsalz $C_6H_3(NO_2)(OH)SO_3K$ bildet wasserfreie, in Wasser wenig lösliche Krystalle; das neutrale Kaliumsalz $C_6H_3(NO_2)(OK)SO_3K + H_2O$, orangerothe, äusserst leicht lösliche Nadeln; das saure Natriumsalz $C_6H_4NSO_6 \cdot Na + 2H_2O$ farblose, leicht lösliche Prismen; das neutrale Natriumsalz $C_6H_3NSO_6 \cdot Na_2 + 2H_2O$ derbe orangegelbe Prismen; das saure Calciumsalz $(C_6H_4NSO_6)_2Ca + 3H_2O$ farblose trikline Prismen; das neutrale Calciumsalz $C_6H_3NSO_6 \cdot Ca + 2\frac{1}{2}H_2O$ krystallisirt in gelben Nadeln, löst sich leicht in heissem Wasser, schwer in kaltem, sehr wenig in Alkohol; es verliert erst bei 200° alles Wasser. Das saure Bariumsalz $(C_6H_4NSO_6)_2Ba + H_2O$ bildet ein gelbes glänzendes Pulver⁵¹⁾; das neutrale Bariumsalz $C_6H_3NSO_6 \cdot Ba + 2H_2O$ citronengelbe rhombische Tafelchen, sehr schwer löslich in Wasser; das saure Bleisalz $(C_6H_4NSO_6)_2Pb + 1\frac{1}{2}H_2O$ farblose atlasglänzende Nadeln, fast unlöslich in Wasser. Das neutrale Kupfersalz $C_6H_3NSO_6 \cdot Cu$ krystallisirt aus Ammoniak in kleinen dunkelgrünen, fast schwarzen Prismen⁶⁰⁾.

o-Nitro-p-Phenolsulfosäure $C_6H_3 \cdot OH \cdot NO_2 \cdot SO_3H + 3H_2O$ wird aus o-Nitrophenol und Schwefelsäure in der Weise dargestellt, dass man das erstere in rauchender Schwefelsäure löst, einige Zeit gelinde erhitzt, mit Wasser verdünnt und mit Blei- oder Bariumcarbonat versetzt, bis die Flüssigkeit tief orangegelb ist. Aus dem Filtrat stellt man die freie Säure durch Zersetzen mittelst Schwefelwasserstoffs oder Schwefelsäure dar⁵⁾. Die o-Nitro-p-Phenolsulfosäure bildet sich auch bei der Einwirkung von Chlorsulfonsäure auf o-Nitrophenol²¹⁾ 62); ferner durch Nitriren von p-Phenolsulfosäure nach folgender Methode: 1 Thl. trocknes p-phenolsulfosaures Kali wird mit 1 Thl. Salpeter innig gemengt und dann mit 1 Thl. Schwefelsäure, die vorher mit 5 Thln. Wasser verdünnt ist, übergossen. Das Gemenge wird bis zur Gasentwicklung erhitzt, wonach beim Erkalten das Kalisalz auskrystallisirt und durch Waschen mit Alkohol und Aether und Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt wird⁴⁶⁾ 4) 51). Endlich entsteht die o-Nitro-p-Phenolsulfosäure beim Kochen von Bromnitrobenzolsulfosäure mit Kalilauge⁶³⁾. Die freie Säure krystallisirt aus heissem Wasser in platten Nadeln mit 3 Mol. Wasser. Sie schmilzt wasserhaltig bei 51,5°, wasserfrei bei 122°; sie ist leicht löslich in Wasser und Alkohol, wenig in Aether.

Das saure Kaliumsalz $C_6H_3(NO_2)(OH)SO_3K$ bildet blassgelbe Nadeln⁴⁶⁾. Das leichter lösliche neutrale Kaliumsalz $C_6H_3(NO_2)(OK)SO_3K + H_2O$ orangerothe Nadeln⁴⁾ 51); der Wassergehalt wird auch zu 2⁵²⁾ und zu $\frac{1}{2}$ Mol. Wasser⁵³⁾ angegeben. Das saure und das neutrale Natriumsalz $C_6H_4NSO_6Na$ resp. $C_6H_3NSO_6Na_2$ krystallisiren mit je 3 Mol. Wasser in glänzenden rothen resp. gelben Prismen⁴⁾ 5); das neutrale Ammonsalz $C_6H_3NSO_6(NH_4)_2$ ohne Wasser in bräunlichgelben Prismen⁴⁶⁾; das saure Bariumsalz $(C_6H_4NSO_6)_2Ba$ mit 1 Mol. Wasser in wohl ausgebildeten Formen⁴⁾ 5); das schwer lösliche neutrale mit 2 Mol. Wasser in orangerothen undeutlichen Krystallen⁴⁶⁾; das saure Bleisalz $(C_6H_4NSO_6)_2Pb$ in kurzen dicken gelben Nadeln ohne Wasser⁴⁶⁾; es wird beim Eindampfen leicht basisch. Das saure Kupfersalz $(C_6H_4NSO_6)_2Cu$ ist undeutlich krystallinisch⁴⁶⁾.

Nitrophenoldisulfosäure $C_6H_2 \cdot OH \cdot NO_2 \cdot (SO_3H)_2$ entsteht, wenn Dinitrobenzoldisulfosäure durch Schwefelammonium in Amidonitrobenzoldisulfosäure verwandelt und die letztere mit salpetriger Säure behandelt wird. Sie krystallisirt in mikroskopischen Nadeln, die leicht löslich sind. Das Bariumsalz $C_6H_3(OH)(NO_2)(SO_3)_2Ba + 2H_2O$ wird aus wässriger Lösung durch Alkohol krystallinisch gefällt⁶⁴⁾.

Dinitro-p-Phenolsulfosäure $C_6H_3 \cdot OH \cdot (NO_2)_2 \cdot SO_3H + 3H_2O$ bildet sich beim Eindampfen von p-Phenolsulfosäure mit concentrirter Salpetersäure²⁴⁾; das saure Kalisalz erhält man, wenn man eine mit salpetriger Säure gesättigte und gelb gewordene Lösung von m-hydrazobenzoldisulfosaurem Kali zur Trockne verdunstet und den Rückstand aus wenig Wasser umkrystallisirt⁵⁵⁾. Post erhielt eine Dinitrophenolsulfosäure beim Nitriren von Phenoldisulfosäure; sie ist nicht näher beschrieben⁶⁾. Die Dinitro-p-Phenolsulfosäure krystallisirt aus Alkohol, in dem sie sich schwerer löst als in Wasser, in schief rhombischen grünlichen Prismen; sie löst sich auch in Aether. Ihr Krystallwasser verliert sie bei 100° und zersetzt sich bei 160°.

Das saure Kaliumsalz $C_6H_5N_2SO_3K + \frac{1}{2}H_2O$ krystallisirt in gelben vierseitigen Prismen, löst sich leicht in Wasser, wenig in starkem Alkohol. Das neutrale Kaliumsalz $C_6H_5N_2SO_3K_2 + 2H_2O$ bildet rothe rhombische Prismen, löst sich leicht in Wasser, schwer in Alkohol. Das neutrale Bariumsalz $C_6H_5N_2SO_3Ba + xH_2O$ ist ebenfalls leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol; es krystallisirt schwer. Ebenso verhält sich das neutrale Bleisalz $C_6H_5N_2SO_3Pb + xH_2O$ ⁵⁶⁾.

Zwei isomere Dinitrophenolsulfosäuren sind als gelbe Farbstoffe patentirt ⁵⁶⁾. Sie werden dargestellt, indem p- und o-phenolsulfosaures Kali oder mononitrophenolsulfosaures oder phenoldisulfosaures Kali mit verdünnter Salpetersäure gekocht oder auf andere Weise nitriert werden, bis das Dinitrosubstitutionsproduct erzeugt ist.

Trinitrophenol-m-Sulfosäure $C_6H_3OH(NO_2)_3.SO_3H$ — $(OH:SO_3H = 1:3)$. Diese Sulfosäure der Pikrinsäure entsteht beim Erhitzen von m-Phenolsulfosäure mit concentrirter Salpetersäure. Nach dem Verdunsten der Salpetersäure erstarrt der Rückstand krystallinisch. Durch Neutralisiren mit Bariumcarbonat wird das Barytsalz und aus diesem das Kalisalz dargestellt.

Das saure Kaliumsalz $C_6H_5N_2SO_{10}K + H_2O$ bildet kleine orangerothe rhombische Prismen, ziemlich leicht löslich in Wasser. Das saure Bariumsalz $(C_6H_5N_2SO_{10})_2Ba + 3H_2O$ krystallisirt in kleinen gelben bis rothgelben Prismen, oft zu Warzen vereint und ziemlich leicht löslich in Wasser. Beide Salze explodiren heftig beim Erwärmen auf dem Platinblech ⁵⁶⁾.

Halogenirte Nitrophenolsulfosäuren.

p-Chlor-o-Nitro-o-Phenolsulfosäure $C_6H_3OH.Cl.NO_2.SO_3H$ entsteht beim Nitriren von p-chlor-o-phenolsulfosaurem Kali und liefert bei weiterer Nitrirung das bei 81° schmelzende p-Chlordinitrophenol. Das Monokaliumsalz $C_6H_2Cl(OH)(NO_2)SO_3K$ krystallisirt in schwer löslichen gelben Nadeln; das Dikaliumsalz $C_6H_2Cl(NO_2)_2(OK)SO_3K$ in leicht löslichen langen rothen Nadeln ⁴¹⁾.

o-Chlor-o-Nitro-p-Phenolsulfosäure $C_6H_3OH.Cl.NO_2.SO_3H$ bildet sich beim Nitriren von dichlor-p-phenolsulfosaurem Kali und von o-Chlor-p-Phenolsulfosäure. Es liefert bei der weiteren Behandlung mit Salpetersäure o-Chlor-m-Dinitrophenol (Schmelzpunkt 111°) und bei der Chlorirung m-Dichlor-o-Nitrophenol (Schmelzpunkt 121°). Das Monokaliumsalz $C_6H_2ClNSO_3K + \frac{1}{2}H_2O$ krystallisirt in, in kaltem Wasser schwer löslichen, gelben Nadeln; das Dikaliumsalz $C_6H_2ClNSO_3K_2$ in, in Wasser leicht löslichen, kleinen orangerothen vierseitigen Krystallen ⁴¹⁾.

o-Brom-p-Nitro-o-Phenolsulfosäure $C_6H_3OH.Br.NO_2.SO_3H$ wird in der Weise dargestellt, dass man zu p-Nitro-o-Phenolsulfosäure in alkoholischer Lösung nach und nach alkoholische Bromlösung im Verhältnisse gleicher Moleküle hinzusetzt. Nach Verwandlung in die Bariumsalze enthält die erste Krystallisation die nicht angegriffene Säure, die zweite die Bromnitrosulfosäure, die dritte Dibromnitrophenol. Von den Ammoniumsalzen ist dasjenige der Bromnitrosulfosäure am schwersten, wenn auch immer noch leicht löslich. Die freie Säure wurde nicht dargestellt. Das Bariumsalz $C_6H_2Br(NO_2)_2O.SO_3Ba + 3H_2O$ krystallisirt in langen gelben Nadeln, ziemlich schwer löslich in Wasser; das Ammoniumsalz in gelben Nadeln; das Calciumsalz $C_6H_2BrNSO_3Ca + 3H_2O$ in dicken, leichter als das Bariumsalz löslichen Nadeln; ein basisches Bleisalz $C_6H_2Br(NO_2)_2O.SO_3Pb_2(OH)_2 + 2\frac{1}{2}H_2O$, aus dem Ammonsalz und Bleiacetat dargestellt, wird nach einiger Zeit blätterig krystallinisch; fast unlöslich in Wasser ^{6) 57)}.

Durch Behandlung des rohen Bromphenols mit Schwefelsäure entstehen zwei isomere Bromphenolsulfosäuren, deren Kalisalze bei der Nitrirung die Kalisalze zweier isomerer Bromnitrophenolsulfosäuren liefern, die aber nicht eingehend beschrieben sind ⁴¹⁾.

o-Jod-p-Nitro-o-Phenolsulfosäure $C_6H_3OH.J.NO_2.SO_3H$ wird ähnlich wie die analoge Bromverbindung dargestellt. Eine alkoholische Jodlösung wird allmählig zu einer alkoholischen Lösung der äquivalenten Menge p-Nitro-o-Phenolsulfosäure gefügt und nach jedem Zusatz wird mit etwas Quecksilberoxyd neutralisirt. Das Ammonsalz der neuen Säure ist bedeutend schwerer löslich, als das der unangegriffenen Säure und wird von dem letzteren auch so wenig in Lösung gehalten, dass sich ein grosser Theil davon gleich nach dem Zusatz von Ammoniak in schönen gelben Nadeln abscheidet. Die letzten Mutterlaugen der Ammonsalze enthalten Dijodnitrophenol. Die freie Säure wurde nicht dargestellt. Das Ammoniumsalz krystallisirt in harten atlasglänzenden gelben Nadeln, die mitunter zu Büscheln vereinigt sind; es ist in Wasser immerhin noch leicht löslich. Das Bariumsalz $C_6H_2J(NO_2)_2O.SO_3Ba + 3H_2O$ wird durch längeres Kochen

des Ammonsalses mit Bariumcarbonat dargestellt und bildet in Wasser mässig schwer lösliche lange gelbe Nadeln. Das Calciumsalz $C_6H_5JNSO_6 \cdot Ca + 3 H_2O$ verhält sich ebenso. Das basische Bleisalz $C_6H_5J(NO_3)O \cdot SO_3 \cdot Pb_2(OH)_2 + 2\frac{1}{2} H_2O$ ist in Wasser fast unlöslich⁶⁷⁾.

o-Jod-o-Nitro-p-Phenolsulfosäure bildet sich bei der Behandlung einer alkoholischen Lösung von o-Nitro-p-Phenolsulfosäure mit Jod und Quecksilberoxyd. Das Monokaliumsalz $C_6H_5JNSO_6 \cdot K$ krystallisirt in kleinen Nadeln; wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in heissem. Das Dikaliumsalz $C_6H_5JNSO_6 \cdot K_2$ bildet rothe Krystalle; das in Wasser wenig lösliche Bariumsalz $C_6H_5JNSO_6 \cdot Ba + 4 H_2O$ blassgelbe Nadeln⁶⁸⁾.

Amido-, Diazo- und Azophenolsulfosäuren.

p-Amido-o-Phenolsulfosäure $C_6H_5 \cdot OH \cdot NH_2 \cdot SO_3H$ — ($OH:SO_3H:NH_2 = 1:2:4$). Diese Sulfosäure scheidet sich in glänzenden weissen mikroskopischen Nadeln ab, wenn man salzsaures p-Amidophenol oder dessen Zinndoppelsalz mit rauchender Schwefelsäure erwärmt und das Product in Wasser giesst⁶⁾. Sie entsteht ferner bei der Reduction von p-Nitro-o-Phenolsulfosäure mit Zinn und Salzsäure⁶⁹⁾, beim Versetzen einer Lösung von Chinonchlorimid mit einer concentrirten Lösung von Natriumdisulfit⁶⁹⁾ und als Nebenproduct neben Azoresorubin beim Erwärmen von Nitrobenzol, Resorcin und concentrirter Schwefelsäure auf 160° bis 170°⁶⁰⁾. Die Säure ist schwer löslich in Wasser; eine bei 14° gesättigte Lösung enthält 0,057 bis 0,079 Proc. Säure; sie ist unlöslich in Alkohol und Aether⁶⁾; in warmem Alkohol löslich⁶⁰⁾; sie schmilzt nicht, zersetzt sich aber beim Erwärmen; an der Luft bräunen sich die Krystalle; ihre Lösung reducirt in der Kälte ammoniakalische Silberlösung, färbt sich mit Eisenchlorid violett und wird nicht durch Bleiacetat gefällt. Bei der trocknen Destillation der Säure entsteht ein dunkelviolett Sublimat, das mit Alkalien dieselbe königsblaue Färbung giebt, wie Liebermann's Phenolfarbstoff. Der Farbstoff würde entstanden sein durch Zerfall von 3 Mol. Amidophenolsulfosäure in 3 Mol. Schwefelsäureanhydrid, 2 Mol. Ammoniak und 1 Mol. Farbstoff. o- und m-Amidophenolsulfosäure liefern beim Erwärmen keinen Farbstoff⁶⁰⁾. Mit Säuren vereinigt sich die Amidophenolsulfosäure nicht, mit Basen liefert es Salze, die aber sehr zersetzlich sind⁶⁾. Ein basisches Bariumsalz $C_6H_5NSO_4 \cdot Ba$ erhält man als krystallinischen Niederschlag beim Versetzen einer ammoniakalischen Lösung der Säure mit Chlorbarium⁶¹⁾. Beim Bromiren in einer Eisessiglösung entsteht Bromanil. Mit Phosphorpentachlorid behandelt, liefert die Säure ein Sulfonchlorid $C_6H_5 \cdot OH \cdot NH_2 \cdot SO_2Cl$, welches von Anilin in ein wohl charakterisirtes Anilid $C_6H_5 \cdot OH \cdot NH_2 \cdot SO_2 \cdot NHC_6H_5$ verwandelt wird⁶⁾. Durch Erwärmen mit schwacher Salzsäure von Anilin befreit und aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt erscheint das Anilid in farblosen Nadeln, aus verdünnter Essigsäure umkrystallisirt in kleinen derben Krystallen vom Schmelzpunkt 98°. Es löst sich in Alkohol, Benzol und Eisessig, nicht in Aether und Petroläther. Die Benzoylverbindung der Amidophenolsulfosäure wurde nicht in reinem Zustande erhalten⁶⁾.

p-Diazo-o-Phenolsulfosäure $HO \cdot C_6H_5 \cdot SO_3H \cdot N_2 \cdot OH$. Die Säure entsteht beim Einleiten von salpetriger Säure in mit Wasser angerührte p-Amidophenol-o-sulfosäure und beim Erwärmen der letzteren mit Harnstoff und Salpetersäure. Sie krystallisirt aus Wasser in irisirenden rhombischen Täfelchen, ist schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in heissem; sie verbindet sich nicht mit Säuren. Die Verbindungen mit Basen sind unbeständig. Wasserstoff, in salzsaurer Lösung entwickelt, verwandelt die Diazosäure leicht in Ammoniak und p-Amidophenolsulfosäure⁶¹⁾.

p-Azobenzol-o-Phenolsulfosäure $C_6H_5 \cdot OH \cdot SO_3H \cdot NN \cdot C_6H_5$ — ($OH:SO_3H:N_2 = 1:2:4$) wird durch Einwirkung von salpetersaurem Diazobenzol auf eine äquivalente Menge in Alkali gelöster o-Phenolsulfosäure erhalten. Die freie Säure ist in Wasser und Alkohol leicht löslich, in Aether dagegen so gut wie unlöslich. Aus einer concentrirten kalten wässrigen Lösung wird sie auf Zusatz von starker Salzsäure in zarten rhombischen, gelbroth glänzenden Blättchen abgeschieden, die sich beim Umrühren in mikroskopische Nadelchen verwandeln. Bei langsamem Verdunsten ihrer wässrigen Lösung erscheint sie mitunter in grossen rhombischen kirschrothen Tafeln oder Säulen. Das saure Kaliumsalz $C_{12}H_9N_2SO_4 \cdot K$ bildet glänzende längliche, meist vierseitige Blättchen oder auch Nadeln. Von Zinn und Salzsäure wird die Säure in Anilin und p-Amido-o-Phenolsulfosäure gespalten⁶⁴⁾.

Azo-nitrobenzol-o(?) -Phenolsulfosäure $C_6H_5OH \cdot SO_3H \cdot NN \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ wurde aus p-Nitrodiazobenzol und Phenolsulfosäure in alkalischer Lösung dargestellt⁶⁵⁾.

Azo-Dinitrophenol-o-Phenolsulfosäure $C_6H_5(OH)(SO_3H) \cdot NN$.

$C_6H_3(NO_2)_2OH$ entsteht beim Eintragen von Dinitro-Diazophenol in eine alkalische Lösung von o-Phenolsulfosäure und bildet gelbbraune metallglänzende Nadeln, wenig löslich in Wasser. Sie wird von Zinn und Salzsäure in Dinitroamido-phenol und p-Amido-o-Phenolsulfosäure gespalten ⁶⁰).

m-Azobenzoesäure-o-Phenolsulfosäure $C_6H_3 \cdot OH \cdot SO_3H \cdot NN \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H + \frac{1}{2} H_2O$. Diese Säure bildet sich beim Eintragen von salpeter-saurer m-Diazobenzoesäure in eine alkalische Lösung von o-Phenolsulfosäure. Versetzt man nach einiger Zeit die Lösung mit Essigsäure, so scheidet sich zunächst ihr saures Kaliumsalz in hellgelben Krystallen ab. Aus der concentrirten heissen wässrigen Lösung des umkrystallisirten Salzes scheidet überschüssige Salzsäure die Sulfosäure ab, welche durch Lösen in heissem Wasser und Wiederfällen mit Salzsäure noch gereinigt werden kann. Sie bildet dann braunrothe krystallinische Körner, wogegen sie aus kalter wässriger Lösung durch Salzsäure als gelbe schleimige Masse abgeschieden wird, welche sich bei mikroskopischer Betrachtung als aus haarfeinen Nadelchen bestehend erweist. Die neue Säure ist sowohl in Wasser, als auch in Alkohol schon in der Kälte sehr leicht löslich, weniger leicht in Aether. Ihr Geschmack ist sauer und zusammenziehend. Beim Erhitzen verkohlt sie unter Entwicklung von schwefeliger Säure. Das saure Kaliumsalz $C_{13}H_9N_2O_5 \cdot SO_3K + H_2O$ krystallisirt in gelben vierseitigen Blättchen oder in Nadeln, ziemlich leicht löslich in kochendem Wasser, schwer löslich in kaltem. Das saure Bariumsalz $(C_{13}H_9N_2O_5 \cdot SO_3)_2 Ba$ fällt bei Zusatz von Chlorbarium zu einer mit Essigsäure oder Salzsäure angesäuerten Lösung des Kalisalzes in hellgelben Nadeln oder in Blättchen ohne Wasser. Das neutrale Bariumsalz $C_{13}H_9N_2SO_6Ba + H_2O$ fällt aus ammoniakalischer Lösung als dunkelgelber krystallinischer Niederschlag ⁶⁷).

o-Amido-p-Phenolsulfosäure $C_6H_3 \cdot OH \cdot NH_2 \cdot SO_3H - (OH:NH_2:SO_3H = 1:2:4)$. Die Darstellung geschieht durch Erwärmen von salzsauerm o-Amidophenol mit rauchender Schwefelsäure und durch Reduction der o-Nitro-p-Phenolsulfosäure mittelst Zinn und Salzsäure. Die neue Säure löst sich leichter als die isomere, in etwa 100 Thln. Wasser von 14°; sie krystallisirt daher nur unvollständig aus; das Filtrat wird nach Fällung der überschüssigen Schwefelsäure durch Chlorbarium im Wasserstoffstrome eingedampft. Die o-Amido-p-Phenolsulfosäure bildet grosse durchsichtige, dem Doppelspath ähnliche, durch geringe Zersetzung der Mutterlauge schön dunkelroth gefärbte Rhomboëder des monoklinen Systems. Sie zersetzt sich beim Erwärmen ohne zu schmelzen; auch beim Erwärmen mit Wasser oder Basen erleidet sie Zersetzung; mit Säuren verbindet sie sich nicht. Das durch mehrstündiges Erwärmen der Säure mit Chlorphosphor auf dem Wasserbad erzeugte Sulfonchlorid wird von Anilin in ein Anilid $C_6H_3 \cdot OH \cdot NH_2 \cdot SO_2 \cdot NHCO_6H_5$ verwandelt, welches nach dem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol in farblosen feinen, bei 205° schmelzenden Nadeln krystallisirt; leicht löslich in Alkohol, Eisessig und Benzol; nicht löslich in Aether und Petroläther. Bei mehrtägigem Erwärmen von o-Amido-p-Phenolsulfosäure mit Benzoylchlorid auf dem Wasserbad wird ein Wasserstoff der Amidgruppe durch Benzoyl ersetzt. Wird die filtrirte Lösung des spröden Reactionsproductes eingedampft und mit Natriumcarbonat neutralisirt, so scheidet sich das Natriumsalz der Benzoylamido-p-Phenolsulfosäure $C_6H_3(OH)NH(C_7H_5O)SO_3Na + \frac{1}{2} H_2O$ in rothen Krystallen aus. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren erscheint es in farblosen Nadeln, leicht löslich in Wasser und Alkohol. Es verwittert beim Liegen an der Luft und verliert sein Krystallwasser über Schwefelsäure vollständig. Das aus dem Natriumsalz und Chlorbarium dargestellte Bariumsalz $[C_6H_3(OH)NH(C_7H_5O)SO_3]_2Ba$ bildet farblose wasserfreie Flitterchen, schwer löslich in Alkohol und Wasser. Das Strontiumsalz $[C_6H_3(OH)NH(C_7H_5O)SO_3]_2Sr + \frac{1}{2} H_2O$ bildet farblose, ziemlich schwer lösliche Schüppchen; das Calciumsalz $[C_6H_3(OH)NH(C_7H_5O)SO_3]_2Ca + \frac{1}{2} H_2O$ ziemlich schwer lösliche farblose Flitterchen; das Kupfersalz leicht zersetzliche grüne Nadeln; das Silbersalz leicht schwarz werdende farblose Nadeln; das Kobaltsalz wurde als röthlich glänzender krystallinischer Niederschlag erhalten, ebenfalls leicht zersetzlich ⁶¹).

o-Diazo-p-Phenolsulfosäure $HO \cdot C_6H_3(SO_3H)N_2 \cdot OH$ bildet sich beim Einleiten von salpetriger Säure in mit Wasser angerührte o-Amido-p-Phenolsulfosäure und beim Erwärmen von o-Amido-p-Phenolsulfosäure mit Harnstoff und Salpetersäure. Gelbliche Nadeln, in Wasser weit löslicher als die isomere Diazo-o-Sulfosäure ⁶¹).

p-Amidophenol-Disulfosäure $C_6H_2 \cdot OH \cdot NH_2 \cdot (SO_3H)_2$. Das Kalisalz der Oxyazobenzoltrisulfosäure zerfällt bei der Behandlung mit Schwefelammonium unter Aufnahme von 4 At. Wasserstoff in die Kalisalze der Sulfanilsäure und der p-Amidophenoldisulfosäure. Die durch Abdampfen von Schwefelammonium

befreite und von Schwefel abfiltrirte Lösung erstarrt auf Zusatz von Essigsäure nach einiger Zeit durch Abscheidung des sauren Kalisalzes der p-Amidophenol-disulfosäure, das nach mehrmaligem Umkrystallisiren rein ist. Die freie Säure bildet feine weisse Nadeln; leicht löslich in Wasser, schwer in Weingeist, nicht in Aether. Mit Eisenchlorid giebt die Lösung eine tiefviolette Färbung. Auf Zusatz von Alkalien tritt in einer Lösung der Säure eine schön blaue Fluorescenz auf, die nach längerem Stehen wieder verschwindet.

Das saure Kaliumsalz $C_6H_2(OH)(NH_2)SO_3H \cdot SO_3K + H_2O$ stellt röthliche, schön ausgebildete Prismen dar; schwer in kaltem, leichter in heissem Wasser löslich; das saure Ammonsalz $C_6H_2(OH)(NH_2)SO_3H(NH_4) + H_2O$ grosse röthliche Prismen, löslich wie das Kalisalz; das neutrale Bleisalz $C_6H_2(OH)(NH_2)SO_3Pb + H_2O$ fällt auf Zusatz von Bleizucker zur Lösung der freien Säure als schwer löslicher, krystallinischer Niederschlag^{68) 69)}.

p-Diazophenol-disulfosaures Kali $C_6H_3(SO_3K)_2 \begin{smallmatrix} \diagup N \\ \diagdown O \end{smallmatrix} + H_2O$ bildet sich, wenn das Kalisalz der vorigen Säure, mit wenig Wasser angerührt, mit salpetriger Säure behandelt wird, und wird aus der entstandenen Lösung durch Weingeist gefällt, und zwar in kleinen schwefelgelben Nadeln. Dabei bleibt die Hälfte an freier Diazosäure in Lösung und kann in das Kali- oder Bleisalz umgewandelt werden. Das Kalisalz verpufft nur schwach beim Erhitzen, zersetzt sich beim Kochen mit absolutem Alkohol unter dem Ueberdruck einer 500 mm hohen Quecksilbersäule äusserst langsam, viel rascher beim Kochen mit Wasser und noch leichter mit Bromwasserstoffsäure. In letzterem Falle entsteht eine wenig beständige Bromphenoldisulfosäure, deren Salze beim Eindampfen ihrer Lösung unter Abspaltung schwefelsaurer Salze sich zersetzen. Beim Kochen des Kaliumsalzes der Diazosäure mit Wasser färbt sich die Lösung dunkler und liefert beim Eindampfen nach Aufhören der Stickgasentwicklung das Kaliumsalz einer Hydrochinondisulfosäure $C_6H_2(OH)_2(SO_3K)_2 + H_2O$ in gelbrothen glänzenden Krusten. Die Lösung dieses Salzes wird von Eisenchlorid violett gefärbt, reducirt sogleich Silberlösung und giebt mit Bariumchlorid und mit Bleiessig in Essigsäure leicht lösliche Niederschläge. Die aus dem Bleisalz durch Schwefelwasserstoff abgeschiedene Säure krystallisirt nicht. Diese Hydrochinondisulfosäure ist verschieden von den früher^{70) 71)} dargestellten zwei Isomeren^{68) 69)}.

Sulfosäuren des Oxyazobenzols.

Azooxybenzol $(C_6H_5N)_2O$ geht, wie auch oben erwähnt, bei der Behandlung mit Schwefelsäure in das isomere Oxyazobenzol $C_6H_4(OH)N_2 \cdot C_6H_5$ über. Die Monosulfosäure des letzteren entsteht am reichlichsten, wenn 1 Thl. Azooxybenzol mit 5 Thln. rauchender Schwefelsäure auf 100° bis 110° erwärmt wird, bis eine Probe sich klar in Wasser löst. Die übrigen Säuren entstehen vorwiegend beim Erhitzen von 1 Thl. Azooxybenzol mit 10 Thln. rauchender Schwefelsäure auf 150° während 2 bis 3 Stunden. Dabei tritt mehr Disulfo- oder Tetrasulfosäure auf, je nachdem man kürzere oder längere Zeit erhitzt, jedoch immer nur sehr wenig von diesen im Vergleich mit der Trisulfosäure. Zur Trennung der Säuren verdünnt man die Masse nach dem Erkalten mit Wasser und lässt 24 Stunden stehen, wobei sich häufig Krystalle von Monosulfosäure abscheiden. Das Filtrat wird mit Kalkmilch neutralisirt, der Gyps entfernt und mit kohlensaurem Kali der Kalk ausgefällt. Von den Kalisalzen krystallisirt zuerst das der Disulfosäure, dann das der Tetrasulfosäure aus, während das in der Mutterlauge bleibende trisulfosaure Kali von kohlensaurem Kali durch Neutralisiren mit Essigsäure und Fällern mit Weingeist getrennt wird. Die Salze werden durch weiteres Umkrystallisiren gereinigt^{68) 69)}.

Oxyazobenzol-Monosulfosäure $C_6H_4(OH) \cdot N_2 \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H$ krystallisirt in röthlichen Blättchen, sehr leicht löslich in Wasser, weniger leicht in verdünnten Säuren und Weingeist; das Kaliumsalz $C_{12}H_8(OH)N_2SO_3K + H_2O$ in gelbrothen glänzenden Blättchen. 100 Thle. Wasser lösen bei 15° 0,85 g Salz. Das Bariumsalz $[C_{12}H_8(OH)N_2SO_3]_2Ba$ krystallisirt beim Erkalten einer heissen wässrigen Lösung in wasserfreien röthlichgelben Blättchen; ebenso das lichtbeständige Silbersalz. Das Chlorür $C_{12}H_8(OH)N_2SO_3Cl$ krystallisirt aus Aether oder Benzol in schönen rothgelben glänzenden Blättchen vom Schmelzpunkt 122°; das Amid $C_{12}H_8(OH)N_2SO_2NH_2$ aus heissem Weingeist in fleischfarbigen Blättchen vom Schmelzpunkt 212°. Brom wirkt auf die Lösung des Kalisalzes beim Kochen nicht ein. Bei der Reduction mit Zinnchlorür tritt kein Anilin auf; die Hydroxyl- und Sulfogruppe sind also nicht in demselben Benzolkern. Zwei Isomere dieser Säure sind aus Diazobenzolsulfosäuren und Phenol in alkalischer Lösung dargestellt worden⁶⁴⁾. (Vergl. unter „Diazoverbindungen des Phenols“.)

Oxyazobenzol-Disulfosäure $C_{12}H_7(OH)N_2(SO_3H)_2$ bildet in Wasser sehr leicht, in verdünnten Säuren schwerer lösliche gelbrothe Nadeln; das Kaliumsalz $C_{12}H_7(OH)N_2(SO_3K)_2 + 2H_2O$ in kaltem Wasser ziemlich schwer lösliche, wohl ausgebildete dunkelrothe Nadeln; das Bariumsalz $C_{12}H_7(OH)N_2(SO_3)_2Ba + H_2O$ einen rothgelben krystallinischen Niederschlag; das Silbersalz $C_{12}H_7(OH)N_2(SO_3Ag)_2$ ohne Wasser einen dunkelrothen krystallinischen Niederschlag. Brom wirkt auch bei Siedehitze nicht auf das Kalisalz. Zinnchlorür bewirkt Entfärbung.

Oxyazobenzol-Trisulfosäure $C_6H_3(SO_3H)_3(OH).NN.C_6H_4(SO_3H)$. Kleine flache rubinrothe, grünlich schillernde Nadeln, zerfliesslich, weniger leicht aber in verdünnten Säuren und in Weingeist löslich. Das basische Kaliumsalz $C_{12}H_5(OK)N_2(SO_3K)_3 + 3H_2O$ krystallisirt in goldgelben, aus mikroskopischen Nadeln bestehenden Warzen, sehr leicht löslich in Wasser; das neutrale Bariumsalz $[C_{12}H_5(OH)N_2(SO_3)_3]_2Ba_2 + 7H_2O$ ist dunkelgelb, krystallinisch. Ein Bleisalz $C_{12}H_5(O.SO_3)_2Pb(SO_3)_2Pb.N_2 + 1\frac{1}{2}H_2O$ wird aus der Lösung des basischen Kalisalzes durch Bleizucker als gelbrother krystallinischer Niederschlag gefällt. Das dunkelrothe Silbersalz zersetzt sich sofort beim Erwärmen unter Abscheidung eines Silberspiegels. Das Chlorür krystallisirt aus Aether oder Benzol als ziegelrothes Pulver vom Schmelzpunkt 217^0 bis 220^0 . Das Amid bildet gelbe, auch in heissem Weingeist schwer lösliche Blättchen, die erst über 260^0 schmelzen. Brom scheidet aus der Lösung des Kalisalzes nach einiger Zeit Tribromphenol ab. Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium reduciren zu Sulfanilsäure und p-Amidophenoldisulfosäure^{68) 69)}.

Oxyazobenzol-Tetrasulfosäure $C_{12}H_5(OH)N_2(SO_3H)_4$ konnte nicht krystallisirt erhalten werden. Das basische Kaliumsalz $C_{12}H_5(OK)N_2(SO_3K)_4 + 7\frac{1}{2}H_2O$ bildet lange goldgelbe, kugelig vereinigte, in heissem Wasser leicht, weniger in kaltem lösliche Nadeln; das neutrale Bariumsalz $C_{12}H_5(OH)N_2(SO_3)_4Ba_2 + 7H_2O$ krystallisirt aus heissem Wasser in Warzen. Die Lösung des Kalisalzes reducirt sogleich Silberlösung, wird von Zinnchlorür entfärbt und liefert bei der Behandlung mit Brom Tribromphenol^{68) 69)}.

p-Azophenolsulfosäure $C_6H_4(OH).NN.C_6H_3(OH)SO_3H$. Zur Darstellung dieser Säure wird p-Azophenol mit dem doppelten Gewichte rauchender Schwefelsäure auf dem Wasserbade erhitzt, bis sich eine Probe in Wasser klar löst. Nach Zusatz von wenig Wasser zu dem Reactionsproduct scheidet sich eine krystallinische Masse aus, welche einen grüngoldenen metallischen Glanz besitzt. Sie lässt sich aus Wasser umkrystallisiren. Das Bariumsalz $(C_{12}H_9N_2SO_5)_2Ba$ krystallisirt auf Zusatz von Bariumchlorid zur wässrigen Lösung der Säure in braunrothen Krusten. Durch Eintragen in warme Salpetersäure wird die p-Azophenolsulfosäure in gewöhnliches (α-) Dinitrophenol verwandelt⁷²⁾.

II. Substitutionsproducte des Phenols mit organischen Radicalem; Diphenole und homologue Phenole.

Von den zahlreichen, in diese Rubrik gehörigen Verbindungen wird an dieser Stelle nur der kleinere Theil abgehandelt, den meisten sind eigene Artikel im Handwörterbuch gewidmet. Eine Uebersicht aller vom Phenol derivirenden Körper findet sich am Anfang des Artikels Phenol. In besonderen Artikeln sind behandelt worden oder sollen noch behandelt werden z. B. Aurin, Corallin, Rosolsäure, Phenolphthalein; ferner die Kresole, Xylenole, Thymol und Salicylsäure. Der aus Nitrosophenol dargestellte Farbstoff und die aus p-Amidophenol hergestellten Indophenole sind bereits oben unter Nitrosophenol und p-Amidophenol beschrieben worden. Ebenso sind unter Azo- und Diazoverbindungen des Phenols auch diejenigen besprochen worden, in welchen eine Substitution des Wasserstoffs im Benzolkern durch ein organisches Radical erfolgt ist.

Homologe Phenole.

Methylphenol s. Kresole (Bd. III, S. 1148).

Dimethylphenol s. Xylenole.

Trimethylphenol s. Mesitol (Bd. IV, S. 325) und Pseudocumenol.

Tetramethylphenol $C_{10}H_{14}O = HO.C_6H(CH_3)_4$ entsteht bei der Einwirkung der salpetrigen Säure auf vierfach methyliertes Amidobenzol, welches seinerseits bei der Einwirkung des Methylalkohols auf die salzsauren Xylidine bei hoher Temperatur

gewonnen wird⁶⁵⁾. Leitet man durch eine Lösung von 15 Gewthln. vierfach methylylirten Amidobenzols in einer Mischung von 500 Thln. Wasser und 10 Thln. Schwefelsäure nach Hinzufügen von 8 Thln. Kaliumnitrit einen Strom von Wasserdampf, so geht das Phenol alsbald als farblose Flüssigkeit über, die schnell zu weissen Krystallen erstarrt. In diesem Zustande, wie nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol schmelzen die Krystalle bei 80° bis 81°. Brauneisen und Schwefelsäure oxydiren das Phenol zu einem noch nicht näher untersuchten Chinon.

Pentamethylphenol $C_{11}H_{16}O = HO \cdot C_6(CH_3)_5$. Zur Darstellung dieses Phenols wurde das schwefelsaure Salz des fünflich-methylylirten Amidobenzols (3 Thle.) mit einer Lösung von 1 Thl. Kaliumnitrit übergossen und alsdann in einer Kältemischung bis zur Lösung mit verdünnter Schwefelsäure versetzt. Bald schied sich unter Gasentwicklung ein weisses Pulver aus, welches durch Destillation mit Wasserdampf und Umkrystallisiren aus Alkohol in Form weisser Nadeln erhalten wurde, die

Substitutionsproducte des Phenols etc.: ¹⁾ Grucarevic u. Merz, Ber. 6, S. 1245. — ²⁾ Döbner, Ann. Chem. 210, S. 246; Ber. 9, S. 1918; 10, S. 1969; 11, S. 2268. — ³⁾ Caro u. Gräbe, Ber. 11, S. 1348. — ⁴⁾ Michael, Ebend. 14, S. 656. — ⁵⁾ Städel u. Gail, Ann. Chem. 194, S. 334; Ber. 11, S. 746. — ⁶⁾ Liebermann, Ber. 6, S. 951; 11, S. 1435. — ⁷⁾ Bayer u. Burkhardt, Ann. Chem. 202, S. 126; Ber. 11, S. 1299. — ⁸⁾ Städel u. Sauer, Ber. 11, S. 1748. — ⁹⁾ Böslcr, Ebend. 14, S. 328. — ¹⁰⁾ Städel u. Beck, Ann. Chem. 194, S. 329. — ¹¹⁾ Städel u. Prätorius, Ebend. 194, S. 358. — ¹²⁾ Städel u. Sauer, Ber. 13, S. 836. — ¹³⁾ Reichl, Ebend. 9, S. 1429. — ¹⁴⁾ Nencki u. Sieber, J. pr. Chem. [2] 23, S. 546; Ber. 14, S. 1566. — ¹⁵⁾ Rasinski, Ebend. [2] 26, S. 54; Ber. 15, S. 2907. — ¹⁶⁾ Bayer, Ber. 5, S. 25, 280, 1094. — ¹⁷⁾ Liebermann u. Schwarzer, Ebend. 9, S. 801. — ¹⁸⁾ Tiemann u. Reimer, Ebend. 9, S. 824. — ¹⁹⁾ Guareschi, Ebend. 5, S. 1055. — ²⁰⁾ Liebermann, Ebend. 11, S. 1436. — ²¹⁾ Trzcinski, Ebend. 16, S. 2835. — ²²⁾ Zulkowski, Wien. Monatshefte 5, S. 108; Ber. 17, Ref. S. 209. — ²³⁾ Döbner, Ber. 12, S. 1462. — ²⁴⁾ O. Fischer, Ebend. 15, S. 676. — ²⁵⁾ Phipson, Ebend. 6, S. 823; Compt. rend. 76, p. 1419. — ²⁶⁾ Barth u. Schreder, Ber. 11, S. 1332. — ²⁷⁾ Barth, Ann. Chem. 156, S. 93. — ²⁸⁾ Griess, JB. 1866, S. 461. — ²⁹⁾ Schmidt u. Schultz, Ann. Chem. 207, S. 320. — ³⁰⁾ Engelhardt u. Latschinow, Zeitschr. Chem. 1871, S. 261. — ³¹⁾ Döbner, Ber. 9, S. 129, 272. — ³²⁾ Magatti, Ebend. 13, S. 224. — ³³⁾ Lautemann, Ann. Chem. 120, S. 309. — ³⁴⁾ Kekulé, Ebend. 131, S. 221. — ³⁵⁾ Kämmerer u. Benzingcr, Ber. 11, S. 557. — ³⁶⁾ Lincke, J. pr. Chem. [2] 8, S. 44. — ³⁷⁾ Herzog, Ber. 13, S. 2234. — ³⁸⁾ Schultz, Schmidt u. Strasser, Ann. Chem. 207, S. 348. — ³⁹⁾ Goldstein, Beilstein's Handb. S. 1354; J. russ. chem. Ges. 6, S. 193. — ⁴⁰⁾ Möhlau, J. pr. Chem. [2] 19, S. 383. — ⁴¹⁾ Lesimple, Ann. Chem. 138, S. 376. — ⁴²⁾ Hoffmeister, Ebend. 159, S. 211. — ⁴³⁾ Behr u. Dörp, Ber. 7, S. 398. — ⁴⁴⁾ Gräbe, Ebend. 7, S. 49, 396; Ann. Chem. 174, S. 177. — ⁴⁵⁾ Goldschmidt u. Schmidt, Ber. 14, S. 682; Monatsh. Chem. 2, S. 1. — ⁴⁶⁾ ter Meer, Ber. 7, S. 1200. — ⁴⁷⁾ Städel u. Beck, Ann. Chem. 194, S. 318. — ⁴⁸⁾ Merz u. Weith, Ber. 14, S. 187. — ⁴⁹⁾ Richter, Ebend. 14, S. 994; 16, S. 3069; J. pr. Chem. [2] 23, S. 349; 28, S. 273. — ⁵⁰⁾ Kade, Ber. 7, S. 239. — ⁵¹⁾ Fabinyi, Ebend. 11, S. 283. — ⁵²⁾ O. Fischer, Ann. Chem. 206, S. 153. — ⁵³⁾ Krafft, Ber. 7, S. 1165. — ⁵⁴⁾ Haitinger, Monatsh. Chem. 4, S. 165; Ber. 16, S. 1229. — ⁵⁵⁾ Latschinow, J. russ. chem. Ges. 5, S. 52; Beilstein's Handb. S. 1312. — ⁵⁶⁾ Hübner, Ann. Chem. 209, S. 348. — ⁵⁷⁾ Paterno u. Fileti, Ber. 5, S. 288; 6, S. 1208; 9, S. 81; JB. 1875, S. 438. — ⁵⁸⁾ Liebmann, Ber. 14, S. 1842; 15, S. 150. — ⁵⁹⁾ Perkin u. Hodgkinson, Ebend. 14, S. 261; Chem. Soc. J. 1880, p. 721. — ⁶⁰⁾ Rennie, Ber. 15, S. 363, 1581; Chem. Soc. J. 1882, p. 33, 220. — ⁶¹⁾ Mazzara, Ber. 12, S. 2367. — ⁶²⁾ Böttinger, Ebend. 16, S. 2071. — ⁶³⁾ Weber u. Söllscher, Ebend. 16, S. 882. — ⁶⁴⁾ Beilstein u. Kuhlberg, Ann. Chem. 156, S. 211. — ⁶⁵⁾ Fittig u. Kiesow, Ebend. 156, S. 251. — ⁶⁶⁾ Chrustschoff, Ber. 7, S. 1165. — ⁶⁷⁾ Suida u. Plohn, Ebend. 13, S. 1871; Wien. Acad. Ber. 1880, S. 245. — ⁶⁸⁾ Ciamician, Ber. 12, S. 1658. — ⁶⁹⁾ Auer, Ebend. 17, S. 669. — ⁷⁰⁾ Hlasiwetz, Ann. Chem. 102, S. 165. — ⁷¹⁾ Sigl, Ebend. 170, S. 351. — ⁷²⁾ Mazzara, Ber. 13, S. 1871. — ⁷³⁾ Spica, Ebend. 12, S. 295. — ⁷⁴⁾ Jacobsen, Ebend. 11, S. 1058. — ⁷⁵⁾ Spica, Ebend. 12, S. 2367. — ⁷⁶⁾ Paterno u. Spica, Ebend. 10, S. 83. — ⁷⁷⁾ Tönnies, Ebend. 11, S. 1511. — ⁷⁸⁾ Studer, Ebend. 14, S. 1472. — ⁷⁹⁾ Liebmann, Ebend. 14, S. 1842; 15, S. 150, 1990. — ⁸⁰⁾ Mazzara, Ebend. 16, S. 242. — ⁸¹⁾ Calm, Ebend. 15, S. 1642. — ⁸²⁾ Hertkorn, Ebend. 18, S. 1679. — ⁸³⁾ Kreysler, Ebend. 18, S. 1700. — ⁸⁴⁾ Erresca, Ebend. 18, Ref. S. 150. — ⁸⁵⁾ A. W. Hofmann, Ebend. 17, S. 1916. — ⁸⁶⁾ A. W. Hofmann, Ebend. 18, S. 1826. — ⁸⁷⁾ Schmitt u. Nasse, Ann. Chem. 133, S. 211. — ⁸⁸⁾ Barth, Ebend. 152, S. 101. — ⁸⁹⁾ Zeitschr. anal. Chem. 1882, S. 100, 557. — ⁹⁰⁾ Lunge, JB. 1882, S. 1256. — ⁹¹⁾ Zeitschr. anal. Chem. 1885, S. 222.

bei 125° schmelzen und bei 267° siedend. Die Ausbeute beträgt etwa 70 Proc. der theoretischen. In kalter Natronlauge ist dieses Phenol so gut wie unlöslich; beim Erwärmen erfolgt Lösung, aus welcher es sich dann erst nach Zusatz von Säuren wieder abscheidet. Der durch Digestion des Phenols mit methylalkoholischer Lösung von Jodmethyl und Kalihydrat dargestellte Methyläther $C_{11}H_{15}.OCH_3$ krystallisirt aus Alkohol in langen Nadeln, die bei 63° bis 64° schmelzen⁶⁶⁾.

Aethylphenole: 1) α - oder p-Aethylphenol $C_8H_{10}O = HO.C_6H_4.C_2H_5$. Das bei gewöhnlicher Temperatur starre α -Aethylphenol wird dargestellt, indem äthylbenzolsulfosaures Kali mit dem dreifachen Gewicht Kalihydrat in einem kleinen, nur zu $\frac{1}{3}$ mit der Mischung angefüllten Kolben 2 bis 3 Stunden im Luftbad auf 270° bis 280° erhitzt wird⁶⁴⁾. Die wässrige Lösung der Schmelze wird nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure der Destillation unterworfen und das mit Wasser übergehende, specifisch schwere Oel nach dem Trocknen mit Chlorecalcium fractionirt. Aus dem zwischen 208° und 211° übergehenden Antheil scheiden sich nach dem Erkalten Krystalle aus, entweder dicke Prismen oder ein Haufwerk von Nadeln, die durch Pressen zwischen Fliesspapier rein gewonnen werden. Der unterhalb 208° übergehende Antheil liefert bei erneuter Destillation wieder eine geringe Menge oberhalb 208° siedenden Phenols, welches in der Kälte erstarrt⁶⁵⁾. Die niedriger siedenden Antheile enthalten neben Resten von α -Aethylphenol das β -Aethylphenol⁶⁴⁾. Das α -Aethylphenol schmilzt bei 46° und siedet bei 214° bis 215°⁶⁴⁾; schmilzt bei 47° bis 48° und siedet bei 211°⁶⁵⁾. In Wasser ist es nicht unbedeutend löslich; in Alkohol und Aether fast in jedem Verhältniss. Die wässrige Lösung giebt mit Eisenchlorid eine schmutzig graublaue Färbung. Beim Zusammenbringen mit Wasser wird das Phenol sofort flüssig, wahrscheinlich unter Bildung eines Hydrats, daher das Phenol auch durch Chlorecalcium nur schwierig zu trocknen ist. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich unter Bildung einer Sulfosäure, deren Bariumsalz $(C_8H_9SO_4)_2Ba$ in grossen, treppenförmig neben einander gelagerten Prismen ohne Wasser krystallisirt. In concentrirter Salpetersäure löst sich das α -Aethylphenol unter Zischen auf. Dabei entsteht aber kein Nitroproduct, sondern im Wesentlichen Kohlensäure und Oxalsäure⁶⁶⁾. Beim Erhitzen mit Phosphorsäureanhydrid zerfällt es in Phenol und Aethylen⁶⁶⁾. Bei der Behandlung mit Kohlensäure und Natrium liefert das α -Aethylphenol eine bei 118° bis 120° schmelzende Säure, deren wässrige Lösung sich mit Eisenchlorid violett färbt⁶⁴⁾. Wenn man das α -Aethylphenol mit überschüssigem Brom in der Kälte zusammenbringt, das Gemenge einen Tag stehen lässt und dann das überschüssige Brom sich verflüchtigen lässt oder durch einen Luftstrom wegbläst, so bleibt eine halbfeste Masse zurück, welche, in wenig Alkohol gelöst, beim Erkalten und freiwilligen Verdunsten sehr schöne farblose Krystalle von Tetrabromäthylphenol liefert, während Tribromäthylphenol in den Mutterlaugen bleibt⁶⁵⁾. Das Tetrabromäthylphenol $C_8H_6Br_4O$ krystallisirt aus Alkohol, von welchem es bei gewöhnlicher Temperatur ungefähr 5 Thle. zur Lösung braucht, in durchsichtigen vierseitigen Prismen vom Schmelzpunkt 105° bis 106°; unlöslich in Wasser, löslich in Alkalien und kohlensauren Alkalien. Das Natriumsalz ist in Wasser leicht löslich; das Ammoniumsalz krystallisirt in langen farblosen Nadeln, die in kaltem Wasser sehr schwer, in heissem leichter löslich sind. Das Calciumsalz $(C_8H_6Br_4O)_2Ca$ krystallisirt in dünnen, büschelig vereinigten, in kaltem Wasser schwer löslichen Nadeln. Dasselbe Kalksalz lässt sich noch aus den alkoholischen Mutterlaugen des gebromten Phenols gewinnen. Aus den letzten Mutterlaugen der Kalksalze scheidet Salzsäure Tribrom-Aethylphenol $C_8H_7Br_3O$ ab, welches durch Destillation mit Wasser und Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt wird. Es krystallisirt aus der sehr concentrirten Lösung in glänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt 53,5° bis 55°⁶⁵⁾.

Amidoäthylphenol oder p-Oxyphenyläthylamin, $HO.C_6H_4.C_2H_4NH_2$, entsteht bei der trocknen Destillation des Tyrosins durch Abspaltung von Kohlensäure. Zur Darstellung erhitzt man Tyrosin in Mengen von etwa einem Decigramm in dünnwandigen Probirröhrchen im Oelbad bei 270° oder mit äusserster Vorsicht über der Gasflamme, bis sich in dem kälteren Theile der Röhrchen ein gelblichweisses, krystallinisches Sublimat abgesetzt hat. Dann sprengt man den unteren, einen braunen Rückstand enthaltenden Theil der Röhrchen ab, löst das Sublimat in kochendem Wasser und dampft nach Zusatz von Salzsäure bis zur Krystallisation ein. Beim längeren Erhitzen der wässrigen Lösung der freien Base tritt Verflüchtigung und Zersetzung ein. Das salzsaure Salz $C_8H_{11}ON$. HCl krystallisirt in langen Nadeln, leicht löslich in kaltem Wasser und Alkohol. Mit Platinchlorid vereinigt es sich zu einem schön krystallisirenden, schwach gelblichen Doppelsalz. Durch Uebergiessen mit Schwefelsäure lässt es sich leicht

in das schwerer lösliche, in langen weissen Nadeln krystallisierende Sulfat $(C_6H_5ON)_2SO_4H_2$, und das letztere wieder durch Bariumnitrat resp. Bariumacetat in die ebenfalls schön krystallisierenden salpeter- resp. essigsauren Salze überführen. Aus den Salzen die freie Base wieder darzustellen, hat Schwierigkeiten, welche wohl auf der leichten Zersetzbarkeit der letzteren beruhen⁶⁷⁾. Schmilzt man die Base mit Kalihydrat, bis der Geruch nach Ammoniak auftritt und die Masse zu schäumen anfängt, so enthält die Schmelze p-Oxybenzoesäure⁶⁸⁾.

2) β -Aethylphenol oder Ortho-Aethylphenol ist in der von den Krystallen des starren Aethylphenols abgepressten Flüssigkeit enthalten; es siedet in diesem unreinen Zustande bei 212° und liefert bei der Behandlung mit Kohlensäure und Natrium eine Carbonsäure, die ähnliche Eigenschaften besitzt wie die oben erwähnte Isomere, die aber bei niedrigerer Temperatur schmilzt⁶⁴⁾. Für identisch mit β -Aethylphenol und gleichzeitig für Orthoäthylphenol wird das Phenol gehalten⁶⁷⁾, welches bei der Behandlung des durch Reduction von rohem Nitroäthylbenzol erhaltenen Basengemisches mit Kaliumnitrit entsteht. Das daneben entstehende Nitroäthylphenol, ein bei ca. 215° siedendes Oel, stammt offenbar aus vorhandenem Dinitroäthylbenzol. Das Ortho-äthylphenol, welches aus Nitroäthylbenzol dargestellt ist, liefert beim Schmelzen mit Kali Salicylsäure. Ebenso verhält sich das Aethylphenol, welches bei der Destillation von Ammoniakgummiharz mit Zinkstaub im Wasserstoffstrom entsteht⁶⁵⁾. Es wird daher für identisch mit dem erstgenannten gehalten, obschon es erst bei etwa 220° sieden soll, während der Siedepunkt des aus Nitroäthylbenzol hergestellten bei 210,8° liegt⁶⁷⁾. Das letztere wird von Eisenchlorid schmutzig grünblau gefärbt; es verbindet sich mit Baryt zu einem in Blättchen krystallisierenden Bariumsalz $(C_6H_5O)_2Ba + 2H_2O$; es löst sich in concentrirter Schwefelsäure unter Bildung einer in zerfliesslichen Nadeln krystallisierenden Sulfosäure. Brom ersetzt 2 At. Wasserstoff, und zwar eins im Benzolkern und eins in der Seitenkette. Das ölige Bromderivat liefert bei der Destillation unter Abgabe von Bromwasserstoff ein bei 265° siedendes Bromoxystyrol $C_6H_3Br.OH.C_2H_5$. Lässt man das o-Aethylphenol tropfenweise in gekühlte rauchende Salpetersäure fallen, so bildet sich ein Dinitroäthylphenol $C_6H_7(NO_2)_2OH$, dessen Bariumsalz $[C_6H_7(NO_2)_2O]_2Ba$ aus Alkohol in Blättchen krystallisiert. Das Dinitroäthylphenol wie seine Salze explodiren durch Stoss oder Schlag⁶⁷⁾.

Ein Aethylphenol bildet sich auch, wenn äquivalente Mengen Phenol und absoluter Alkohol mit ungefähr dem zweifachen Gewicht Chlorzink bei allmählig steigender, 181° nicht überschreitender Temperatur am Rückflusskühler erhitzt werden. Dieses Aethylphenol ist der Darsteller⁶⁹⁾ geneigt, für die Orthoverbindung zu halten; doch ist man vielleicht nach Analogie des in dem gleichen Process entstehenden p-Benzylphenols eher berechtigt, es für die Paraverbindung zu erklären, welcher Annahme freilich wieder die Bildung eines Phtaleins widerspricht. Die Zweifel rühren daher, dass es noch nicht gelungen ist, es vollkommen rein herzustellen. Nach Errera⁶⁴⁾ entstehen bei der angegebenen Reaction verschiedene Isomere, vorwiegend aber p-Aethylphenol. Es wird aus der wässerigen Lösung der Schmelze durch Aether extrahirt, aus dem nach Verdunsten des Aethers bleibenden Rückstand in Kalilauge aufgenommen und nach dem Wiederfällen mit Säure der Destillation unterworfen. Zwischen 191° und 215° geht fast das ganze Product über. Dasselbe ist eine ölige farblose Flüssigkeit, die nicht erstarrt; das specif. Gewicht ist 1,049 bei 14°; in Wasser ist es schwer löslich; die wässrige Lösung wird von Eisenchlorid schmutzig grünlich gefärbt. Das durch Erhitzen dieses Aethylphenols mit der äquivalenten Menge Phtalsäure und überschüssigem Chlorzink auf 115° bis 120° hergestellte Aethylphenol-Phtalein $C_{22}H_{18}O_4 + H_2O$ ist, soweit es in fixem Alkali und in verdünntem Ammoniak löslich ist, ein schwach röthlich gefärbtes krystallinisches Pulver mit 1 Mol. Krystallwasser, das bei 110° entweichen ist. Es löst sich leicht in Aether und Alkohol. Bei 139° verkohlt es schon; in Alkalien löst es sich mit violetter Farbe; aus der Ammoniakverbindung entweicht das Ammoniak beim freiwilligen Verdunsten der Lösung an der Luft. Neben Aethylphenol entsteht beim Erhitzen von Phenol mit Alkohol und Chlorzink ein durch seine Unlöslichkeit in Kalilauge abscheidbares Aethylphenetol $C_6H_5.O.C_2H_5$. Dasselbe ist eine zwischen 195° und 220° siedende, bewegliche, farblose Flüssigkeit von stark anhaftendem aromatischem Geruch, spec. Gew. 0,986 bei 14°. An der Luft wird es bald gelblich⁶⁹⁾.

Beim Erhitzen von Phenol, Chlorzink und Methylalkohol entsteht nur gewöhnliches Anisol⁶⁹⁾. Ein o-Aethylanisol $C_6H_5.OCH_3$ bildet sich aber neben o-Aethylphenol bei der Destillation des Ammoniakgummiharzes mit Zinkstaub⁶⁸⁾. Es ist eine bei 190° bis 192° siedende, schwach gelblich gefärbte, süsslich aromatisch-ätherisch riechende Flüssigkeit, in der Kälte nicht erstarrend, leichter als

Wasser, und darin kaum löslich. Beim Schmelzen mit Kali geht es, soweit es nicht verdunstet, in Salicylsäure über.

3) Phlorol $\text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}_3\text{H}_5$ ⁷⁰). Das Phlorol destillirt beim Erhitzen von phloretinsäurem Baryt mit Aetzkalk und etwas Glaspulver. Es ist ein oberhalb 200° siedendes, farbloses, stark lichtbrechendes Oel von nicht unangenehmem aromatischem Geruch. Das spec. Gew. ist 1,0374 bei 12° ; bei -18° wird es noch nicht fest. An der Luft wird es nach und nach gelblich und nimmt den Geruch des Styrols an. Einen Fichtenspan färbt es nach Zusatz von Salzsäure blau. Mit Chlor, Brom und Salpetersäure liefert es Substitutionsproducte. Das durch Uebergiessen mit Brom hergestellte Product ist weiss und krystallinisch. Das durch Eintragen in starke Salpetersäure hergestellte Trinitrophlorol $\text{C}_8\text{H}_5(\text{NO}_2)_3\text{OH}$ krystallisirt aus Alkohol in gelben Krystallen.

4) Ein Phenol $\text{C}_8\text{H}_9 \cdot \text{OH}$ von unbekannter Constitution entsteht neben harzigen Producten und Thymohydrochinon beim Erhitzen von ätherischem Arnicaöl (von *Arnica montana*) mit concentrirter Jodwasserstoffsäure auf 125° . Es ist eine farblose Flüssigkeit, die bei etwa 225° siedet und bei -16° noch nicht erstarrt. Dasselbe Aethylphenol entsteht neben Thymochinon, wenn das Arnicaöl mit alkoholischer Kalilauge mehrere Stunden am Rückflusskühler erhitzt wird. An Kali gebunden findet sich Isobuttersäure. Der Aethyläther $\text{C}_8\text{H}_9 \cdot \text{OC}_2\text{H}_5$ dieses Phenols, durch Erhitzen der alkalischen Lösung mit Aethylbromür dargestellt, ist eine klare farblose, bei 215° bis 217° siedende Flüssigkeit von aromatischem Geschmack; spec. Gew. 0,9323 bei 18° ⁷¹).

p-Aethyl-Methylphenol $\text{C}_8\text{H}_9 \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{CH}_3 \cdot \text{OH}$ ist durch Schmelzen von p-äthylmethylbenzolsulfosaurem Kali mit Kalihydrat erhalten worden als eine bei 150° siedende, in der Kälte nicht erstarrende Flüssigkeit, die durch Eisenchlorid blau gefärbt wird ⁷²).

Propyl-Phenole $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O} = \text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}_3\text{H}_7$; isomer mit dem zuletzt genannten Aethylmethylphenol, ferner mit Mesitol und mit Pseudocumenol:

1) Normal-Propylphenole $\text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$. a) Ortho-Propylphenol. Bei der Behandlung von Propylbenzol mit einem Gemisch von englischer und Nordhäuser Schwefelsäure entstehen zwei Sulfosäuren, und zwar in weit geringerer Menge die Orthosäure, deren Barytsalz in den letzten Mutterlaugen des Barytsalzes der Parasäure bleibt. Das durch Schmelzen von o-propylbenzolsulfosaurem Kali mit Kalihydrat hergestellte o-Propylphenol ist eine farblose Flüssigkeit, die bei $224,6^\circ$ bis $228,6^\circ$ (corrigirt) siedet und in einer Kältemischung nicht erstarrt; spec. Gew. 1,015 bei 0° und 0,987 bei 100° . Es färbt sich an der Luft röthlich; ist in Wasser sehr wenig löslich; die wässrige Lösung wird durch Eisenchlorid dauernd violett gefärbt. Es liefert bei der Behandlung mit Natrium und Kohlensäure eine bei 98° bis 94° schmelzende Propylphenolcarbonsäure. Der Methyläther des Phenols $\text{C}_9\text{H}_{11} \cdot \text{OCH}_3$ ist eine farblose lichtbrechende, bei 207° bis 209° siedende Flüssigkeit vom spec. Gew. 0,9694 bei 0° ⁷³).

b) p-Propylphenol, durch Schmelzen von p-propylbenzolsulfosaurem Kali mit Kalihydrat hergestellt, ist eine farblose, bei $230,6^\circ$ bis $232,6^\circ$ (corrigirt) siedende Flüssigkeit, die auch in einer Kältemischung nicht erstarrt. Spec. Gew. 1,0091 bei 0° und 0,9824 bei 100° . Es färbt sich mit Eisenchlorid vorübergehend schwach violett; die Farbe geht bald in grünlich über. Bei der Behandlung mit Natrium und Kohlensäure liefert es eine bei 98° schmelzende Propylphenolcarbonsäure. Der Methyläther des Phenols $\text{C}_9\text{H}_{11} \cdot \text{OCH}_3$ ist ein farbloses lichtbrechendes, ähnlich riechendes, bei 214° bis $215,5^\circ$ (corrigirt) siedendes Liquidum; spec. Gew. 0,9636 bei 0° . Das Acetyl-p-Propylphenol $\text{C}_9\text{H}_{11} \cdot \text{OC}_2\text{H}_5\text{O}$ siedet bei 243° bis 244° und hat das spec. Gew. 1,029 bei 0° ; es wird von wässriger Kalilauge verseift ⁷³).

c) m-Propylphenol entsteht durch Abspaltung von Kohlensäure beim Erhitzen von Oxyisocuminsäure, welche ihrerseits durch Schmelzen von Carvakrol mit Aetzkali, entweder für sich auf etwa 235° oder mit concentrirter Salzsäure auf 190° , dargestellt wird. Es ist eine farblose Flüssigkeit, die bei 228° siedet (Quecksilberfaden ganz im Dampf) und bei starker Abkühlung zu einer langfaserig krystallinischen Masse erstarrt. Die abgepressten Krystalle schmelzen bei 26° . In Wasser ist es nur spurenweise löslich; die Lösung färbt sich mit Eisenchlorid schwach blau; die alkoholische Lösung wird durch dieses Reagens grün gefärbt. Bei der Bromirung des Phenols werden nur flüssige Producte erhalten; beim Lösen in Schwefelsäure scheint nur eine Sulfosäure zu entstehen, deren Bariumsalz sich aus der concentrirten Lösung in undeutlich krystallinischen harten Krusten abscheidet, deren Natriumsalz in schönen grossen Blättern krystallisirt. Eisenchlorid färbt die Lösungen dieser Salze violettroth ⁷⁴).

2) Isopropyl-Phenole $\text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3)_2$. Cumol oder Isopropylbenzol liefert bei der Behandlung mit Schwefelsäure zwei Sulfosäuren; in grösserer Menge die Parasäure, deren Barytsalz mit 1 Mol. Wasser krystallisiert. In den letzten Mutterlaugen dieses Salzes ist das mit 3 oder $3\frac{1}{2}$ Mol. Wasser krystallisierende Barytsalz der Orthosulfosäure enthalten. Beim Schmelzen mit Kali entstehen aus den Sulfosäuren die beiden isomeren Isopropylphenole ⁷⁶⁾.

a) o-Isopropylphenol ist eine bei $218,5^{\circ}$ (corr.) siedende Flüssigkeit, die auch in der Kälte nicht erstarrt. Der Aethyläther liefert bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch eine ölige Säure, wahrscheinlich Aethylsalicylsäure ⁷⁶⁾.

b) p-Isopropylphenol oder Cumophenol schmilzt bei 61° und ist zur sogenannten Ueberschmelzung geneigt; siedet bei 228° bis 229° (corr.); hat nur schwachen Phenolgeruch und verändert sich allmählig an der Luft und am Licht ^{75) 76)}.

Der Methyläther $\text{C}_9\text{H}_{11} \cdot \text{OCH}_3$ ist ein stark lichtbrechendes Liquidum von Aniengeruch, siedet bei 213° bis 214° (corr.) und hat das spec. Gew. 0,962 bei 0° . Bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch scheint er in Anissäure überzugehen ⁷⁶⁾.

Der Aethyläther $\text{C}_9\text{H}_{11} \cdot \text{OC}_2\text{H}_5$ liefert bei der Oxydation Aethyl-paraoxybenzoesäure ⁷⁶⁾.

Cumylacetat, aus Cumophenol und Acetylchlorid dargestellt, siedet bei 244° und hat das spec. Gew. 1,026 bei 0° ⁷⁶⁾.

Propyl-Metakresol $\text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ wird erhalten durch acht- bis zehnstündiges Erhitzen von 10 Thln. Metakresol, 7 Thln. Propylalkohol und 25 Thln. wasserfreien Chlormagnesiums im verschlossenen Rohr auf 200° bis 210° . Es ist ein fast farbloses Liquidum, welches unter 734 mm Druck bei 230° bis 232° siedet. Bei der Darstellung bildet sich gleichzeitig der Propyläther $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{OC}_2\text{H}_5$, vom Siedepunkt 235° bis 240° , welcher mittelst verdünnter Kalilauge vom Phenol getrennt wird. Der Methyläther $\text{C}_{10}\text{H}_{13} \cdot \text{OCH}_3$, Siedepunkt 228° unter 740 mm Druck, wird durch Digestion des Phenols mit Kali und Jodmethyl in methylalkoholischer Lösung erhalten. Das Acetyl-Propylmetakresol $\text{C}_{10}\text{H}_{13} \cdot \text{OC}_2\text{H}_5\text{O}$ ist ein unter 743 mm Druck bei 239° bis 241° siedendes Liquidum. Ein Nitrosoderivat $\text{C}_8\text{H}_7 \cdot \text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$ des Phenols wird erhalten, wenn dessen alkalische Lösung mit einer verdünnten Lösung von Kaliumnitrit gemischt und unter Abkühlung mit Essigsäure versetzt wird; sie krystallisiert aus Benzol in kleinen gelben, bei 140° unter Zersetzung schmelzenden Nadeln ⁸⁰⁾.

Butylphenole $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O} = \text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}_4\text{H}_9$, isomer mit Thynol, Carvacrol und Carvol s. diese Artikel; ferner mit Propylkresol (s. oben) und Tetramethylphenol (s. S. 111).

Ein Butylphenol von unbekannter Constitution liegt einem Amidobutylphenol zu Grunde, das seinerseits durch Reduction des Additionsproductes von Phenylbutylen und salpetriger Säure erhalten wird. Das Amidobutylphenol liefert ein krystallisiertes Chlorhydrat $\text{C}_{10}\text{H}_{13} \cdot \text{OH} \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{HCl}$ und krystallisiertes Platindoppelsalz $(\text{C}_{10}\text{H}_{13} \cdot \text{OH} \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{HCl})_2 \text{Pt Cl}_4$ ⁷⁷⁾.

Isobutylphenol $\text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ist auf zwei verschiedene Weisen dargestellt worden; erstens durch die Behandlung von salzsaurem oder schwefelsaurem Amidobutylbenzol (dargestellt durch Erhitzen von salzanrem Anilin mit Isobutylalkohol auf 230°) mit Natriumnitrit und darauf folgendes Kochen mit Wasser ⁷⁸⁾; zweitens durch Erhitzen von Phenol mit Isobutylalkohol und Chlorzink ⁷⁹⁾. Zur Darstellung nach der letzteren Methode erwärmt man ein Gemenge von 10 Thln. Phenol, 8 Thln. Isobutylalkohol und 24 Thln. geschmolzenen Chlorzinks so lange mit starker Flamme, bis ein in die Flüssigkeit getauchtes Thermometer 180° zeigt. Man erhält dann, während sich die Reaction vollzieht, die Temperatur auf 180° bis 182° . Die Operation nimmt ziemlich genau, ganz unabhängig von der Menge des angewendeten Materials, 45 Minuten in Anspruch. Das Auftreten weisser Dämpfe zeigt schon den Beginn tiefer greifender Zersetzungen an. Es gelingt leicht, sich das Isobutylphenol nach dieser Methode kiloweise herzustellen. Die Schmelze wird nach dem Erkalten mit Wasser und etwas Salzsäure behandelt und das ausgeschiedene Phenol durch einen Scheidetrichter abgetrennt und rectificirt. Nachdem etwas unangegriffenes Phenol übergegangen ist, destillirt zwischen 220° und 250° das Isobutylphenol, um in der Vorlage krystallinisch zu erstarren ⁷⁹⁾. Es lässt sich ausserdem durch Destillation mit Wasserdämpfen, durch Umkrystallisieren aus viel Wasser oder durch Sublimation reinigen. Es schmilzt bei 99° und siedet bei 231° ; es krystallisiert in weissen atlasglänzenden Nadeln; es besitzt nur einen schwachen, aber angenehmen Geruch ⁷⁸⁾. Der Aethyläther des Isobutylphenols ist eine bei 241° bis 242° siedende Flüssigkeit ⁷⁹⁾. Isobutyl-Phenylbenzoat $\text{C}_{10}\text{H}_{13} \cdot \text{OC}_7\text{H}_5\text{O}$ krystallisiert aus Alkohol in Nadeln. Schmelzpunkt 79° bis 80° , Siedepunkt 344° ⁸²⁾. Wird das Phenol, in Eisessig gelöst,

unter Abkühlung mit rauchender Salpetersäure versetzt, so resultirt ein Dinitro-Isobutylphenol $C_{10}H_{11}(NO_2)_2OH$. Dasselbe krystallisirt aus Alkohol in langen gelben Nadeln vom Schmelzpunkt 98° ; es hat stark saure Eigenschaften und liefert ein gut krystallisirtes Ammoniumsalz. Es ist ein gelber Farbstoff; die Lösungen in Alkalien sind gelbroth. Wendet man verdünnte Salpetersäure vom specif. Gewicht 1,2 zum Nitriren an, so erhält man durch Destilliren mit Wasserdämpfen ein flüchtiges Nitroproduct, wahrscheinlich ein Mononitro-Isobutylphenol $C_{10}H_{12}(NO_2)OH$ ^{78) 79)}. Trägt man den Aethyläther in Salpetersäure vom spec. Gew. 1,456 unter starker Abkühlung ein, so erhält man ein mit Wasserdämpfen flüchtiges, bei etwa 300° unter Zersetzung siedendes Nitro-Isobutylphenol $C_{10}H_{12}(NO_2)OC_2H_5$, welches bei der Reduction mit Eisen und Essigsäure oder Zinn und Salzsäure in ein ebenfalls mit Wasserdämpfen flüchtiges, mit Säuren Salze bildendes Amido-Isobutylphenol $C_{10}H_{12}(NH_2)OC_2H_5$ übergeht ⁷⁹⁾. Mischt man 1 Thl. Isobutylphenol mit 2 Thln. Schwefelsäure von $66^\circ B.$ und erwärmt auf dem Wasserbade, so erfolgt zunächst Entwicklung geringer Mengen von Isobutyl-, dann von schwefliger Säure. In diesem Stadium unterbricht man die Reaction, gießt in Wasser, neutralisirt mit Bariumcarbonat, filtrirt und dampft auf ein kleines Volum ein. Nach einigen Tagen hat sich dann das Bariumsalz einer Monosulfosäure $(C_{10}H_{12} \cdot OH \cdot SO_3)_2Ba + 2H_2O$ in Krystallen abgeschieden ⁷⁹⁾.

Iso-Amylphenol $C_{11}H_{16}O$; $HO \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH(CH_3)_2$ wird genau in derselben Weise dargestellt wie das Isobutylphenol; doch ist die Ausbeute eine viel geringere, weil immer eine gewisse Menge von Kohlenwasserstoffen durch die Einwirkung des Chlorzinks auf den Amylalkohol entsteht. Zur Trennung von diesen wird das Reactionsproduct mit Natronlauge behandelt und die alkalische Lösung ausserdem durch einen Strom von Wasserdampf von geringen Mengen Phenylamyläther befreit, die sich stets bilden und der alkalischen Flüssigkeit anhaften. Das darauf durch Salzsäure abgeschiedene Gemisch von Phenol und Amylphenol wird nach dem Trocknen mit Chlorcalcium der fractionirten Destillation unterworfen. Das Isoamyphenol siedet bei 248° bis 250° (bei 255° ⁸³⁾). In Wasser ist es auch in der Wärme nur wenig löslich und krystallisirt daraus beim Erkalten in langen Nadeln, Schmelzpunkt 92° bis 93° ⁷⁹⁾. Dasselbe Amylphenol entsteht bei der Behandlung von Amidoamylbenzol mit salpetriger Säure ⁸¹⁾. Das Isoamyphenol, wie das Isobutylphenol liefern beim Erhitzen mit Siliciumchlorid neutrale, gegen 400° siedende Kieselsäureester ⁸²⁾; beim Erhitzen mit Phosphoroxchlorid zähflüssige, unter normalem Druck oberhalb 400° nicht ohne Zersetzung flüchtige Phosphorsäureester. Die letzteren liefern beim Erhitzen mit Cyankalium Nitrile. Beim Erhitzen des Amylphenols und des Isobutylphenols mit trockenem Natriumbenzoat entstehen die Benzoësäureester ⁸³⁾. Isoamyl-Phenylbenzoat $C_{11}H_{16} \cdot OC_7H_5O$ krystallisirt aus Alkohol in Nadeln. Schmelzpunkt $80,5^\circ$ bis 81° , Siedepunkt 349° .

Phenylphenole $C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot OH$. 1) Oxydiphenyl, Orthoderivat (?), entsteht beim Schmelzen von 1 Thl. diphenylmonosulfosaurem Kali mit 3 Thln. Aetzkali. Es bildet seidenglänzende Nadeln oder schmale Blättchen; schmilzt bei 164° bis 165° , siedet bei 305° bis 308° , verflüchtigt sich ziemlich schwer mit Wasserdämpfen, ist in der Kälte geruchlos; leicht löslich in Alkohol und Aether. Es löst sich in heissem Ammoniak und in kohlensauen Alkalien, doch wird es diesen Lösungen durch Aether vollständig entzogen. Das Oxydiphenyl reducirt ammoniakalische Silberlösung nicht, giebt mit Eisenchlorid keine Färbung, mit Bleizucker einen in Essigsäure unlöslichen Niederschlag. Das Oxydiphenylbenzoat $C_{12}H_{10}O \cdot C_7H_5O$ krystallisirt aus einem Gemisch von Toluol und Alkohol in Tafeln vom Schmelzpunkt 152° , schwer löslich in Alkohol und Aether, leicht in kochendem Toluol. Ein Mononitro- und ein Dinitro-Oxydiphenyl werden durch Uebergießen von 3 Thln. Oxydiphenyl mit 4 Thln. Salpetersäure vom spec. Gew. 1,2 und Destilliren des Reactionsproductes mit Wasserdampf dargestellt. Das mit dem Wasser flüchtige Mononitrooxydiphenyl $C_{12}H_9(NO_2)OH$ krystallisirt aus Aether in grossen citronengelben Prismen, die bei 67° schmelzen und leicht sublimiren. Es ist leicht löslich in Aether; es ist nur eine sehr schwache Säure; die rothen Alkalisalze verlieren beim Erwärmen und beim Lösen in Wasser einen Theil ihrer Säure. Das mit Wasserdämpfen nicht flüchtige Dinitrooxydiphenyl $C_{12}H_8(NO_2)_2OH$ krystallisirt aus Alkohol in goldglänzenden Blättchen vom Schmelzpunkt 154° ; ziemlich schwer löslich in Alkohol, Aether und Benzol. Das Kaliumsalz $C_{12}H_7N_2O_5K + 2H_2O$ bildet ring- oder lockenförmig gewundene Blättchen, schwer löslich in Wasser ⁸⁶⁾.

2) p-Oxydiphenyl. Lässt man auf eine wässrige Lösung des schwefelsauren p-Amidodiphenyls eine wässrige Lösung von Kaliumnitrit einwirken, so erhält man neben einer in gelben Nadeln krystallisirenden Nitroverbindung hauptsächlich

das p-Hydroxydiphenyl. Dasselbe scheidet sich theilweise aus der Lösung als Krystallmasse ab, die zur Reinigung mit Wasser destillirt wird. Es ist in kaltem Wasser etwas, leichter in heissem löslich, sowie in Alkohol und in Chloroform. Es krystallisirt in dünnen farblosen Blättchen vom Schmelzpunkt 151° bis 152° . Mit starker Schwefelsäure übergossen ertheilt es derselben eine schöne grüne Farbe⁶⁶⁾.

o-Nitro-p-Oxydiphenyl $C_6H_4(NO_2).C_6H_4OH$ entsteht bei der Behandlung von Iso-Amidionitrodiphenyl mit salpetriger Säure; es krystallisirt in kleinen gelben Nadeln vom Schmelzpunkt 138° ⁶⁸⁾.

p-Nitro-p-Oxydiphenyl $C_{12}H_8(NO_2)OH$ entsteht bei der Behandlung von p-Nitro-p-Amidodiphenyl mit salpetriger Säure und krystallisirt in Nadeln vom Schmelzpunkt 170° ⁶⁹⁾.

p-Benzylphenol $C_6H_5.CH_2.C_6H_4.OH$ (s. Bd. I, S. 1187) bildet sich beim Erhitzen von Phenol, Benzylchlorid und Zink und bei der Behandlung von Phenol, Benzylalkohol und Essigsäure mit Vitriolöl⁶⁷⁾; ferner in sehr stürmischer Reaction bei der Einwirkung von ganz wenig Chlorzink auf ein Gemisch von Phenol und Benzylalkohol oder von Phenol und Benzylchlorid⁶⁸⁾. Benzylphenylacetat bildet sich beim Erhitzen von Benzylchlorid mit Phenylacetat und bei der Einwirkung von Aluminiumchlorid auf ein Gemisch dieser beiden Körper. Werden äquivalente Mengen Benzylchlorid und Phenylacetat mehrere Tage am Rückflusskühler erhitzt, so resultirt ein zwischen 310° und 320° siedendes, schwach gelbes, blau fluorescirendes Oel von der Zusammensetzung $C_{25}H_{24}O_8$. Beim Verseifen desselben mit alkoholischer Kalilauge entsteht einerseits ein in Alkali unlöslicher Körper $C_{10}H_{10}O$ vom Siedepunkt 290° bis 300° , Schmelzpunkt 39° , wahrscheinlich Cinnamylmethylketon; andererseits Essigsäure und Benzylphenol. Setzt man dem Gemisch von Benzylchlorid und Phenylacetat etwas Aluminiumchlorid zu, so erfolgt die Reaction mit einiger Heftigkeit in kurzer Zeit. Es entsteht wieder unter Entwicklung von Chlorwasserstoff der Körper $C_{25}H_{24}O_8$; ferner Essigsäureanhydrid, Toluol und Anthracen; letztere beide übrigens auch, wenn Benzylchlorid für sich allein mit Aluminiumchlorid erhitzt wird⁶⁹⁾. Das p-Benzylphenol krystallisirt aus Alkohol in Nadeln oder Blättchen; es schmilzt bei 84° und siedet unter gewöhnlichem Druck bei 320° bis 322° ; unter einem Druck von 4 bis 5 mm bei 175° bis 180° ; es löst sich in fixen Alkalien, nicht in Ammoniak. Bei der Destillation mit Phosphorsäureanhydrid zerfällt es in Benzol, Phenol, Anthracen und Wasser. Der Methyläther des p-Benzylphenols $C_{13}H_{11}.OCH_3$ bildet sich beim Erwärmen von Anisol mit Benzylchlorid und Zink; er ist flüssig; siedet unter gewöhnlichem Druck bei 305° , unter 4 mm Druck bei 155° ; mit Jodwasserstoffsäure erhitzt zerfällt er in Jodmethyl und p-Benzylphenol⁶⁷⁾. Die Aether des Benzylphenols werden durch Kaliumpermanganat zu Aethern des p-Benzylphenols oxydirt⁶⁹⁾. Der durch Erwärmen von Benzylphenol und Phosphorpentachlorid dargestellte neutrale Phosphorsäureäther des Benzylphenols $(C_{13}H_{11})_3PO_4$ bildet Krystalle, die bei 93° bis 94° schmelzen; wenig löslich in Aether, leichter in Chloroform und Alkohol⁶⁷⁾. Das durch Kochen von Benzylphenol mit Essigsäureanhydrid dargestellte Benzylphenylacetat $C_{13}H_{11}.O.C_2H_3O$ ist eine bei 317° siedende Flüssigkeit vom spec. Gew. 1,1043 bei 16° ⁶⁷⁾⁶⁹⁾; das Benzoat $C_{13}H_{11}O.C_7H_5O$ bildet dünne trikline Blättchen vom Schmelzpunkt 86° ⁶⁷⁾.

Die Halogene, Salpetersäure und Schwefelsäure wirken auf p-Benzylphenol in der Weise, dass der Substituent zunächst in den Benzolkern des Phenols und zwar zur Hydroxylgruppe in die Orthostellung tritt⁶⁹⁾. Ein durch Behandlung einer Lösung von Benzylphenol in Schwefelkohlenstoff mit überschüssigem Brom dargestelltes Dibrombenzylphenol $C_{13}H_9Br_2.OH$ ist amorph; Schmelzpunkt 175° ; löslich in Chloroform und Schwefelkohlenstoff, unlöslich in Alkohol und Aether⁶⁷⁾.

o-Nitrobenzylphenol $C_7H_7.C_6H_4(NO_2)OH$, Schmelzpunkt 74° bis 75° , bildet sich bei tropfenweisem Zusatz von concentrirter Salpetersäure zu kalt gehaltenem, in Eisessig gelöstem Benzylphenol. Die entsprechende Amidoverbindung ist, ebenso wie ihr salzsaures Salz, sehr veränderlich. Wird bei der Nitrirung Wärme angewendet, so entstehen je nach der Dauer der Einwirkung Dinitrobenzylphenol $C_{13}H_9(NO_2)_2OH$, Schmelzpunkt 87° bis 88° und Trinitrobenzylphenol $C_{13}H_7(NO_2)_3OH$. Das letztere bildet sich auch, wenn das Kalium- oder Ammoniumsalz der Benzylphenolsulfosäure, fein gepulvert, mit einem Ueberschuss von concentrirter Salpetersäure geschüttelt wird. Durch Wasser aus der salpetersauren Lösung gefällt und aus Alkohol umkrystallisirt, erscheint es in feinen Nadeln vom Schmelzpunkt 148° . Bei der Oxydation mittelst Chromsäure liefert es Paranitrobenzoesäure; es enthält demnach eine Nitrogruppe im Benzylradical Nitrobrombenzylphenol $C_{13}H_9Br(NO_2)OH$, Schmelzpunkt 64° bis 65° , bildet

sich sowohl, wenn brombenzylphenolsulfosaures Kali mit mässig verdünnter Salpetersäure geschüttelt wird, als auch wenn Brom zu einer essigsäuren Lösung von nitrobenzylphenolsulfosaurem Kali oder von o-Nitrobenzylphenol gesetzt wird. Es liefert, in Eisessig gelöst, mit Salpetersäure erwärmt, das o-Brom- α -Dinitrophenol (Schmelzpunkt 118°). Löst man Benzylphenol in wenig mehr als der berechneten Menge concentrirter Schwefelsäure, so bildet sich die Benzylphenol-Monosulfosäure $C_7H_7 \cdot C_6H_5 (SO_3H) OH$, welche sich mit Ammoniak, Kali, Baryt und Blei zu krystallisirten, mehr oder weniger schwer löslichen Salzen vereinigt. Beim Eintragen des Kaliumsalzes in concentrirte Salpetersäure scheidet sich das mononitro-benzylphenolsulfosaure Kali $C_{13}H_9 (NO_2) (SO_3K) OH$ krystallinisch aus. Brom wirkt auf eine wässrige Lösung des benzylphenolsulfosauren Kalis unter Bildung des in glänzenden Blättchen krystallisirenden monobrombenzylphenolsulfosauren Kalis $C_{13}H_9 Br (SO_3K) OH$ ⁶⁰⁾. Eine amorphe Benzylphenoldisulfosäure $C_{13}H_9 (SO_3H)_2 OH$ bildet sich beim Erwärmen von Benzylphenol mit dem anderthalbfachen Gewicht Vitriölöl. Auch ihre Salze sind amorph ⁵⁷⁾.

Tolyphenol $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 OH$ wird dargestellt, indem gleiche Theile Phenol und Tolychlorid (Siedepunkt 190° bis 195°) unter Zusatz von Zinkstaub am Rückflusskühler erwärmt werden. Das flüssige Product wird unter einem Druck von 8 bis 10 mm fractionirt. Das Tolyphenol siedet unter diesem Druck bei 250° bis 255° ; die fast farblose Flüssigkeit besitzt einen schwachen Phenolgeruch, ist nicht in Wasser, wohl aber in ätzenden Alkalien, in Alkohol und Chloroform löslich; sie wird bei schwacher Abkühlung terpenartig.

Das Acetyl-tolyphenol $C_{14}H_{18} \cdot O \cdot C_2H_5O$ ist eine unter 9 mm Druck bei 250° kochende Flüssigkeit, welche schon durch die Feuchtigkeit der Luft zersetzt wird. Beide Verbindungen geben mit Eisenchlorid keine Färbung ⁶¹⁾.

Eine Sulfosäure des mit dem Tolyphenol isomeren Oxydibenzyls $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot OH$ entsteht, wenn Dibenzyldisulfosäure mit Kali kürzere Zeit bei niedriger Temperatur geschmolzen wird. Sie bildet feine Blättchen, fast unlöslich in kaltem Wasser, löslich in heissem. Bei weiterem Schmelzen mit Kali liefert sie p-Oxybenzoesäure und Dioxydibenzyl oder symmetrisches Diphenol-äthan ⁵⁶⁾.

Cuminyphenol $C_3H_7 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 OH$, durch Erhitzen eines Gemenges von Phenol und Cuminalkohol mit Eisessig und Schwefelsäure gewonnen, ist ein unter einem Druck von 700 mm bei 300° siedendes Oel ⁵⁷⁾.

Diphenole.

1) α -[Di-ortho(?)] Diphenol $HO \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot OH$. Beim Schmelzen von Phenol mit überschüssigem Kalihydrat entstehen zwei isomere Diphenole, α und β , Salicylsäure, m-Oxybenzoesäure und ein Harz, aus welchem sich durch Destillation mit Zinkstaub im Wasserstoffstrom Diphenyl und p-Diphenylbenzol isoliren liess ^{26) 27)}.

Die Trennung ²⁷⁾ der verschiedenen Producte geschieht auf folgende Weise: Das ätherische Extract der mit Schwefelsäure angesäuerten Lösung der Schmelze wird durch Schütteln mit Ammoniumcarbonat von den beiden Säuren befreit und nach Verdampfen des Aethers bei vermindertem Druck destillirt. Die bei 155 mm Druck zwischen 310° und 330° überdestillirende Hauptmenge enthält die beiden Diphenole, während das oben erwähnte Harz im Rückstande bleibt. Aus der heiss bereiteten wässrigen Lösung des zu Krystallen erstarrten Destillats werden durch Bleiszucker Unreinigkeiten gefällt, durch Bleiessig die beiden Diphenole. Der Niederschlag wird, in viel heissem Wasser suspendirt, durch Schwefelwasserstoff zerlegt, das Filtrat mit Aether extrahirt, der Verdunstungsrückstand aus Wasser umkrystallisirt. Aus den Krystallen lassen sich Nadeln des α -Diphenols und Blättchen des β -Diphenols aussuchen, während die Hauptmasse ein Gemisch von beiden bleibt. Das α -Diphenol krystallisirt aus Wasser in langen feinen platten Nadeln, leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, Xylol und Chloroform. Die wässrige Lösung färbt sich mit Eisenchlorid kornblumenblau; die Farbe ist beständig. Das α -Diphenol schmilzt unter Wasser schon unter 100° , für sich erhitzt bei 123° . Bei der Destillation über Zinkstaub geht es zu 70 Proc. in Diphenyl über. Mit Kalihydrat, Methylalkohol und Jodmethyl in Röhren auf 130° erhitzt, liefert es

Dianisol $C_{12}H_8 (OCH_3)_2$, ein zwischen 310° und 320° destillirendes, ziemlich dünnflüssiges Oel von aromatischem Geruch.

Erwärmt man α -Diphenol mit wenig mehr als 2 Mol. englischer Schwefelsäure,

bis Dämpfe auftreten und sich die Masse rothbraun färbt, entfernt dann aus der wässerigen Lösung den Ueberschuss von Schwefelsäure annähernd durch Bariumcarbonat oder Bleicarbonat, aus dem Filtrat Blei durch Schwefelwasserstoff, und dampft dann zur Syrupsconsistenz ein, so krystallisirt allmählig

α -Diphenol-disulfosäure $C_{12}H_6(SO_3H)_2(OH)_2$ aus. Dieselbe zersetzt sich langsam schon bei 100° , rascher bei 110° . Das durch Sättigen mit Natriumcarbonat erhaltene neutrale Natriumsalz $C_{12}H_6S_2O_6Na_2 + 2H_2O$ krystallisirt in feinen, sternförmig gruppirten Nadeln; das Wasser entweicht erst bei 200° . Das Kaliumsalz $C_{12}H_6S_2O_6K_2 + H_2O$ krystallisirt in Nadeln. Aus den Lösungen dieser Salze wird durch Chlorbarium das Bariumsalz $C_{12}H_6S_2O_6Ba$ krystallinisch gefällt; es ist fast unlöslich in Wasser. Ebenso unlöslich ist das Bleisalz ^{26) 27)}.

2) β -[Di-meta-(?)] Diphenol krystallisirt aus Wasser in kleinen flimmernden Blättchen. Es ist in Wasser ziemlich schwer löslich, und schwerer löslich, als das α -Diphenol; gegen andere Lösungsmittel verhält es sich wie dieses. Die wässrige Lösung wird von Eisenchlorid hellgrün gefärbt. Bei der Destillation mit Zinkstaub liefert es ebenfalls reichlich Diphenyl; es schmilzt bei 190° .

Das β -Dianisol $C_{12}H_8(OCH_3)_2$ krystallisirt in mikroskopischen Octaedern ^{26) 27)}.

3) γ -Diphenol, Di-para-Diphenol $HO \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot OH$ entsteht zunächst bei der Behandlung von schwefelsaurem Benzidin mit salpetriger Säure und Kochen des hierbei gebildeten Tetrazodiphenylsulfats mit Wasser ^{28) 29)}; ferner beim Schmelzen von diphenyldisulfosaurem Kali mit Aetzkali ^{29) 30) 31)}; drittens bei der Destillation von Dioxyphenylbenzoesäure mit Kalk, welche Säure ihrerseits durch Schmelzen von Diphenylenketondisulfosäure mit Kali hergestellt wird ²⁹⁾. Aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt bildet das Diphenol weisse glänzende Blättchen oder büschelförmig gruppirte Nadeln, die schwer in Wasser und Benzol, leicht in Alkohol und Aether löslich sind. Von Alkalien und Ammoniak wird es leicht gelöst und durch Säuren wieder abgeschieden. Beim Erwärmen beginnt es sich gegen 250° zu bräunen, schmilzt bei 272° und geräth hoch über 360° ins Sieden. Reine concentrirte Schwefelsäure färbt es kaum merklich grün; bei Gegenwart einer Spur Untersalpetersäure aber schön blau. In roher Schwefelsäure löst es sich sofort mit blauer Farbe. Beim Eintragen in rauchende Schwefelsäure färbt es sich blau und löst sich dann mit gelber Farbe auf ²⁹⁾. Mit Salpetersäure liefert es einen in Ammoniak löslichen Nitrokörper, der Wolle echt orange färbt. Dieser Farbstoff, welcher im reinen Zustande aus Alkohol in Nadeln (Schmelzpunkt 220°) krystallisirt, kann auch direct aus Salpetersäure und Benzidin erhalten werden; seine Acetylverbindung schmilzt bei 227° ^{28) 29)}. Heisse concentrirte Salpetersäure verwandelt es schliesslich in Pikrinsäure und Oxalsäure. Durch Erhitzen mit Zinkstaub wird das γ -Diphenol glatt zu Diphenyl reducirt. Chlorkalk färbt das γ -Diphenol schön violett; die Farbe ist aber sehr unbeständig, indem bald ein weisses Chloraustitutionsproduct entsteht. Bei der Behandlung des γ -Diphenols mit 2 Mol. Chlorphosphor ²⁹⁾ entsteht ein Destillationsproduct, aus welchem sich drei Substanzen isoliren liessen: 1) eine in Alkalien lösliche, nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol bei 126° schmelzende Substanz, wahrscheinlich ein Trichlordiphenol. 2) Das in Alkalien unlösliche, bei etwa 315° bis 333° überdestillirende Di-p-Chlordiniphenyl vom Schmelzpunkt 148° . 3) Das vorzugsweise oberhalb 360° flüchtige, bei 179° schmelzende Pentachlordiphenyl $C_{12}H_5Cl_5$, welches bei der Oxydation mit Chromsäure und Eisessig Dichlorbenzoesäure liefert, und daher von dem ersten Darsteller ³¹⁾ für Dichlordiphenyl gehalten wurde mit beiden Chloratomen in demselben Benzolkern.

Diacetyl- γ -Diphenol $C_{12}H_8(O \cdot C_2H_5O)_2$, durch Kochen des γ -Diphenols mit Essigsäureanhydrid gewonnen, krystallisirt in langen Nadeln vom Schmelzpunkt 159° bis 160° , schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Eisessig; wird von Alkalien leicht verseift; färbt rauchende Schwefelsäure blau ²⁹⁾.

Dibenzoyl- γ -Diphenol wurde ebenfalls in Krystallen erhalten ³⁰⁾.

Wird γ -Diphenol, in Eisessig suspendirt, der Einwirkung eines Chlorstromes unterworfen ³²⁾, so löst es sich auf, und nach kurzer Zeit scheidet sich Tetrachlordiphenol $C_{12}H_4Cl_4(OH)_2$ aus. Aus den Mutterlaugen wird durch erneutes Einleiten von Chlor derselbe Körper gewonnen. Das Tetrachlordiphenol krystallisirt aus verdünntem Alkohol in durchsichtigen Nadeln vom Schmelzpunkt 233° . Während das γ -Diphenol bei der Oxydation keine fassbaren Producte liefert, abgesehen von der bei energischer Behandlung mit Salpetersäure auftretenden Pikrinsäure und Oxalsäure, wird aus einer Eisessiglösung von Tetrachlordiphenol durch wenig rauchende Salpetersäure Tetrachlordiphenylchinon $C_{12}H_4Cl_4O_2$ in Form von Krystallschuppen gefällt, die im durchfallenden Lichte dunkelroth, im

auffallenden violett erscheinen. Es ist unschmelzbar und in den gewöhnlichen Lösungsmitteln unlöslich. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich mit schmutzig brauner Farbe, die beim Erwärmen verschwindet unter Abscheidung einer in Nadeln krystallisirenden Substanz ⁸²⁾.

Perchlor-Diphenol $C_{12}Cl_8(OH)_2$. Erhitzt man 4 Thle. Perchlordiphenyl, welches seinerseits durch Behandlung von Diphenyl mit Chlor und Antimonpentachlorid dargestellt wird, mit 4 Thln. Natronhydrat und ca. 20 Thln. Alkohol im zugeschmolzenen Rohr 4 bis 6 Stunden auf 140^0 bis 160^0 , behandelt das Reactionsproduct mit Wasser und versetzt die filtrirte alkalische Lösung mit Salzsäure, so fällt ein grauweißer Niederschlag, der in Alkohol-Aether leicht, in Benzol weniger leicht löslich ist und aus letzterem gut krystallisirt erhalten wird. Diese Krystalle sind ein Gemenge verschiedener Körper, welche noch nicht alle untersucht sind. Kaltes verdünntes Ammoniak entzieht dem Gemenge das Perchlordiphenol. Durch Salzsäure wieder gefällt und aus Benzol umkrystallisirt erscheint es in wohl ausgebildeten, dicken, beinahe quadratischen Tafeln, die zwischen $233,5^0$ und $234,5^0$ schmelzen. Die Alkali- und Erdsalze des Perchlordiphenols sind leicht löslich. Durch Digestion mit der berechneten Menge Kali und Jodmethyl und mit Methylalkohol am Rückflusskühler entsteht aus dem Perchlordiphenol dessen Dimethyläther $C_{12}Cl_8(OCH_3)_2$, der aus Alkohol in Nadeln (Schmelzpunkt 226^0) krystallisirt. Der mittelst Essigsäureanhydrid und Natriumacetat hergestellte Diacetyläster $C_{12}Cl_8(O.C_2H_3O)_2$ krystallisirt aus heissem Alkohol in spießigen Krystallen, die bei 193^0 bis 194^0 schmelzen. Die Umwandlung des Perchlordiphenols in Perchlordiphenyl durch die Einwirkung des Chlorphosphors ist nicht gelungen ⁸³⁾.

Zur Darstellung von Tetrabromdiphenol ⁸⁴⁾ $C_{12}H_4Br_4(OH)_2$ wird eine warme Eisessiglösung von Diphenol mit Brom versetzt, bis die Farbe des letzteren nicht mehr verschwindet. Durch Kochen vollständig abgeschieden und aus absolutem Alkohol umkrystallisirt, erscheint das Tetrabromdiphenol in feinen Nadeln vom Schmelzpunkt 264^0 ; schwer löslich in Alkohol, Eisessig und Aether, leicht in Alkalien. Sein Diacetylderivat $C_{12}H_4Br_4(O.C_2H_3O)_2$ krystallisirt aus Alkohol oder Eisessig in weissen Nadeln vom Schmelzpunkt 245^0 . Das aus der warmen Eisessiglösung des Tetrabromdiphenols durch einige Tropfen rauchende Salpetersäure gefällte Tetrabromdiphenylchinon $C_{12}H_4Br_4O_2$ bildet in den gewöhnlichen Lösungsmitteln unlösliche, unschmelzbare Krystallschuppen. In concentrirter Schwefelsäure löst sich dasselbe mit violetter Farbe; Wasser scheidet aus der Lösung einen ziegelrothen Niederschlag ab. Bei der Digestion mit concentrirter wässriger Lösung von schwefliger Säure bei 100^0 wird das Chinon in Tetrabromdiphenol zurückverwandelt.

Tetrajoddiphenylchinon $C_{12}H_4J_4O_2$ bildet sich beim Kochen von Trijodphenol oder Trijodsalicylsäure mit concentrirter Sodaaflösung ⁸⁵⁾ ⁸⁴⁾ und ferner ⁸⁶⁾, wenn man 300 g krystallisirte Soda in 1 Liter siedenden Wassers löst, 10 g Phenol einträgt und 70 bis 75 g Jod, gelöst in 45 g Jodkalium und 600 ccm Wasser. Zur Entfernung des Jodüberschusses fügt man schliesslich der stets siedend erhaltenen Lösung noch 30 g Soda hinzu und filtrirt. Der abfiltrirte rothbraune Niederschlag löst sich in Schwefelkohlenstoff mit intensiv rother Farbe; in Wasser, Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform ist er unlöslich. Beim Erhitzen auf 200^0 zersetzt er sich. Wird er mit wässriger Lösung von schwefliger Säure zwei Stunden im geschlossenen Rohr erhitzt, so geht er in das krystallinische farblose Tetrajoddiphenol $C_{12}H_4J_4(OH)_2$ über. Wendet man bei der zuletzt angegebenen Darstellungsweise nicht die angegebene Menge Soda an, so erhält man zunächst eine dunkelvioletle Lösung, aus welcher erst nach Zusatz von Jod und Soda der rothbraune Körper ausfällt. Uebersättigt man die blauviolette Lösung mit Salzsäure, so fällt ein nicht näher untersuchter scharlachrother Niederschlag, während sich aus den Mutterlaugen durch Alkohol eine weisse krystallinische, bei 150^0 schmelzende Verbindung, vielleicht ein Dijoddiphenol $C_{12}H_6J_2(OH)_2$, extrahiren lässt ⁸⁵⁾.

γ -Diphenoldisulfosäure $C_{12}H_6(SO_3H)_2(OH)_2$ entsteht bei der Behandlung von Diphenol mit rauchender Schwefelsäure. Ihr neutrales Kaliumsalz $C_{12}H_6(SO_3K)_2(OH)_2$ ist in kaltem Wasser schwer löslich; es krystallisirt in wasserfreien Prismen. Die Sulfogruppen lassen sich durch Schmelzen mit Kali nicht in Hydroxyle verwandeln ⁸¹⁾.

γ -Diphenoltrisulfosäure $C_{12}H_5(SO_3H)_3(OH)_2$ entsteht neben der Tetrasulfosäure $C_{12}H_4(SO_3H)_4(OH)_2$ beim Erwärmen des aus Benzidinsulfat und Kaliumnitrit dargestellten Tetrazodiphenylsulfats mit wenig concentrirter Schwefelsäure. Sättigt man die Lösung mit Baryt, verdampft zur Trockne und extrahirt den Rückstand mit heissem Wasser, so geht das neutrale Bariumsalz der Trisulfosäure $(C_{12}H_7S_3O_{11})_2Ba_3$ in Lösung, aus welcher es sich wieder in

warzigen Aggregaten abscheidet. Durch Bleiacetat werden aus der Lösung unlösliche basische Bleisalze $C_{12}H_6S_2O_{13} \cdot Pb_3 + 2H_2O$ und $C_{12}H_6S_2O_{13} \cdot Pb_3 + 2PbO$ gefällt. Das neutrale Bariumsalz der Tetrasulfosäure $C_{12}H_6S_4O_{14} \cdot Ba_2 + 5H_2O$ krystallisiert in Wasser sehr schwer löslichen Prismen. Ein basisches Bariumsalz $C_{12}H_6S_4O_{15} \cdot Ba_3$ bildet Nadeln oder erscheint auch als amorphes Pulver. Von den basischen Bleisalzen krystallisiert das eine, $C_{12}H_6S_4O_{16} \cdot Pb_4$, in Nadeln; das andere, $C_{12}H_6S_4O_{16} \cdot Pb_4 + 2PbO$, ist amorph; beide sind in Wasser unlöslich. Die freie γ -Diphenoltetrasulfosäure $C_{12}H_6(SO_3H)_4(OH)_2$ bildet Blättchen oder Nadeln, leicht löslich in Wasser und Alkohol³⁸⁾.

4) δ -Diphenol, Ortho-paradiphenol $HO \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot OH$ entsteht sowohl beim Schmelzen von phenolparasulfosäurem³⁶⁾, als auch von phenolorthosulfosäurem Alkali³⁷⁾ mit Aetzkali oder Aetznatron; ferner, wenn eine gut abgekühlte Lösung von schwefelsäurem Diphenylin (o-p-Diamidodiphenyl) mit salpetriger Säure gesättigt, die erhaltene braune Lösung mit Alkohol und Aether versetzt wird, und das ölförmig abgeschiedene schwefelsäure Tetrazodiphenyl mit Wasser gekocht wird³⁸⁾. Aus der filtrirten Lösung mit Aether extrahirt und aus Wasser umkrystallisirt erscheint das δ -Diphenol in langen braun gefärbten Nadeln, die durch Destillation und Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol zu reinen sind. Der rein weisse Körper schmilzt bei 161° und siedet unzersetzt bei 342° . In reiner concentrirter Schwefelsäure löst es sich farblos, in roher mit blaugrüner Farbe; von concentrirter Salpetersäure wird es in einen gelben Nitrokörper, von Chromsäure und von Eisenchlorid in einen braunen amorphen Körper verwandelt. Bei der Destillation mit Zinkstaub entsteht Diphenyl; beim Kochen mit Essigsäureanhydrid das aus Alkohol in glänzenden, bei 94° schmelzenden Blättchen krystallisirende Diacetyl- δ -Diphenol³⁹⁾.

Ein Dinitrodiphenol von unbekannter Constitution $C_{12}H_6(NO_2)_2(OH)_2$ bildet sich, wenn man o-Nitrophenol mit einer Lösung von Kaliumpermanganat versetzt, bis die Anfangs gelbe Farbe der Flüssigkeit braun zu werden beginnt. Dann destillirt man das freie o-Nitrophenol ab, löst das gebildete Dinitrodiphenol in Natronlauge und fällt mit Salzsäure. Aus Benzol umkrystallisirt erscheint es in kleinen gelben, bei 184° schmelzenden, sublimirbaren Nadeln, unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol, Schwefelkohlenstoff und Aether; leichter in Eisessig, ziemlich leicht in Benzol. Die Lösung der Alkali- und Erdalkalisalze ist intensiv blutroth gefärbt. Die Alkalisalze sind amorphe schwarze metallgrün glänzende Massen. Dinitrodiphenol-dibenzoesat $C_{12}H_6(NO_2)_2(C_6H_5O_2)_2$ krystallisirt aus Toluol in kleinen Nadeln vom Schmelzpunkt 191° , wenig löslich in kaltem Alkohol, leichter in Benzol³⁹⁾.

Ortho-Diamido-Diphenetol $C_2H_5O \cdot (NH_2)C_6H_3 \cdot C_6H_3(NH_2) \cdot OC_2H_5$ wird durch Behandlung von o-Hydrazophenetol mit concentrirter Salzsäure dargestellt in der Weise, dass man Hydrazophenetol in eine warme Lösung von salzsäurehaltigem Zinnchlorür einträgt, einige Zeit kocht und bis zur Krystallisation des Zinndoppelsalzes eindampft. Es wird aus der salzsäuren, von Zinn befreiten Lösung durch Ammoniak in Nadeln oder Blättchen gefällt, die bei 117° schmelzen und nicht ohne Zersetzung destillirbar sind. Es ist unlöslich in kaltem Wasser, schwer löslich in heissem, leicht in Alkohol, Aether und Chloroform. Jodwasserstoffsäure spaltet bei 120° Jodäthyl ab; Brom fällt aus der ätherischen Lösung einen moosgrünen Körper; Eisenchlorid, Permanganat, Brom und Chlorkalk färben die Lösung des Chlorhydrats roth. Das salzsaure Salz $C_{16}H_{20}N_2O_3 \cdot 2HCl$ der zweisäurigen Base krystallisirt in Tafeln oder Nadeln; leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol, unlöslich in Aether und concentrirter kalter Salzsäure. Es reducirt leicht Silber-, Gold- und Platinsalze. Das Zinndoppelsalz $C_{16}H_{20}N_2O_3 \cdot (HCl \cdot SnCl_2)_2$ krystallisirt in rhombischen Blättchen, leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol. Das Platinsalz $C_{16}H_{20}N_2O_3 \cdot PtCl_6H_2$ bildet kleine gelbliche, in Alkohol, Aether und kalter concentrirter Salzsäure unlösliche Krystalle. Das salpetersaure Salz $C_{16}H_{20}N_2O_3 \cdot 2HNO_3$ krystallisirt in Nadeln; das Sulfat $C_{16}H_{20}N_2O_3 \cdot H_2SO_4$ in Nadeln, löslich in heissem Wasser, wenig löslich in kaltem und in Alkohol⁴⁰⁾.

Diphenylenoxyd $C_{12}H_8O = H_4C_6-O-C_6H_4$ wird in der Weise dargestellt,

dass Phosphorsäurephenylester mit dem mindestens $2\frac{1}{2}$ fachen Gewichte frisch geglühten Kalkes^{41) 42) 39)} oder dass Phenol mit 1 bis 1,5 Thln. Bleioxyd destillirt wird, das Destillat mit warmer Kali- oder Natronlauge und Wasser gewaschen und entweder sofort aus Alkohol umkrystallisirt wird, oder erst nach nochmaliger Destillation, wobei das über 300° Destillirende besonders aufzufangen ist^{43) 44)}. Die Ausbeute bei der Darstellung aus Phenol und Bleioxyd wird zu nur 3 bis 4 Proc. angegeben. Diphenylenoxyd findet sich auch in geringer Menge im Stuppfett⁴⁵⁾.

Das Diphenylenoxyd stellt, aus Weingeist krystallisirt, kleine farblose Blättchen dar, von angenehmem Geruch; es schmilzt bei 80° bis 81° und siedet bei 287° bis 288° ; ist unlöslich in Wasser, ziemlich leicht löslich in Weingeist und wird von Aether, Benzol und Eisessig in grossen Mengen aufgenommen. Es lässt sich mit Fünffach-Chlorphosphor destilliren, ohne dass die beiden Körper auf einander wirken. Wird aber Phosphoroxychlorid zugesetzt und im Rohr auf 220° erhitzt, so bildet sich ein bei 92° schmelzender chlorhaltiger Körper. Ueber glühenden Zinkstaub destillirt Diphenylenoxyd unverändert weg. Jodwasserstoff ist auch bei 250° ohne Wirkung. Mit Pikrinsäure vereinigt sich das Diphenylenoxyd zu einer Verbindung, die, aus Alkohol umkrystallisirt, bei 94° schmilzt⁴³⁾ 44). In einer Lösung von Schwefelkohlenstoff mit Brom in geringem Ueberschuss versetzt geht das Diphenylenoxyd leicht in Dibromdiphenylenoxyd $C_{12}H_8Br_2O$ über. Dasselbe krystallisirt, nachdem es mit Kalilauge und Wasser gewaschen ist, aus Weingeist in kleinen glänzenden farblosen Blättchen; ziemlich schwer löslich in Weingeist, leichter in Benzol, Eisessig und Aether. Es schmilzt bei 185° und destillirt bei höherer Temperatur unzersetzt⁴²⁾. Bei vorsichtiger Behandlung mit rauchender Salpetersäure verwandelt sich das Diphenylenoxyd leicht in ein schweres gelbes Pulver von Dinitro-diphenylenoxyd $C_{12}H_6(NO_2)_2O$. Dasselbe krystallisirt aus Weingeist in undeutlichen Krystallen, die getrocknet ein leichtes voluminöses weisses Pulver darstellen; sehr schwer löslich in Weingeist, leichter in Aether, Benzol und Eisessig; schmilzt bei 200° und sublimirt zum Theil unzersetzt; geht bei der Behandlung mit Zinn und Salzsäure in einen Amidokörper über, der sich, wie der Amidophenyläther, an der Luft rasch dunkel färbt. In concentrirter englischer Schwefelsäure löst sich Diphenylenoxyd in der Kälte und in der Wärme unter Bildung derselben Diphenylenoxyddisulfosäure $C_{12}H_6(SO_3H)_2O$. Letztere ist zerfliesslich, lässt sich aber im Exsiccator krystallisirt erhalten. Das Bariumsalz $C_{12}H_6S_2O_7 \cdot Ba$ fällt beim Erkalten heiss gesättigter Lösungen in Nadeln, die bei 150° noch 1 Mol. Wasser enthalten. Die Lösung des Salzes zeigt auch bei starker Verdünnung schön blaue Fluorescenz. Eisenchlorid färbt weder das Salz, noch die freie Säure⁴³⁾.

Homologe Diphenole.

Dimethoxyphenylmethan $C_{15}H_{16}O_2 = CH_2(C_6H_4 \cdot OCH_3)_2$. Etwa 60 g Anisol und 15 g Methylal werden mit 280 g Eisessig verdünnt und hierzu eine abgekühlte Mischung von 36 g Schwefelsäure und 280 g Eisessig gegossen. Die Flüssigkeit erwärmt sich, wird erst röthlich, dann schön blauviolett. Wird nach etwa 24 Stunden mit Natronlauge neutralisirt, mit Aether extrahirt und der nach Verdunsten des Aethers bleibende Rückstand destillirt, so gehen zunächst Aether, Methylalkohol, Methylal, Phenol und Anisol über; dann steigt das Thermometer rasch bis 360° . Das oberhalb dieser Temperatur übergehende farblose Oel erstarrt in der Vorlage krystallinisch. In wenig Alkohol gelöst und durch einen Krystall zum Krystallisiren gebracht, bildet das Dimethoxyphenylmethan, welches aus 2 Mol. Anisol und 1 Mol. Methylal unter Abspaltung von 2 Mol. Methylalkohol entstanden ist, kleine, weisse, fettglänzende, irisirende, rhombische Blättchen vom Schmelzpunkt 52° ; unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, Eisessig, Benzol. Es löst sich in concentrirter Schwefelsäure zumal beim Erwärmen mit rother Farbe und wird aus dieser Lösung von Wasser nicht wieder gefällt. Rauchende Salpetersäure wirkt heftig ein und liefert Nitroproducte. Es gelang nicht, die Methylgruppen mittelst Jodwasserstoffsäure durch Wasserstoff zu ersetzen. Der Aether ist vielleicht mit dem gleich zu erwähnenden Methyläther des p-Dioxydiphenylmethans identisch⁴⁶⁾.

p-Dioxydiphenylmethan $C_{13}H_{12}O_2 = CH_2(C_6H_4 \cdot OH)_2$, mit dem Diphenol, von welchem sich der eben beschriebene Dimethyläther ableitet, isomer oder mit ihm identisch, wird aus Diphenylmethan mittelst dessen Disulfosäure hergestellt⁴⁷⁾. Zu dem Ende wird Diphenylmethan in kleinen Mengen nach und nach in ein Gemenge von englischer und rauchender Schwefelsäure eingetragen und das Gemisch auf dem Wasserbad erwärmt, bis sich eine Probe in Wasser klar löst. Die wässrige Lösung der Disulfosäure wird dann mit gepulverter Kreide behandelt, die filtrirte Lösung des Kalksalzes mit der berechneten Menge Pottasche zerlegt und das durch Eindampfen der neuerdings filtrirten Flüssigkeit gewonnene Kalisalz der Diphenyldisulfosäure mit dem doppelten Gewicht Aetzkali etwa eine Stunde unter Umrühren geschmolzen. Aus der wässrigen Lösung der Schmelze fällt verdünnte Schwefelsäure das neue Diphenol, welches dann durch häufiges Umkrystallisiren aus heissem Wasser zu

reinigen ist. Es fällt dabei zunächst in Blättchen, nach mehrmaligem Umkrystallisiren aber in feinen Nadeln, die in Berührung mit den Blättchen wieder in diese übergehen. Aus Alkohol, in welchem es reichlich löslich ist, fällt es bei langsamem Verdunsten in compacten Krystallen, die wahrscheinlich dem monoklinen System angehören. Es ist ferner leicht löslich in Aether, ziemlich leicht in Chloroform, unlöslich in Schwefelkohlenstoff. Aus einer Lösung in Kalilauge wird es schon durch Kohlensäure gefällt. Das p-Dioxydiphenylmethan schmilzt bei 158° und sublimirt bei höherer Temperatur, ist aber mit Wasserdämpfen nicht flüchtig. Seine wässrige Lösung giebt mit Eisenchlorid eine braungelbe Trübung, die sich bei längerem Stehen an der Luft in eine purpurrothe Färbung verwandelt. Essigsaures Blei bewirkt eine Trübung, Bromwasser noch in starker Verdünnung eine gelbe Fällung oder Trübung. Mit Kalihydrat längere Zeit bei einer Temperatur von annähernd 300° geschmolzen, zerfällt das p-Dioxydiphenylmethan unter Oxydation der Methylengruppe in p-Oxybenzoesäure und Phenol. Der Diäthyläther $C_8H_{10}(OC_2H_5)_2$ und der Dibenzoyläther $C_{18}H_{10}(OC_7H_5O)_2$ werden bei der Oxydation mit Chromsäure in essigsaurer Lösung in die entsprechenden Aether des p-Dioxybenzophenons verwandelt. Saure und neutrale Alkalisalze des Dioxydiphenylmethans erhält man als weisse, an der Luft veränderliche krystallinische Pulver, wenn man die ätherische Lösung des Phenols mit titrirter alkalischer Lösung von Kali oder Natron zusammenbringt. Diese Salze lösen sich leicht in Wasser oder Alkohol, und zwar mit grüner Farbe; in Aether sind sie schwer löslich. Das neutrale Bariumsalz $C_{18}H_{10}O_2$.Ba scheidet sich, wenn das Phenol mit etwas überschüssigem Barytwasser im Vacuum verdunstet wird, in kleinen, leicht veränderlichen Krystallen aus. Alkyl-Aether bilden sich bei der Digestion des Kaliumsalzes mit Alkohol und Jodmethyl oder Jodäthyl am Rückflusskühler oder im zugeschmolzenen Rohre. Dimethoxyldiphenylmethan $CH_2(C_6H_4.OCH_3)_2$ stellt weisse Krystallblätter dar, die bei 48° bis 49° schmelzen und bei 330° bis 340° sieden; unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Der Aether ist nach der Ansicht des Darstellers identisch mit dem eben erwähnten aus Anisol und Methylal dargestellten Aether. Diäthoxyldiphenylmethan $CH_2(C_6H_4.OC_2H_5)_2$ bildet weisse schimmernde Schüppchen vom Schmelzpunkt 38° bis 39° . Saure alkoholische Aether liessen sich nicht rein darstellen. Beim Erhitzen des Dioxydiphenylmethans mit überschüssigem Acetylchlorid entsteht Diacetyldioxydiphenylmethan $CH_2(C_6H_4.OC_2H_3O)_2$, welches aus Alkohol in gut ausgebildeten farblosen Prismen krystallisirt. Schmelzpunkt 69° bis 70° . Dibenzoyldioxydiphenylmethan $CH_2(C_6H_4.OC_7H_5O)_2$, in analoger Weise dargestellt, krystallisirt aus Alkohol in Nadeln vom Schmelzpunkt 156° . Brom wirkt auf das Dioxydiphenylmethan in folgender Weise ein: Bei directer Einwirkung von Bromdämpfen auf das Phenol tritt schon bei gewöhnlicher Temperatur vollständige Zersetzung ein. Auch die Einwirkung von Bromwasser auf die ätherische Lösung des Diphenols liefert kein günstiges Resultat. Dagegen entsteht ein Tetrabromdioxydiphenylmethan $C_{18}H_8Br_4O_2$, wenn eine heisse wässrige Lösung des Diphenols mit Bromwasser versetzt und der ausgeschiedene harzartige Körper aus Alkohol umkrystallisirt wird. Derselbe Körper bildet sich, wenn das aus ätherischer Lösung des Diphenols durch Brom in der Kälte gefällte krystallinische Additionsproduct von der wahrscheinlichen Zusammensetzung $C_{18}H_8Br_4O_2$ mit Alkohol gekocht wird. Es stellt im reinen Zustande kleine, röthlich schimmernde Blättchen dar; Schmelzpunkt 225° ; unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether; löslich in Natriumcarbonat unter Entwicklung von Kohlensäure⁴⁷⁾.

Methylendiphenyloxyd $CH_2(C_6H_4)_2O$ wird dargestellt⁴⁸⁾, indem 2 Thle. Phenol mit 1 Thl. Aluminiumchlorid unter Rückfluss erhitzt werden, bis die Salzsäureentwicklung aufhört (ca. $1\frac{1}{2}$ Stunden). Dann wird destillirt, das Destillat durch Schütteln mit Natronlauge von Phenol befreit, mit Wasserdampf destillirt und darauf für sich fractionirt. Nachdem etwas Benzol übergegangen, destillirt gegen 260° Diphenyläther und gegen 290° Methylendiphenyloxyd. Aus heissem Alkohol umkrystallisirt bildet das letztere weisse Blättchen, welche bei $98,5^{\circ}$ schmelzen und bei 315° sieden. Von Eisessig, Weingeist und Petroleumäther wird es in der Kälte spärlich, in der Wärme reichlich gelöst. Von Jodwasserstoffsäure wird es bei einer Temperatur von 190° nicht angegriffen. Wird es, in Eisessig gelöst, mit so viel Chromsäure erwärmt, als zur Ersetzung des Methylenwasserstoffs durch Sauerstoff nöthig ist, so resultirt

Carbonyldiphenyloxyd oder Carbodiphenyloxyd $CO(C_6H_4)_2O$, welches aus der essigsäuren Lösung durch Wasser in Form weisser Flocken gefällt wird⁴⁹⁾. Dasselbe Keton entsteht in geringer Menge neben Diphenylenoxyd beim Ueber-

leiten von Phenoldämpfen über erhitztes Bleioxyd⁴⁸⁾. Es entsteht ferner bei der Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf basisch salicylsaures Natron oder Kali, durch Destillation von Phosphorsäurephenylester mit dem gleichen Gewicht neutralen oder basischen salicylsäuren Alkalien (neben Phenylbenzoesäure, Diphenyloxyd und Diphenylenoxyd) und durch trockne Destillation von o-chlorbenzoesäurem Natron⁴⁹⁾. Es krystallisiert aus Alkohol in langen Nadeln, schmilzt bei 173° bis 174°, siedet unzersetzt oberhalb 300° und ist auch mit Wasserdämpfen flüchtig. Es liefert beim Zusammenreiben mit Brom ein bei 211° bis 212° schmelzendes, aus Alkohol in Nadeln krystallisierendes Dibromderivat $C_{12}H_6Br_2O_2$ ⁴⁸⁾ 49). Auch Salpetersäure und Schwefelsäure erzeugen Substitutionsproducte. Rauchende Jodwasserstoffsäure verwandelt es bei 160° vollständig in Methylendiphenylenoxyd, aus welchem es durch Oxydation dargestellt wurde. Natriumamalgam verwandelt es in alkoholischer Lösung wesentlich in eine gut krystallisierende, bei 199° schmelzende Verbindung $C_{26}H_{18}O_8$, welche also aus 2 Mol. des Ketons durch Zutreten von 2 At. Wasserstoff und Eliminieren eines Atoms Sauerstoff hervorgeht. Sie wird durch Chromsäure in das Keton zurückverwandelt, von Essigsäureanhydrid bei 170° in Methylendiphenyloxyd und das Keton gespalten⁴⁹⁾. Durch fortgesetztes Schmelzen mit Kali wird das Carbodiphenyloxyd in Phenol und Salicylsäure gespalten. Unterbricht man aber die Operation, wenn die Schmelze einen bräunlichen Brei bildet, so hat sich unter Aufnahme von 1 Mol. Wasser

Carbonyldioxydiphenyl $CO(C_6H_4OH)_2$ gebildet; isomer mit Salicylphenol und p-Dioxybenzophenon [s. S. 128]⁴⁸⁾ 49). Es scheidet sich aus Ligroin in rhombischen oder monoklinen, bei 59,5° schmelzenden Prismen aus; in Aether, Alkohol und Chloroform leicht löslich. Metalle ersetzen darin 1 At. Wasserstoff unter Bildung krystallisirter Salze. Alkohol- und Säureradicalc ersetzen auch 2 At. Wasserstoff. Der Monomethyläther $CO=C_{12}H_8(OH)OCH_3$ schmilzt bei 69°, der Dimethyläther $CO(C_6H_4.OCH_3)_2$ bei 98°, die Diacetylverbindung $CO(C_6H_4.OC_2H_5O)_2$ bei 83°, die Dibenzoylverbindung $CO(C_6H_4.OC_7H_5O)_2$ bei 104°. Carbonyldioxydiphenyl ist keine Carbonsäure, wie früher⁴⁸⁾ angenommen wurde. Beim Erhitzen mit Natronlauge oder verdünnter Salpetersäure geht es wieder in Carbonyldiphenyloxyd über. Mit Salzsäure auf 200° erhitzt, zerfällt es in Phenol und Kohlensäure. Mit Jodwasserstoff und rothem Phosphor auf 160° erhitzt wird es, wie das Carbonyldiphenyloxyd, zu Methylendiphenyloxyd reducirt. In derselben Reaction entsteht daneben die Aetherphosphorsäure $C_{13}H_9O.PO(OH)_2$, welche sich auch beim Erwärmen von Chlorphosphor mit einer Lösung von Methylendiphenyloxyd in Phosphoroxychlorid bildet. Mit Natronlauge gewaschen und aus Alkohol umkrystallisiert bildet diese Aetherphosphorsäure feine glänzende Nadeln vom Schmelzpunkt 255°, schwer löslich in Wasser und Aether. Verdünnte Salpetersäure spaltet sie in Phosphorsäure und Carbonyldiphenyloxyd, rauchende Salpetersäure und rauchende Salzsäure wirken auch bei hoher Temperatur nicht auf dieselbe ein⁴⁹⁾.

Ein dem Carbodiphenyloxyd isomeres Oxydiphenylenketon $C_{12}H_8O.CO$, welches in Alkalien löslich ist und bei 91° schmilzt, entsteht bei der Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf neutrales salicylsaures Natron, nicht Kali, sowie auf Salicylsäureäther. Die Constitution desselben und sein Verhältniss zu dem isomeren Keton ist nicht aufgeklärt. Es ist gegen Kalihydrat und Jodwasserstoff weit beständiger als dieses. Aetzkalk dagegen, welcher auf das bei 174° schmelzende Keton kaum reagirt, zersetzt es unter Bildung von Diphenylenoxyd und Diphenylketon. Bei der Destillation über Zinkstaub zerfällt es in einen in Natronlauge löslichen Körper und Diphenyl. Durch Essigsäureanhydrid und Acetylchlorid wird es auch bei hoher Temperatur nicht verändert. Rauchende Salpetersäure löst es unter Bildung eines Körpers von der Zusammensetzung $C_{12}H_7NO_4$ und dem Schmelzpunkt 224°. Bei weiterer Einwirkung entsteht ein Dinitroproduct. Brom in Gegenwart von Wasser erzeugt Monobromoxydiphenylenketon $(C_{12}H_7BrO)CO$ vom Schmelzpunkt 193°; concentrirte Schwefelsäure eine Disulfosäure⁴⁸⁾.

Dioxytriphenylmethan $C_6H_5.CH(C_6H_4.OH)_2$ ist als Leukoverbindung des Benzaurins schon oben beschrieben worden. Es entsteht auch bei der Behandlung von Diamidotriphenylmethan mit wässriger salpetriger Säure²³⁾ 52).

Die gemischten Diphenole, welche die Radicale Phenylen und Naphtylen enthalten, s. in dem Artikel Naphtol.

Diphenoläthan, symmetrisches oder Dioxydibenzyl $HO.C_6H_4.CH_2.OH$. $C_6H_4.OH$ wird aus Dibenzyldisulfosäure dargestellt, welche beim Schmelzen mit Kali zunächst Oxydibenzylsulfosäure und bei weiterer Einwirkung neben p-Oxybenzoesäure und Spuren Phenol und Benzoesäure auch Dioxydibenzyl liefert. Es krystallisiert aus Wasser, in dem es sich in der Kälte fast nicht, in der Wärme ziem-

lich leicht löst, in Blättchen vom Schmelzpunkt 185° ; es sublimirt in Nadeln und wird durch Sublimation gereinigt. Die p-Oxybenzoesäure bleibt beim Ansäuern der Lösung der Kalischmelze in Lösung; Dioxydibenzyl wird allein gefällt⁶⁰).

Diphenoläthan, unsymmetrisches $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OH})_2$. Nachdem verschiedene Versuche, Verbindungen von Phenol mit Aldehyd darzustellen, zu keinem greifbaren Resultat geführt hatten¹⁶), gelang es, Diphenoläthan aus Phenol und Paraldehyd mit Hilfe von Zinntetrachlorid, welches sich auch bei der Darstellung der Phtaleine gut bewährt hat, herzustellen⁶¹). Zu einem kalt gehaltenen Gemisch von Paraldehyd und einem kleinen Ueberschuss von geschmolzenem Phenol wird tropfenweise unter fortwährendem Umschütteln Zinnchlorid hinzugefügt. Wenn nach halbstündigem Stehen noch Dämpfe von Zinnchlorid an dem Product bemerkbar sind, wird mit kaltem und warmem Wasser gewaschen, mit überhitztem Wasserdampf etwas Phenol und eine stechend riechende Flüssigkeit, wahrscheinlich Crotonaldehyd, abdestillirt, das zurückbleibende Harz in Aether gelöst, mit Chlorcalcium getrocknet und eingedampft; dann bei einem 10 mm nicht übersteigenden Druck und einer Temperatur von 225° bis 230° destillirt, das Destillat wiederholt mit Ligroin ausgekocht, in Benzol gelöst und bis zur Trübung mit Ligroin versetzt. Nach einigen Stunden haben sich weisse, concentrisch gruppirte starke Nadeln von Diphenoläthan abgeschieden. Sie enthalten wie es scheint $\frac{1}{2}$ Mol. Krystallbenzol, welches sie über Schwefelsäure nicht verlieren. Aus heissem Wasser krystallisirt Diphenoläthan in glänzenden, weissen und weichen Blättchen. Es schmilzt bei 122° , röthet sich stark bei 180° und zersetzt sich unter Verkohlung bei 230° . Es ist in Natronlauge und Ammoniak leicht löslich und wird durch Säuren wieder gefällt. Beim Schmelzen mit Kali verkohlt es oberhalb 180° . In der wässrigen Lösung erzeugt basisches Bleiacetat einen weissen Niederschlag, der sich in Essigsäure leicht löst. Eisenchlorid ruft einen gelbbraunen Niederschlag hervor; salpetrige Säure eine dunkelgrüne Färbung. Beim Erwärmen mit ammoniakalischer Silberlösung zersetzt es sich rasch unter Abscheidung eines Silberspiegels und Entwicklung von Aldehydgeruch. Brom liefert in essigsaurer Lösung ein krystallisirtes Bromderivat. Dibenzoyldiphenoläthan $\text{C}_{14}\text{H}_{12}(\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{O})_2$ wird durch dreistündiges Kochen von Diphenoläthan mit Benzoylchlorid, Waschen des Productes mit Pottasche und Wasser, Trocknen und Umkrystallisiren aus siedendem Alkohol in feinen glänzenden gelblichweissen langen Nadeln gewonnen; Schmelzpunkt 152° ; schwer löslich in Alkohol, Aether und Benzol. Aus Aceton, in welchem es am leichtesten löslich ist, krystallisirt es in Prismen⁶¹).

Diphenoltrichloräthan $\text{CCl}_3 \cdot \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_4\text{OH})_2$ wird in der Weise dargestellt, dass man ein inniges Gemisch von 2 Mol. Phenol und 1 Mol. Chloral bei 0° mit dem gleichen Volum eines Gemisches von 3 Raumtheilen Vitriolöl und 1 Thl. Eisessig übergiesst und das Product, sobald es sich zu erhitzen anfängt, in Wasser giesst. In dem Wasser wird es allmählig fest, flockig, körnig, bisweilen krystallinisch. Es wird dann mit Wasser in der Wärme digerirt, bis der Phenolgeruch verschwunden ist, getrocknet, gepulvert, aus Benzol-Alkohol umkrystallisirt und mit Benzol gewaschen. Es bildet dann kleine Krystalle, die bei 202° unter Zersetzung schmelzen; leicht löslich in Alkohol, Aether, Eisessig und heissem Benzol. In Kalilauge löst es sich mit rother Farbe; Säuren scheiden aus der Lösung ein schmieriges Product ab. Beim Kochen mit alkoholischer Kalilauge wird Chlorkalium abgespalten. Das durch Kochen mit Essigsäureanhydrid hergestellte Diacetat $\text{C}_{14}\text{H}_9\text{Cl}_3(\text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_3\text{O})_2$ bildet, aus wenig Alkohol umkrystallisirt, kleine Nadeln vom Schmelzpunkt 138° ⁴⁶). Wird Diphenoltrichloräthan in Alkohol gelöst und mit nach und nach eingetragenem Zinkstaub am Rückflusskühler gekocht, bis die durch Wasser gefällte Substanz kein Chlor mehr enthält, was gewöhnlich nach 24 Stunden eintritt; wird dann filtrirt, das Zink noch mit heissem Alkohol ausgewaschen, das Filtrat nach Verdunsten des Alkohols in Wasser gegossen, so scheidet sich

Diphenoläthylen $\text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OH})_2$ ab; zunächst flockig oder schmierig. Aus Eisessig umkrystallisirt erscheint es in kleinen weissen Krystallen, die bei 280° unter Zersetzung schmelzen; leicht löslich in Alkohol, Aether und heissem Eisessig; schwer in Benzol, wenig in Schwefelkohlenstoff. Verdünnte Kalilauge löst es in der Kälte und hinterlässt beim Eindampfen Krystalle der Kaliverbindung. Das Diacetat $\text{C}_{14}\text{H}_{10}(\text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_3\text{O})_2$ bildet Krystalle, die bei 213° schmelzen, ziemlich schwer löslich in heissem Alkohol, Aether, Benzol und Eisessig; fast unlöslich in kaltem Alkohol.

Unter der Einwirkung von Chlor, Brom, Salpetersäure und Schwefelsäure liefert das Diphenoläthylen Substitutionsproducte⁴⁶).

Weitere Substitutionsproducte des Phenols durch organische Radicale.

p-Benzoylphenol, Benzophenol, p-Oxybenzophenon $C_6H_5.CO.C_6H_4.OH$. Das Benzoat dieses Benzoylphenols bildet sich, wenn Phenol mit 2 Mol. Benzoylchlorid erst für sich und dann unter Zusatz von etwas Zink erhitzt wird¹⁾; weiter entsteht es bei der Einwirkung von Benzotrichlorid und Zinkoxyd oder von Benzoylchlorid und Chlorzink auf Phenylbenzoat²⁾; oder, wenn Benzoanilin mit 2 Mol. Schwefelsäure und 1 Mol. Kaliumnitrit und viel Wasser aufgeköcht wird³⁾. Zur Darstellung²⁾ werden 30 g Phenol mit 45 g Benzoylchlorid bis zum Aufhören der Chlorwasserstoffentwicklung (Phenylbenzoat), dann nach erneutem Zusatz von 45 g Benzoylchlorid allmählig im Oelbad auf 180° erhitzt. Setzt man jetzt eine Messerspitze vollkommen trocknen gepulverten Chlorzinks hinzu, so erfolgt Entwicklung von Chlorwasserstoff. Mit dem Zusatz von Chlorzink fährt man bei der angegebenen Temperatur fort, bis keine Salzsäure mehr entwickelt wird. Ist der Process, der einige Stunden dauert, beendet, so giesst man das Product in Alkohol und krystallisirt die ausgeschiedenen Blättchen von Benzophenolbenzoat aus Alkohol um. Durch Kochen mit alkoholischer Kalilauge wird der Aether verseift, das Benzophenol durch Kohlensäure gefällt, ein Rest desselben durch Aether extrahirt und aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Das Benzophenol krystallisirt aus Alkohol in farblosen glänzenden Blättchen, aus Eisessig in derben, beiderseits zugespitzten Prismen; es ist wenig löslich in kaltem, leichter in heissem Wasser; leicht in Alkohol, Aether und Eisessig. Es schmilzt bei 134° und destillirt bei höherer Temperatur ohne erhebliche Zersetzung. In den fixen Alkalien und in Ammoniak löst es sich auf und wird durch Säuren, selbst durch Kohlensäure wieder gefällt. Aus der Lösung des Ammoniumsalzes werden die Salze des Bariums resp. Calciums durch Chlorbarium resp. Chlorcalcium flockig gefällt. Schmelzendes Kali spaltet das Benzophenol in Benzol und p-Oxybenzoesäure. In Gegenwart von Wasser wird das Benzophenol von Natriumamalgam zu Benzhydriphenol oder Oxybenzhydrol $C_6H_5.CHOH.C_6H_4.OH$ reducirt, welches aus heissem Wasser in seideglänzenden, bei 161° schmelzenden Nadeln krystallisirt; es ist leicht löslich in Alkohol und Aether, weniger in Benzol. Durch Eisenchlorid wird es roth gefärbt. Bei der Reduction des Benzophenols mit Zink und Salzsäure entsteht ein anderes Product, vermuthlich ein Pinakon. Beim Ueberleiten von Benzophenol über erhitzten Zinkstaub destillirt ein Gemenge von Kohlenwasserstoffen, welches neben Benzol grösstentheils aus Diphenylmethan besteht²⁾. Wird Benzophenol erst mit Phosphortrichlorid und dann mit Phenol und Schwefelsäure erhitzt, so entsteht ein corallinähnlicher Farbstoff, der aus alkalischer Lösung durch schweflige Säure als orangerothes Pulver gefällt wird, welches unter Wasser zu einem rothbraunen Harz mit grünem Schimmer schmilzt und sich in Alkalien intensiv violettroth färbt. Derselbe Farbstoff entsteht wahrscheinlich auch bei der Einwirkung von Benzotrichlorid auf Phenol³⁾. Benzophenolacetat $C_6H_5.CO.C_6H_4.O(C_2H_5O)$ wird durch Erhitzen von Benzophenol mit Essigsäureanhydrid oder Acetylchlorid hergestellt; es krystallisirt aus Alkohol in Nadeln vom Schmelzpunkt 81°; von Alkalien wird es bei gelindem Erwärmen verseift. Phenylacetat wird beim Erwärmen mit 1 Mol. Benzoylchlorid und etwas Chlorzink glatt in Phenylbenzoat verwandelt. Bei Anwendung von mehr Benzoylchlorid resultirt dann Benzophenolbenzoat $C_6H_5.CO.C_6H_4.O(C_2H_5O)$. Dieser Aether, welcher auch beim Erhitzen von Benzophenol mit Benzoylchlorid leicht entsteht, krystallisirt aus Alkohol in glänzenden Blättchen, aus Aether in grossen farblosen Tafeln; wenig löslich in Wasser, reichlich in Eisessig und Benzol; schwer in kaltem, leicht in heissem Alkohol. Er schmilzt bei 112,5°. Von Alkalien wird er erst in der Wärme verseift²⁾.

Salicylphenol, o-Dioxybenzophenon $C_6H_4(OH).CO.C_6H_4(OH)$. Ein Gemisch von Salicylsäure, Phenol und Zinnchlorid, zu gleichen Gewichtstheilen im Oelbad auf 115° bis 120° erhitzt, bildet Anfangs eine klare farblose Schmelze, die aber bald röthlichgelb wird und rothgelbe Krystalle abscheidet. Wenn die Abscheidung nicht mehr zunimmt, was bei Anwendung von 50 g Phenol nach 20 Stunden der Fall zu sein pflegt, extrahirt man die Schmelze mit lauwarmem Wasser, nimmt das ungelöst gebliebene, nach einiger Zeit erstarrende Oel in heisser Natriumcarbonatlösung auf, fällt nach dem Filtriren die erkaltete Lösung mit Kohlensäure, löst neuerdings in Alkali, fällt wieder mit Kohlensäure und krystallisirt noch ein oder zwei Male aus heissem Benzol um. Das so gewonnene Salicylphenol krystallisirt aus Weingeist in kleinen, aus heissem Wasser bei langsamem Erkalten in grossen glänzenden blassgelben Blättern, aus Benzol

in Pyramiden mit geraden Endflächen. In Alkalien löst es sich mit gelber Farbe; in kaltem Wasser so gut wie gar nicht. Es schmilzt bei 143° bis 144° . Mit Zinnchlorid verbindet es sich zu hellgelben Nadeln. In alkalischer Lösung mit Natriumamalgam behandelt, nimmt es 2 At. Wasserstoff auf. Das durch Kohlensäure abgeschiedene Reductionsproduct, o-Dioxybenzhydrol $C_6H_4(OH).CHOH.C_6H_4OH$, stellt einen weissen amorphen Körper dar, der beim Reiben stark elektrisch wird. In kaltem Wasser unlöslich, löst es sich in heissem Alkohol leicht auf. Es schmilzt bei 160° bis 165° unter Zersetzung. Beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid und trockenem Natriumacetat liefert das Salicylphenol ein Diacetyl-Salicylphenol $C_6H_4O(C_2H_5O).CO.C_6H_4O(C_2H_5O)$. Dasselbe bildet weisse Nadeln, leicht löslich in heissem Alkohol, mässig schwer in heissem Wasser. Es schmilzt bei 87° bis 88° ; von heisser Kalilauge wird es verseift⁴⁾.

p-Oxybenzoyl-phenol, p-Dioxybenzophenon (α) $(HO)C_6H_4.CO.C_6H_4(OH)$, dem vorigen isomer, bildet sich auf verschiedenen Wegen. Erstens, wenn man den Dibenzoyl- oder den Diacetyläther des Dioxydiphenylmethans (siehe unten), in Eisessig gelöst, mit dem in Eisessig gelösten doppelten Quantum der theoretisch zur Oxydation nöthigen Menge Chromsäure mehrere Stunden am Rückflusskühler kocht. Ein Theil des neuen Dibenzoyläthers scheidet sich beim Erkalten in glänzenden Blättchen aus, ein anderer Theil wird durch Wasser gefällt. Aus den Aethern entsteht das p-Dioxybenzophenon beim Kochen derselben mit der berechneten Menge (2 Mol.) Kalihydrat, in Alkohol gelöst⁵⁾. Das p-Dioxybenzophenon entsteht ferner bei der Behandlung von α -Diamidobenzophenon mit salpetriger Säure⁶⁾; neben Phenol beim Erhitzen von Aurin mit Wasser auf 250° ³⁾; beim Erhitzen von Rosanilin mit Wasser auf 270° ⁶⁾ und beim Schmelzen von Phenolphthalein mit 4 Thln. Aetzkali⁷⁾. Das p-Dioxybenzophenon krystallisirt aus Wasser in dünnen Blättchen oder Nadeln; aus Alkohol in ansehnend monoklinen Tafeln oder Prismen vom Schmelzpunkt 210° ; wenig löslich in kaltem Wasser, leichter in heissem; leicht in Weingeist und Aether, ebenso in Aceton und warmem Eisessig; fast nicht in Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff⁸⁾. Es destillirt, für sich erhitzt, ohne Zersetzung; beim Schmelzen mit Kalihydrat bei hoher Temperatur zerfällt es in Kohlensäure und Phenol⁷⁾. Von Eisenchlorid wird es nicht gefärbt. Wird p-Dioxybenzophenon erst mit Phosphortrichlorid und nach Abdunsten des Ueberschusses des letzteren mit Phenol und Schwefelsäure erhitzt, so resultirt Aurin³⁾; von Natronlauge und Zinkstaub wird Dioxybenzophenon nicht reducirt; lässt man es aber in wässriger Lösung einige Tage mit Natriumamalgam in Berührung, so fällt Salzsäure einen röthlichen harzartigen Körper, wahrscheinlich Dioxybenzhydrol, welches sich sehr leicht mit einem zweiten Molekül unter Abgabe von Wasser condensirt^{3) 7)}. Bei der Behandlung von Dioxybenzophenon mit Benzoylchlorid resp. Acetylchlorid entstehen die entsprechenden Aether^{6) 7)}. Der Dibenzoyläther $(C_7H_5O_2)C_6H_4.CO.C_6H_4(C_7H_5O_2)$ schmilzt nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol, in dem er sich nur schwierig löst, bei 181° bis 182° . Der Diacetyläther $(C_2H_5O_2)C_6H_4.CO.C_6H_4(C_2H_5O_2)$ schmilzt bei 152° und ist in allen Lösungsmitteln etwas leichter-löslich als der Dibenzoyläther. Der Dimethyläther $(CH_3O)C_6H_4.CO.C_6H_4(OCH_3)$ bildet sich bei der Digestion von Dioxybenzophenon mit Jodmethyl und alkoholischer Natronlauge und ferner beim Kochen einer essigsauren Lösung von Anisilsäure mit Kaliumdichromat. Er krystallisirt aus heissem Alkohol in farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 144° ; ist unzersetzbar flüchtig; unlöslich in Wasser, leicht löslich in heissem Alkohol, Benzol und Chloroform⁹⁾. Durch Digestion mit Jodäthyl und alkoholischem Kali lässt sich ein in Alkalien löslicher Mono-Aethyläther $(OH)C_6H_4.CO.C_6H_4.OC_2H_5$, Schmelzpunkt 146° bis 147° , und ein in Alkalien unlöslicher Diäthyläther $(C_2H_5O)C_6H_4.CO.C_6H_4(OC_2H_5)$, Schmelzpunkt 131° , darstellen⁵⁾. Der Diäthyläther entsteht auch bei der Oxydation des Diäthyläthers des Dioxydiphenylmethans mit Chromsäure und Eisessig¹⁰⁾; Tetrabrom-Dioxybenzophenon $C_{12}H_4Br_4(OH)_2CO$ entsteht beim Versetzen einer alkoholischen Lösung von Dioxybenzophenon mit einer Lösung von Brom in Eisessig. Es krystallisirt aus Alkohol in Nadeln oder Prismen vom Schmelzpunkt 213° bis 214° , ist unzersetzbar flüchtig; schwer löslich in Holzgeist und Aceton, leichter in Alkohol und Eisessig; fast unlöslich in Chloroform und Schwefelkohlenstoff. Aus der ammoniakalischen Lösung fällt Chlorbarium das Barytsalz krystallinisch. Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid resultirt ein Tetrabrom-Diacetyläther $C_{12}H_4Br_4O(OC_2H_5O)_2$, welcher in langen Nadeln krystallisirt⁷⁾. Ein in einer Chloroformlösung hergestellter Dibrom-Dimethyläther $C_{12}H_6Br_2(OCH_3)_2CO$ krystallisirt aus Benzol in Nadeln vom Schmelzpunkt 181° ; schwer löslich in Alkohol, leicht in Chloroform und Benzol⁹⁾.

β -Dioxybenzophenon, den beiden vorigen isomer und durch Behandlung von β -Diamidobenzophenon¹¹⁾ mit Kaliumnitrit und Schwefelsäure gewonnen, ist

in Wasser viel leichter löslich als die α -Verbindung und krystallisirt daraus in kleinen weissen sternförmig gruppirten Nadeln vom Schmelzpunkt 161° bis 162° . Der durch Erhitzen mit Benzoylchlorid dargestellte Dibenzoyläther $C_{15}H_8(C_7H_5O_2)_2CO$ krystallisirt aus Alkohol in seidenglänzenden Blättchen, welche bei 101° bis 102° schmelzen; der Diacetyläther $C_{12}H_8(C_2H_3O_2)_2CO$ krystallisirt ebenso und schmilzt bei 89° bis 90° . Schmelzendes Kalihydrat spaltet das β -Dioxybenzophenon in Phenol und p-Oxybenzoesäure¹²⁾.

Ein viertes Isomeres s. S. 124 unter Carbodiphenyloxyd.

Farbstoff aus Phenol und Glycerin. Erhält man 2 Thle. Glycerin, 2 Thle. Phenol und 3 Thle. Schwefelsäure längere Zeit bei einer Temperatur von 120° bis 130° , bis das Gemenge dunkelroth geworden ist, und löst die erkaltete Masse in Wasser, so fällt auf Zusatz von Salzsäure ein Farbstoff. Derselbe stellt nach dem Auswaschen und Trocknen ein schwarzbraunes Pulver dar, in Alkohol leicht löslich, wenig in Aether. Durch Alkalien wird er schön roth gefärbt; mit den alkalischen Erden und mit Bleioxyd giebt er Lacke. Beim Erhitzen mit Anilin liefert er einen rothen Farbstoff, der durch Ammoniak violett wird; von Woll- und Seide wird er aufgenommen. In gleicher Weise wie Phenol geben auch Pyrogallussäure und Thymol Farbstoffe¹³⁾.

Phenacetin $C_{15}H_{12}O_2$ entsteht aus 2 Mol. Phenol und 1 Mol. Essigsäureanhydrid unter Austritt von 3 Mol. Wasser. Zur Darstellung werden 10 g Phenol, 20 g Essigsäureanhydrid und 20 g Chlorzink 20 bis 30 Minuten am Rückflusskühler zum Sieden erhitzt. Die erkaltete Schmelze wird mit Wasser ausgewaschen und mit 5 proc. Salzsäure digerirt. Bei unvollständigem Neutralisiren der nach längerem Stehen filtrirten salzsauren Lösung mit Ammoniak fällt das Phenacetin in rothen Flocken aus. Bei 105° getrocknet ist es ein carminrothes Pulver; in Alkohol, Aether, Eisessig und Alkalien leicht löslich; weniger in Chloroform und Schwefelkohlenstoff; in Wasser und Benzol ganz unlöslich. Die Lösung in Säuren ist gelb, die in Alkalien himbeerroth, doch ist die Farbe sehr unbeständig. Mit Essigsäureanhydrid erhitzt, giebt das Phenacetin ein Acetylderivat, das in dunkelrothen Prismen krystallisirt und in Alkohol und Eisessig mit schön grüner Farbe löslich ist; es wurde indess nicht analysirt. Die Ausbeute an reinem Phenacetin ist überhaupt gering. Orcin und Resorcin liefern unter denselben Bedingungen ähnliche Farbstoffe^{14) 15)}.

In nahem Zusammenhang, vielleicht damit identisch ist das von Degener⁵⁹⁾ dargestellte Phenacetolin. Erhitzt man gleiche Moleküle Phenol, concentrirte Schwefelsäure und Eisessig am Rückflusskühler, so erhält man einen harzigen Rückstand, welcher aus einem in kochendem Wasser leichter löslichen braunen und einem schwerer löslichen grünen Körper besteht. Der erstere ist das Phenacetolin. Es ertheilt einer kohlen-sauren, Alkali enthaltenden Lösung eine rothe Farbe, welche bei der Neutralisation oder bei Säureüberschuss sofort ohne Zwischennüance verschwindet. Von den ätzenden Alkalien und alkalischen Erden wird es jedoch kaum merkbar gefärbt. Es wurde daher von Degener⁵⁹⁾ und später von Lunge⁶⁰⁾ als empfindlicher Indicator bei der Alkalimetrie, besonders zur Bestimmung von Alkalicarbonat neben kaustischen Alkalien empfohlen. Vergl. R. T. Thomsen⁶¹⁾.

Diphenopropionsäure $C_{15}H_{14}O_4 + H_2O$ entsteht durch Condensation von 1 Mol. Brenztraubensäure mit 2 Mol. Phenol unter Austritt von 1 Mol. Wasser. Zur Darstellung wird unter stetem Umschütteln Phenol in kleinen Antheilen in die durch eine Kältemischung stark abgekühlte Lösung der Brenztraubensäure in concentrirter Schwefelsäure eingetragen, die dunkelrothe Flüssigkeit einige Zeit stehen gelassen und dann auf Eis gegossen. Das hierbei ausfallende Product ist körnig, amorph; löslich in Aceton und Essigester; unlöslich in Benzol, Aether und Chloroform. Aus den Lösungen in Alkalien oder Ammoniak wird es durch Säuren wieder abgeschieden. Es röthet sich beim Erhitzen und verkohlt gegen 270° . Amorph sind auch das Bariumsalz $(C_{15}H_{13}O_4)_2Ba$, das Calciumsalz $(C_{15}H_{13}O_4)_2Ca$, das Blei- und Silbersalz, welche aus ammoniakalischer Lösung durch Chlorbarium, Chlorcalcium, Silbernitrat und Bleiacetat gefällt werden. Amorph ist auch ein in der Kälte in Gegenwart von Chloroform dargestelltes Dibromsubstitutionsproduct $C_{15}H_{12}Br_2O_4$; amorph ist auch die Acetyldiphenopropionsäure und deren Dibromderivat⁶²⁾.

Farbstoffe aus Salicylaldehyd resp. Paraoxybenzaldehyd und Phenol (Oxyaurin, Auron).

Bei seinen Untersuchungen über die Verbindungen der Aldehyde mit den Phenolen beobachtete Baeyer¹⁶⁾, dass bei allmählichem Zusatz von concentrirter

Schwefelsäure zu einem Gemisch von Benzaldehyd und Phenol ein röthliches Harz entsteht, welches sich in concentrirter Schwefelsäure mit rother, in Alkalien mit violetter Farbe löst. Er nahm an, dass dabei zunächst eine Verbindung von Bittermandelöl und Phenol entstehe, von der sich dann 2 Mol. unter Austritt von 1 Mol. Wasser zu dem Farbstoff verbanden. Durch Erwärmen von 1 Thl. Phenol, 2,5 Thln. Salicylaldehyd und 1 Thl. Schwefelsäure, die mit einem Drittel ihres Gewichtes an Eisessig verdünnt war, stellten dann Liebermann u. Schwarzer¹⁷⁾ einen rothen Farbstoff dar, den sie als Rosolsäure auffassten. Für Rosolsäure hielten auch Tiemann und Reimer¹⁸⁾ den Farbstoff, welcher bei der Einwirkung von Chloroform auf alkalische Phenollösung neben Salicyl- und Paraoxybenzaldehyd entsteht und welcher schon früher von Guareschi¹⁹⁾ beobachtet worden war. Nachdem dann durch Dale u. Schorlemmer's und durch Gräbe und Caro's Arbeiten ganz bestimmte Verbindungen als Aurin und Rosolsäure bezeichnet waren und Liebermann seinen Farbstoff analysirt hatte²⁰⁾, erkannte er ihn als verschieden von Aurin und von Rosolsäure. Trzcinski²¹⁾ stellte später den Farbstoff nach der Vorschrift von Liebermann her, gelangte bei der Analyse zu denselben Zahlen, welche zu der Formel $C_{19}H_{14}O_6$ führen, und nannte ihn daher Oxyaurin. Zu einem anderen Resultat kam Zulkowsky²²⁾, wenn er 50 Thle. Salicylaldehyd, 154 Thle. Phenol, 26 Thle. Eisessig und 82 Thle. Schwefelsäure allmählig mischte und nachher einen halben Tag auf 120° erhitzte. Indem er den durch Auskochen mit Wasser von Phenol befreiten Farbstoff in Natronlauge löste und die Lösung mit einem Ueberschuss schweflicher Säure behandelte, erhielt er einen ockergelben Niederschlag, während aus dem Filtrat nach dem Erwärmen auf 70° durch concentrirte Salzsäure ein orangegelber, grünen Metallglanz besitzender Farbstoff gefällt wurde. Der ockergelbe Niederschlag wurde dadurch gereinigt, dass er in Alkohol gelöst und durch Wasser und warme Salzsäure wieder abgeschieden wurde. Er bildet dann dunkle, metallisch grüne Körner, die sich in Alkalien mit tief rothvioletter Farbe lösen. Die Analyse ergab 77,18 Proc. C, 4,97 Proc. H und 0,74 Proc. S. Der zweite, orangegelb gefärbte und grünen Metallglanz zeigende Farbstoff gleicht in vielen Eigenschaften dem Corallin, unterscheidet sich dagegen wieder von ihm in manchen Punkten. Die Analyse desselben ergab 71,9 bis 72,8 Proc. C und 4,8 Proc. H. Einen corallinähnlichen Farbstoff erhielt auch Liebermann²⁰⁾ durch Zusammenreiben von 2 Thln. Paraoxybenzaldehyd, 3 Thln. Phenol und 4 Thln. Schwefelsäure. Nach mehrfacher Reinigung durch Ueberführen in das Magnesiumsalz besass dieser die Zusammensetzung $C_{28}H_{22}O_6$, und soll danach aus 2 Mol. Aldehyd, 2 Mol. Phenol und 1 At. Sauerstoff unter Austritt von Wasser entstanden sein. Zulkowsky²²⁾ stellte aus Paraoxybenzaldehyd und Phenol nach demselben Verfahren, welches er beim Salicylaldehyd anwendete, einen Farbstoff her, der durch schweflige Säure wieder in zwei zerlegt wurde. Der aus der schwefligsauren Lösung durch warme Salzsäure abgeschiedene aurinähnliche Farbstoff besass dieselbe Zusammensetzung wie jener aus Salicylaldehyd, nämlich $C_{28}H_{20}O_6$. Er hätte also zwei Wasserstoffatome weniger als der von Liebermann aus Paraoxybenzaldehyd dargestellte. Zulkowsky giebt ihm wegen seiner Aehnlichkeit mit dem Aurin den Namen Auron und glaubt, dass das Corallin entweder Auron oder eine ihm nahe verwandte Substanz enthält.



Benzaurin $C_{19}H_{14}O_2 = C_6H_5.C \begin{array}{c} | \\ C_6H_4.O \end{array}$. Das Benzaurin entsteht bei

der Einwirkung von 1 Mol. Benzotrichlorid auf 2 Mol. Phenol unter Austritt von 3 Mol. Salzsäure, so dass das Benzotrichlorid in die Kerne der beiden Phenolmoleküle und in das Hydroxyl des einen Phenolmoleküls eingreift²³⁾. Die Bildung des Benzaurins ist der Bildung des Malachitgrüns aus Benzotrichlorid und 2 Mol. Dimethylanilin analog. Die Darstellung des Benzaurins geschieht auf folgende Weise: 1 Mol. Benzotrichlorid wird mit 2 Mol. wasserfreiem Phenol in einer Schale vermischt und auf dem Wasserbad gelinde erwärmt. Nach einigen Augenblicken beginnt unter Rothfärbung der Masse eine äusserst energische Salzsäureentwicklung. Die Reaction geht dann ohne Wärmezufuhr von selbst weiter und wird schliesslich durch Erwärmen auf dem Wasserbad bis zum Aufhören der Salzsäureentwicklung zu Ende geführt. Die Masse nimmt dabei eine stets dunklere Färbung und dickere Consistenz an und ist schliesslich in ein tief dunkelrothes Harz vom Metallglanz der Canthariden verwandelt, welches beim Erkalten zu einer festen Masse erstarrt. Das Harz hat in diesem Zustande vollkommen das Aussehen der rohen Rosolsäure. Zur Reinigung wird es wiederholt mit warmem Natriumdisulfit behandelt. Während hierbei ein wenig gefärbtes fadenziehendes Harz zurückbleibt, geht das Benzaurin in Lösung und wird daraus durch Erhitzen

mit Salzsäure in Form harter metallglänzender rother Krusten abgeschieden. Der so gereinigte Farbstoff ist wenig löslich in Wasser, unter welchem er in der Hitze schmilzt; er ist leicht löslich in Alkohol und Aether mit gelber Farbe; leicht löslich in Eisessig, schwieriger in Benzol. In Alkalien löst er sich mit violettrother Farbe, die beim Stehen an der Luft allmählig verschwindet. Säuren fällen ihn in hellrothen Flocken wieder aus. Die violettrothe Farbe der alkalischen Lösung haftet nicht auf der Faser; die Lösung des freien Farbstoffs färbt goldgelb. Der Farbstoff schmilzt wenig über 100° und zersetzt sich bei weiterem Erhitzen. Wird die alkoholische Lösung des Farbstoffs längere Zeit und zwar bis zur vollständigen Entfärbung mit Zink und Salzsäure erwärmt, so entsteht die Leukoverbindung des Benzaurins, indem sich 2 At. Wasserstoff zwischen den Benzylrest und den Hydroxylsauerstoff einschieben. Nach dem Abdampfen des Alkohols hinterbleibt ein in Wasser unlöslicher krystallinischer Körper, der von Chlorzink durch Wasser getrennt wird. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol erscheint die Leukoverbindung des Benzaurins, das

Dioxytriphenylmethan $C_{19}H_{16}O_2$ in glänzenden, schwach gelb gefärbten Nadeln, die sich in Alkalien farblos lösen und durch Säuren unverändert wieder gefällt werden. Es schmilzt bei 181° , ist unlöslich in kaltem Wasser, schwer löslich in heissem, leicht löslich in Alkohol, Aether und Eisessig. Ueber den Schmelzpunkt erhitzt oder in essigsaurer Lösung mit Kaliumdichromat behandelt, geht es zum Theil in den Farbstoff über. Versetzt man die alkalische Lösung mit Ferricyankalium, so fällt sofort ein amorpher dunkelrother Niederschlag, der, in Alkalien völlig unlöslich, vielleicht ein cedriretähnliches Oxydationsproduct ist²³). Das Dioxytriphenylmethan entsteht auch bei der Behandlung von Diamidotriphenylmethan mit wässriger salpetriger Säure²⁴). Mit 1 Mol. Essigsäureanhydrid verbindet sich das Benzaurin zu einem farblosen krystallinischen Körper $HO \cdot C_6H_4 \cdot (C_6H_5) \cdot C(C_2H_5O)_2 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_6H_5$; unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, Eisessig und Benzol. Aus verdünntem Alkohol krystallisirt er in grossen farblosen rhomboëdrischen Krystallen vom Schmelzpunkt 119° . Von kochendem Wasser und kaltem Alkali wird er nicht verändert, von heissem, zumal alkoholischem, Alkali und von concentrirter Schwefelsäure wird er leicht in Essigsäure resp. Essigsäureanhydrid und Benzaurin gespalten. Beim Schmelzen mit einem Ueberschuss von Aetzkali zerfällt das Benzaurin in Benzol, Phenol, p-Oxybenzoesäure und das α -Dioxybenzophenon, welches auch als Spaltungsproduct des Aurins und des Phenolphthaleins beobachtet wurde²⁵).

Condensationsproduct aus Paranitrobenzaldehyd und Orthoanisidin.

1 Thl. p-Nitrobenzaldehyd wird mit 3 Thln. schwefelsaurem o-Anisidin und etwa 2 Thln. Chlorzink unter Hinzufügung von etwas Wasser oder verdünnter Schwefelsäure zu einem homogenen Brei verrieben und darauf in einem Kolben eine Stunde oder länger auf dem Wasserbad erwärmt, bis der Aldehydgeruch nur noch schwach ist. Die durch Auskochen mit verdünnter Schwefelsäure erhaltene dunkelgrüne Lösung scheidet bei starkem Verdünnen mit Wasser gelbgrüne harzige Flocken ab, von denen abfiltrirt wird. Nachdem die aus dem Filtrat durch Ammoniak abgeschiedenen gelben Flocken durch Erhitzen mit Wasser von unverändertem Anisidin und Aldehyd befreit, von Neuem in verdünnter Schwefelsäure gelöst und durch Ammoniak abgeschieden sind, verwandeln sie sich nach einigem Stehen in harte Körner, welche in Wasser unlöslich sind und beim Kochen unter Wasser zu einem rothbraunen dicken Oel schmelzen. Die Verbindung ist entstanden aus 1 Mol. p-Nitrobenzaldehyd und 2 Mol. o-Anisidin unter Austritt von 1 Mol. Wasser, dessen Sauerstoff aus dem Formyl des Nitroaldehyds und dessen Wasserstoffatome aus den Benzolkernen des Anisidins stammen; sie hat demnach die Formel $C_{21}H_{21}N_3O_4$. Aus Benzol krystallisirt sie mit 1 Mol. des letzteren in goldglänzenden, meist sternförmig vereinigten Nadeln. Die Benzolverbindung ist schwer löslich in Ligroin; sie schmilzt nach vorherigem Erweichen bei 107° bis 108° . Sie löst sich in Säuren beim Erwärmen unter Entweichen von Benzol zu farblosen Salzen. Beim Lösen in starker Salzsäure scheidet sich das salzsaure Salz als farbloses Krystallmehl ab, welches aus heisser verdünnter Salzsäure in Nadeln krystallisirt und in Wasser leicht löslich ist. Wird die Nitroleukobase in alkoholischer Lösung mit etwas Essigsäure und Chloranil behandelt, so entsteht ein gelbgrüner Farbstoff. Bei vorsichtiger Reduction in alkoholischer Lösung mit etwas Zinkstaub und Essigsäure geht die grüne Lösung in ein prachtvolles Rothviolett über, indem sich ein Salz des „Rosanisidins“ bildet. Bei weiterer Reduction erhält man das „Leukanisidin“. Letzteres $C_{21}H_{23}N_3O_2$, in welchem die Nitrogruppe der Nitroleukobase durch die Amidgruppe ersetzt ist, wird am leichtesten aus der

Nitroleukobase erhalten, wenn man ihre Lösung in verdünnter Salzsäure so lange mit Zinkstaub reducirt, bis durch Ammoniak ein rein weisser Niederschlag gefällt wird. Das durch Ammoniak in krystallinischen Körnern abgeschiedene Leukanisidin ist fast unlöslich in Wasser; aus verdünntem Alkohol scheidet es sich als krystallinisches Pulver ab; in absolutem Alkohol löst es sich leicht und scheidet sich daraus in Plättchen oder Tafeln ab; aus Toluol in kleinen derben Prismen. An der Luft färbt es sich roth; es schmilzt bei 182° bis 183° . Das salzsaure Salz ist zum Unterschied von den Salzen der drei bekannten Leukaniline in concentrirter Salzsäure leicht löslich; es krystallisirt aus der Lösung über Kalk in sternförmig gruppirten farblosen Krystallen, die auch in Wasser leicht löslich sind. Das gelbe krystallinische Platinsalz ist ziemlich schwer löslich. Beim Erhitzen des salzsauren Leukanisidins auf 130° bildet sich salzsaures Rosanisidin, welches sich in Wasser und Alkohol mit rothvioletter Farbe löst mit schön bläulicher Fluorescenz. Gegen concentrirte Salzsäure verhält sich der Farbstoff wie Fuchsin. Für die Farbtheorie der Triphenylmethanderivate ergiebt sich hieraus das Resultat, dass die Farbnuance durch Einführung von Methoxyl in die Benzolkkerne des Rosanilins mehr blau wird. Aehnliche Condensationsproducte entstehen aus p-Nitrobenzaldehyd und Anilin resp. o-Toluidin; ferner aus Benzaldehyd und Anilin und aus o-Nitrobenzaldehyd und Dimethylanilin²⁴⁾.

Phenolcyanin, Phenolblau ist ein Körper von unbekannter Structur genannt worden, welcher sich bildet, wenn man eine alkoholisch-ammoniakalische Phenollösung in einer offenen Flasche einige Wochen stehen lässt und die grün gewordene Flüssigkeit nach Zusatz von dem doppelten Volum Wasser und $\frac{1}{4}$ Vol. Ammoniak wieder einige Wochen sich selbst überlässt. Nach dieser Zeit ist die Flüssigkeit schön blau geworden und hat einen blauen Niederschlag von Phenolcyanin abgesetzt. Dasselbe ist im trocknen Zustande eine dunkelblaue Masse mit kupferigem Reflex, in Alkohol, Benzol und Ammoniak löslich; unlöslich in Wasser. Es schmilzt leicht und verflüchtigt sich zum Theil in Form purpurner Dämpfe. Säuren färben die blaue alkalische Lösung roth. Durch ein Gemisch von Eisensulfat und Kalk wird die Lösung nicht entfärbt, wohl aber durch Zink. Die durch Zink entfärbte Lösung wird nach Zusatz von Ammoniak an der Luft wieder blau. Die Analysen führten zu der empirischen Formel C_6H_5NO oder $C_6H_5NO + H_2O$ ²⁵⁾.

C. Sch.

Phenolcarbonsäuren sind Verbindungen, welche neben einer oder mehreren Carboxylgruppen noch eine Hydroxylgruppe am Benzolkern enthalten. Z. B. Phenolmonocarbonsäuren sind Salicylsäure, Oxy- und Paraoxybenzoesäure; Phenoldicarbonsäuren die verschiedenen isomeren Oxyphtalsäuren; eine Phenoltricarbonsäure die Oxytrimesinsäure u. s. w.

Phenole nennt man die Hydroxylderivate aromatischer Kohlenwasserstoffe, welche die Hydroxylgruppe im aromatischen Kern enthalten (s. unter Alkohole Bd. I, S. 265).

Phenolfarbstoffe s. Bd. V, S. 8, 41, 55, 64, 77, 129 ff.

Phenolith ist eine von Holtz^{*)} patentirte Mischung von Phenol mit Borsäure, welche durch Zusatz von Salzen, wie Kochsalz, Borax, Salpeter, in ein Pulver von hochprocentigem Phenolgehalt verwandelt worden ist, und welche vornehmlich zur Conservirung von frischem Fleisch, Häuten u. dergl. dienen soll.

Phenolphthaläin, Phenolphthalidäin, Phenolphthalidin, Phenolphthalin, Phenolphthalol s. unter Phthaläine.

Phenomalsäure nannte Will¹⁾ in seinem Jahresbericht die von Carius²⁾ durch Reduction der Trichlorphenomalsäure mittelst Zink erhaltene amorphe, zerfiessliche, mit der Aepfelsäure homologe Verbindung $C_6H_{10}O_5$. Da die Trichlorphenomalsäure [nach Carius³⁾ $C_6H_7Cl_3O_5$, nach Krafft⁴⁾ identisch mit Trichlorhydrochinon $C_6H_4Cl_3O_2$] nach den Untersuchungen von Kekulé und Strecker⁵⁾ als β -Trichloracetylacrylsäure $C_6H_3Cl_3O_3 = CCl_3.CO.CH:CH.COOH$ zu betrachten ist, so ist es nicht unwahrscheinlich, dass Carius in seiner Phenomalsäure unreine Lävulinsäure oder γ -Oxyvaleriansäure in Händen gehabt hat.

Die Trichlorphenomalsäure entsteht bei der Einwirkung von chloressaurem Kali und Schwefelsäure auf Benzol⁶⁾ sowie auf Chinon⁶⁾. Am besten verfährt

^{*)} Ber. 1879, S. 1140, 1736.

Phenomalsäure: ¹⁾ JB. 1866, S. 563. — ²⁾ Ann. Chem. 142, S. 143. — ³⁾ Carius, Ebend. 140, S. 137; 142, S. 129; 143, S. 315; 149, S. 257; 155, S. 217. — ⁴⁾ Ber. 10, S. 797. — ⁵⁾ Kekulé u. Strecker, Ann. Chem. 223, S. 170.

man in der Weise, dass man mehrere grössere Glaskolben mit einem Gemisch von je 1200 g Schwefelsäure und 600 g Wasser beschickt, je 80 g Benzol zufügt und fein gepulvertes chloresauges Kali in sehr kleinen Mengen, am ersten Tage zusammen 30, am zweiten Tage 40, am dritten und vierten je 30, am fünften Tage 20 g einträgt, und dabei den Kolbeninhalt durch eine schwingende Bewegung zum Rotiren bringt. Nachdem die Operation durch Erwärmen auf 70° zu Ende geführt ist, werden 600 cbcm Wasser zugesetzt und die beiden Schichten getrennt. Die Benzolschicht wird im Vacuum destillirt oder abgedampft, wobei bisweilen eine krystallinische Masse hinterbleibt, die direct aus Wasser umkrystallisirt werden kann, während in anderen Fällen ein brauner theerartiger Rückstand erhalten wird, aus welchem durch Ausziehen mit heissem Wasser und Ausschütteln der Lösung mit Aether ein krystallisirtes Product erhalten wird. Die wässrige Schicht des Reactionsproductes wird mit Aether behandelt, die ätherische Lösung mit etwas Chlorbarium durchgeschüttelt, nach vorhergegangener Filtration mit Chlorcalcium getrocknet und eingedampft. Die daraus erhaltenen wässrigen Lösungen geben beim schrittweisen Verdampfen drei bis vier Krystallisationen, während eine schmierige gefärbte Mutterlauge hinterbleibt.

Die Trichlorphenomalsäure krystallisirt aus heisser wässriger Lösung in kleinen, angenehm riechenden, glänzenden Blättchen, aus Benzol oder Chloroform in dickeren durchsichtigen Tafelchen, die bei 131° bis 132° schmelzen. Leicht löslich in Benzol und Chloroform, schwer in kaltem Wasser. Fügt man zu einer warmen wässrigen Lösung starke Salz- oder Salpetersäure, so scheiden sich grössere Blättchen aus. Sie sublimirt zum Theil unzersetzt und ist auch mit Wasserdämpfen flüchtig. Beim Erhitzen mit Wasser schmilzt sie vorher, ehe sie sich löst¹⁾.

Beim Erwärmen mit Barytwasser zerfällt sie glatt in Chloroform und Maleinsäure (Phenakonsäure von Carius), welche beim Behandeln mit Salzsäure leicht in Fumarsäure übergeht, wofür Carius später die Phenakonsäure gehalten hat. Mit Brom vereinigt sie sich zu einem Dibromid $C_6H_3Cl_3Br_2O_3$, welches aus Chloroform in durchsichtigen, wohl ausgebildeten Krystallen des triklinen Systems sich abscheidet. Schmelzpunkt 97,5°. Sublimirbar, auch mit Wasserdämpfen flüchtig. Löst sich nicht in kaltem, schwer in heissem Wasser, leicht in Alkohol, Aether und Chloroform. Bei der Einwirkung von Basen bildet sich Chloroform und Weinsäure²⁾.

C. H.

Phenose $C_6H_3O_6$. Bildet sich nach Carius¹⁾ aus ihrem Trichlorhydrin, dem Additionsproduct des Benzols, mit unterchloriger Säure (s. Bd. I, S. 1103), beim Behandeln mit Soda $C_6H_3Cl_3O_3 + 3 H_2O = C_6H_3O_6 + 3 HCl$, und entsteht nach Renard²⁾ auch bei der Elektrolyse von Toluol, das mit Alkohol und verdünnter Schwefelsäure versetzt ist.

Zu ihrer Darstellung löst man 1 Mol. ihres Trichlorhydrins $C_6H_3Cl_3O_3$ in etwas Alkohol und mischt mit viel Wasser, so dass eine klare etwa 1 Proc. haltende Lösung entsteht, setzt dann Natriumcarbonat (3 Mol.) hinzu und erwärmt die sich bald schwach bräunende Lösung 6 bis 8 Stunden auf dem Wasserbade, neutralisirt genau mit Salzsäure, schüttelt zur Entfernung der Benzoesäure und unveränderten Trichlorhydrins mit Aether aus, dampft vorsichtig zur Trockne, zieht den Rückstand mit Alkohol aus, verdampft wieder, und behandelt den Rückstand nochmals mit starkem Weingeist. Die letzte alkoholische Lösung wird mit Essigsäure schwach angesäuert, durch essigsaures Blei genau ausgefällt, und schliesslich die Phenose mit einer ammoniakalischen Lösung von essigsaurem Blei gefällt. Der Niederschlag wird mit Schwefelwasserstoff zerlegt, und das Filtrat durch vorsichtige Behandlung mit kohlensaurem Silber von der letzten Spur Salzsäure befreit, mit Thierkohle behandelt und über Schwefelsäure verdampft.

Feste, schwach gefärbte, amorphe Masse von süslichem Geschmack, an der Luft zerfliesslich. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether. Zersetzt sich schon etwas über 100° unter Verbreitung von Caramelgeruch. Bei der trocknen Destillation erhält man neben viel Kohle und Theer reichlich Essigsäure. Beim Erwärmen mit verdünnten Alkalien oder Säuren wird sie rasch in humusartige Körper verwandelt, daneben entsteht eine amorphe zerfliessliche Säure $C_6H_3O_6$ (?). Metallverbindungen lassen sich wegen der leichten Veränderlichkeit durch Alkalien schwer darstellen. Mit einer alkoholischen Lösung von Kalihydrat entsteht ein zäher Niederschlag einer Kaliumverbindung. Die Lösung der Phenose löst Baryt- und Kalkhydrat, selbst frisch gefällten kohlensauren Kalk, wobei sich

Phenose: 1) Carius, Ann. Chem. 136, S. 323. — 2) Renard, Compt. rend. 92, p. 965; JB. 1881, S. 352.

jedoch keine Kohlensäure entwickelt. Die Bleiverbindung ist flockig, weiss und färbt sich beim Erwärmen röthlichbraun. Sie verhindert die Fällung des Kupferoxyds durch Alkalien; beim Stehen, rascher beim Erwärmen scheidet sich jedoch Kupferoxydul ab. Die Phenose gährt nicht mit Hefe oder faulem Käse. Salpetersäure oxydirt sie zu Oxalsäure. Bei der Einwirkung starker Jodwasserstoffsäure bildet sich secundäres Hexyljodür.

Das Trichlorhydrin $C_6H_3Cl_3O_3$ erhält man, indem man sich durch Behandeln von je 216 g Quecksilberoxyd, welche in 1 l Wasser suspendirt sind, mit Chlor unterchlorige Säure bereitet, mit Eiswasser kühlt, 26 g Benzol hinzuffügt, stark schüttelt, und 2 Tage lang im Dunkeln und in der Kälte stehen lässt. Man entfernt dann das Quecksilber durch Schwefelwasserstoff, sättigt mit Kochsalz und schüttelt mit Aether aus.

Sehr dünne Blättchen vom Schmelzpunkt 10^0 , sehr hygroskopisch; löst sich leicht in Alkohol, Aether und Benzol, wenig in Wasser. Von Alkalien wird es zersetzt, wobei Benzoësäure unter den Zersetzungsproducten auftritt. Mit sehr verdünnter Sodalösung liefert es Phenose.

Die bei der Einwirkung von Barythydrat auf Phenose entstehende Säure $C_6H_{12}O_6$ ist amorph, zerfliesslich und giebt auch amorphe Salza. Das Blei- und Silbersalz sind weisse flockige Niederschläge, der erstere wird beim Erwärmen mit der Flüssigkeit krystallinisch, der letztere langsam reducirt. Die Säure reducirt die alkalisches Kupferlösung nicht.

C. H.

Phenoxacetsäure, Phenoxylessigsäure s. unter Glycolsäure (Bd. III, S. 464).

Phenoxypropionsäure, Phenolpropionsäure s. unter Milchsäure (Bd. IV, S. 457).

Phensäure syn. Phenol.

Phenschwefelsäure nannte Laurent die Phenolsulfonsäure.

Phenyl. *Phène* nannte Laurent ¹⁾ das Radical $C_{12}H_5O^*$, das er in der reinen Carbonsäure annahm, welche letztere er als Phenylhydrat $C_{12}H_5O + HO^*$ auffasste. Fittig ²⁾ nannte Phenyl den Kohlenwasserstoff, welchen er bei der Einwirkung von Natrium auf Brombenzol erhalten hatte und den er später ³⁾ richtiger Diphenyl bezeichnete; jetzt versteht man unter dem Namen Phenyl das Radical C_6H_5 (alte Formel: $C_{12}H_5$), das man sich aus dem Benzolmolekül durch Hinwegnahme eines Wasserstoffatoms entstanden denken kann, und dessen Beziehungen zu den Benzoylverbindungen ⁴⁾ und den Benzolderivaten überhaupt ⁵⁾ Kolbe zuerst richtig erkannt hat. Er hat nachgewiesen, dass das Benzol als Phenylhydrat ⁶⁾ anzusprechen sei und dass dieses zur Benzoësäure und zu dem Phenyl in der nämlichen Beziehung stehe, wie das Methan zur Essigsäure und zum Methyl. Man kann demnach die sämtlichen Benzolabkömmlinge als Phenylverbindungen bezeichnen. In diesem Abschnitte sollen nur diejenigen Derivate behandelt werden, welche in den Artikeln „Benzol“ (Bd. I, S. 1101 ff.) und „Phenol“ (Bd. V, S. 1) keine Aufnahme gefunden haben.

^{*}) Alte Atomgewichte.

Phenyl: ¹⁾ Laurent, Ann. ch. phys. [2] 63, p. 27; [3] 3, p. 195; Ann. Chem. 23, S. 70; 43, S. 222. — ²⁾ Fittig, Ann. Chem. 121, S. 363; 124, S. 275. — ³⁾ Fittig, Ebend. 132, S. 201. — ⁴⁾ Kolbe, Ebend. 76, S. 24. — ⁵⁾ Ebend. S. 36. — ⁶⁾ Michaelis u. Schulte, Ber. 1881, S. 912. — ⁷⁾ Lacoste u. Michaelis, Ann. Chem. 201, S. 196 ff. — ⁸⁾ Michaelis, Ber. 1875, S. 1316. — ⁹⁾ Michaelis, Ebend. 1876, S. 1566. — ¹⁰⁾ Michaelis, Ebend. 1877, S. 622. — ¹¹⁾ Lacoste u. Michaelis, Ebend. 1878, S. 1883. — ¹²⁾ Lacoste, Ann. Chem. 208, S. 9. — ¹³⁾ H. Schulz, Ber. 1879, S. 21. — ¹⁴⁾ Michaelis u. Link, Ann. Chem. 207, S. 193 ff. — ¹⁵⁾ Schröder, Ber. 1879, S. 564. — ¹⁶⁾ Michaelis u. Reese, Ebend. 1882, S. 2876. — ¹⁷⁾ Michaelis u. Becker, Ebend. 1880, S. 58. — ¹⁸⁾ Michaelis u. Becker, Ebend. 1882, S. 180. — ¹⁹⁾ Ladenburg, Ann. Chem. 173, S. 151. — ²⁰⁾ Dreher u. Otto, Ebend. 154, S. 93 ff. — ²¹⁾ Wurtz, Ber. 1869, S. 313; J. pr. Chem. (N. F.) 5, S. 385. — ²²⁾ Aronheim, Ann. Chem. 194, S. 145 ff. — ²³⁾ Suida, Monatsh. Chem. 1, S. 715. — ²⁴⁾ Otto, Ber. 1885, S. 246. — ²⁵⁾ Otto, J. pr. Chem. (N. F.) 1, S. 179 ff.; Zeitschr. Chem. [2] 6, S. 9. — ²⁶⁾ Ladenburg, Ann. Chem. 159, S. 251. — ²⁷⁾ Aronheim, Ber. 1879, S. 509. — ²⁸⁾ Strasburger, Ebend. 1884, S. 107. — ²⁹⁾ Carnelley, Chem. Soc. J. 37, p. 708. — ³⁰⁾ Weiler, Ber. 1874, S. 1188. — ³¹⁾ Hemilian, Ebend. 1874, S. 1208. — ³²⁾ E. u. O. Fischer, Ann. Chem. 194, S. 257. — ³³⁾ Behr, Ber. 1872, S. 971. — ³⁴⁾ Hemilian, Ebend. 1878, S. 202. — ³⁵⁾ Kékulé u. Franchimont, Ebend. 1872, S. 910. — ³⁶⁾ Merz u. Weith, Ebend. 1883, S. 2876. — ³⁷⁾ Schwarz, Ebend. 1881, S. 1522 ff.

I. Verbindungen von Phenyl mit Metalliden.

Phosphorverbindungen s. Phosphorradicale, organische.

Arsenverbindungen.

Arsenobenzol, $C_{12}H_{10}As_2 = C_6H_5As=AsC_6H_5$ ⁶⁾, dem Azobenzol analog zusammengesetzt, entsteht bei der Einwirkung reducirender Substanzen auf eine alkoholische Lösung von Phenylarsenoxyd C_6H_5AsO (s. unten). Am besten setzt man zu einer mässig concentrirten Lösung des Phenylarsenoxyds einen Ueberschuss von krystallisirter phosphoriger Säure und erhitzt bis nahe zum Sieden des Alkohols. Als bald beginnt der Kolbeninhalt breiartig zu erstarren, worauf man abfiltrirt, den Filtrückstand mit heissem Alkohol auswäscht und die Krystalle im Vacuum über Schwefelsäure trocknet. — Am besten krystallisirt die Substanz aus wenig siedendem Xylol. Sie bildet schwach gelb gefärbte Nadeln, die bei 196° schmelzen und sich bei stärkerem Erhitzen in Triphenylarsin und Arsen spalten. Arsenobenzol ist in Alkohol sehr schwer, in Wasser und in Aether unlöslich. In Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Benzol ist es löslich; die Lösungen verharzen leicht. Mit Chlor bildet es direct unter Erwärmung Phenylarsenchlorür.

Jodarsenobenzol $C_{12}H_{10}As_2J_2 = (C_6H_5)JAs \cdot AsJ(C_6H_5)$ ⁶⁾ wird durch Reduction einer heissen alkoholischen Lösung von Phenylarsenjodür (s. unten) mit phosphoriger Säure erhalten. Es bildet gelbe Nadeln, die beim Stehen an der Luft und über Schwefelsäure zerfliessen. Von kochender Nodalösung wird es nur langsam verändert; von Salpetersäure zu Phenylarsinsäure oxydirt.

- ³⁸⁾ Hemilian, *Ebend.* 1878, S. 837. — ³⁹⁾ Kékulé u. Franchimont, *Ebend.* 1872, S. 906. — ⁴⁰⁾ Hemilian, *Ebend.* 1874, S. 1203 ff. — ⁴¹⁾ Böttinger, *Ebend.* 1879, S. 976. — ⁴²⁾ Magatti, *Ebend.* 1879, S. 1468. — ⁴³⁾ Elbs, *Ebend.* 1883, S. 1274. — ⁴⁴⁾ Zagumenny, *J. russ. chem. Ges.* 12, S. 429; *Ber.* 1876, S. 277. — ⁴⁵⁾ Paal, *Ber.* 1884, S. 911. — ⁴⁶⁾ Friedel u. Crafts, *Compt. rend.* 77, p. 1450; *Bull. soc. chim.* 37, p. 6; *Ber.* 1882, S. 361. — ⁴⁷⁾ O. Fischer, *Ann. Chem.* 206, S. 152. — ⁴⁸⁾ Kölliker, *Ebend.* 228, S. 255. — ⁴⁹⁾ E. u. O. Fischer, *Ebend.* 194, S. 252 ff. — ⁵⁰⁾ Allen u. Kölliker, *Ebend.* 227, S. 107 ff. — ⁵¹⁾ Lehmann, *Zeitschr. Kryst.* 5, S. 472. — ⁵²⁾ Groth, *Ebend.* 5, S. 476 ff. — ⁵³⁾ Hintze, *Ebend.* 9, S. 545. — ⁵⁴⁾ Crafts, *JB.* 1878, S. 67. — ⁵⁵⁾ E. u. O. Fischer, *Ber.* 1878, S. 612. — ⁵⁶⁾ Schwarz, *Ebend.* 1881, S. 1520. — ⁵⁷⁾ Fischer u. Roser, *Ann. Chem.* 206, S. 155. — ⁵⁸⁾ O. Fischer, *Ber.* 1879, S. 1690. — ⁵⁹⁾ Pauly, *Ann. Chem.* 187, S. 198. — ⁶⁰⁾ O. Fischer, *Ebend.* 206, S. 113; *Ber.* 1877, S. 951. — ⁶¹⁾ Böttinger, *Ber.* 1878, S. 276, 841. — ⁶²⁾ Döbner, *Ebend.* 1882, S. 236; *Ann. Chem.* 217, S. 246. — ⁶³⁾ O. Fischer, *Ber.* 1882, S. 676; *Ann. Chem.* 206, S. 147. — ⁶⁴⁾ E. u. O. Fischer, *Ber.* 1881, S. 1944. — ⁶⁵⁾ Miquel, *Bull. soc. chim.* 26, p. 2. — ⁶⁶⁾ Lehne, *Ber.* 1880, S. 358. — ⁶⁷⁾ Arzruni, *Zeitschr. Kryst.* 5, S. 308. — ⁶⁸⁾ Weidel u. Ciamician, *Ber.* 1880, S. 65. — ⁶⁹⁾ Fittig u. Tollens, *Ann. Chem.* 131, S. 350 ff. — ⁷⁰⁾ Balsohn, *Bull. soc. chim.* [2] 31, p. 540. — ⁷¹⁾ Balsohn, *Ebend.* [2] 32, p. 617. — ⁷²⁾ Berthelot, *Ebend.* [2] 9, p. 284; *JB.* 1867, S. 710. — ⁷³⁾ Berthelot, *JB.* 1867, S. 349. — ⁷⁴⁾ Berthelot, *Compt. rend.* 67, p. 846; *JB.* 1868, S. 359. — ⁷⁵⁾ Bötsch, *Wien. Acad. Ber.* 82, 2, S. 479; *Ber.* 1880, S. 2234. — ⁷⁶⁾ Pfankuch, *J. pr. Chem.* [2] 4, S. 35. — ⁷⁷⁾ Goldschmidt, *Ber.* 1882, S. 1086. — ⁷⁸⁾ Fittig u. König, *Ann. Chem.* 144, S. 278 ff. — ⁷⁹⁾ Friedel u. Crafts, *Ann. chim.* [6] 1, p. 457. — ⁸⁰⁾ Friedel u. Crafts, *Ebend.* S. 527. — ⁸¹⁾ Rennie, *Chem. Soc. J.* 1882, 1, p. 33; *Ber.* 1882, S. 363. — ⁸²⁾ Friedel u. Balsohn, *Bull. soc. chim.* [2] 32, p. 615. — ⁸³⁾ Chrutschoff, *Ber.* 1874, S. 1166. — ⁸⁴⁾ Fittig, *Ann. Chem.* 133, S. 221 ff. — ⁸⁵⁾ Böttinger, *Ber.* 1881, S. 1597. — ⁸⁶⁾ Söllscher, *Ebend.* 1882, S. 1680 ff. — ⁸⁷⁾ Walker, *Ebend.* 1872, S. 686. — ⁸⁸⁾ Engler u. Bethge, *Ebend.* 1874, S. 1125 ff. — ⁸⁹⁾ Fittig u. Kiesow, *Ann. Chem.* 156, S. 245. — ⁹⁰⁾ Friedel, *Bull. soc. chim.* 1, p. 7; *JB.* 1868, S. 411. — ⁹¹⁾ Dyckerhoff, *Ber.* 1877, S. 533. — ⁹²⁾ Thorpe, *Zeitschr. Chem.* 1871, S. 130; *Lond. R. Soc. Proc.* 116, p. 1870. — ⁹³⁾ Aschenbrandt, *Ann. Chem.* 216, S. 222. — ⁹⁴⁾ Forrer, *Ber.* 1884, S. 982. — ⁹⁵⁾ Radziszewski, *Ebend.* 1874, S. 140. — ⁹⁶⁾ Radziszewski, *Ebend.* 1873, S. 494. — ⁹⁷⁾ Bernthsen u. Bender, *Ebend.* 1882, S. 1982. — ⁹⁸⁾ Blych u. Hoffmann, *Ann. Chem.* 53, S. 309. — ⁹⁹⁾ Laurent, *Compt. rend.* 22, p. 390. — ¹⁰⁰⁾ Glaser, *Ann. Chem.* 154, S. 150. — ¹⁰¹⁾ Miller, *Ber.* 1878, S. 1451. — ¹⁰²⁾ Friedel u. Balsohn, *Bull. soc. chim.* 35, p. 55. — ¹⁰³⁾ Zincke, *Ann. Chem.* 216, S. 286 ff. — ¹⁰⁴⁾ Bremer

Monophenylarsenchlorür $C_6H_5AsCl_2$ ^{7) 8) 9)}. In einem geräumigen Glas- kolben werden auf je 800 g frisch dargestelltes, chlor- und salzsäurefreies Arsen- chlorür unter fortwährendem Umschütteln allmählich 70 g Quecksilberdiphenyl (s. unten) eingetragen. Die Mischung wird im Oelbade rasch auf etwa 250° er- hitzt und 4 Stunden lang auf dieser Temperatur erhalten. Die filtrirte Lösung wird fractionirt. Am leichtesten erhält man das Chlorür rein, durch längeres Erhitzen von Triphenylarsin (s. unten) mit überschüssigem Arsenchlorür im Ein- schmelzrohr auf 250°¹⁰⁾. — Das Chlorür bildet eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit, die an der Luft nicht raucht, in der Kälte schwach unangenehm, in der Wärme scharf stechend riecht. Sie ätzt die Haut. Siedepunkt 252° bis 255°. Nach einiger Zeit färbt sich die Flüssigkeit intensiv blau. Kochendes Wasser ver- ändert sie nicht, Alkalien lösen sie leicht auf. Brom im Ueberschusse reagirt unter Bildung von Paradibrombenzol, Bromarsenchlorür und Bromwasserstoff.

Monophenylarsentetrachlorid $C_6H_5AsCl_4$ ^{7) 8) 9) 10)}. Man sättigt Phenyl- arsenchlorür bei gewöhnlicher Temperatur mit Chlor, entfernt das absorbirte überschüssige Chlor durch Einleiten von Kohlensäure und erhält eine strohgelbe Flüssigkeit, die allmählich (bei 0° sogleich) zu breiten gelben Nadeln erstarrt, welche

- u. Zincke, Ber. 1878, S. 1399. — ¹⁰⁵⁾ Fittig u. Binder, Ann. Chem. 195, S. 142. — ¹⁰⁶⁾ Berthelot, Bull. soc. chim. 6, p. 295; 7, p. 277. — ¹⁰⁷⁾ Beilstein u. Kuhl- berg, Ann. Chem. 156, S. 206 ff. — ¹⁰⁸⁾ Hofmann, Ber. 1874, S. 526. — ¹⁰⁹⁾ Benz, Ebend. 1882, S. 1646. — ¹¹⁰⁾ Radziszewski, Ebend. 1878, S. 372. — ¹¹¹⁾ Berthelot, Zeitschr. Chem. 1868, S. 589. — ¹¹²⁾ Emmerling u. Engler, Ber. 1873, S. 1006. — ¹¹³⁾ Silva, Bull. soc. chim. 36, p. 66. — ¹¹⁴⁾ Anschütz u. Bromig, Ber. 1885, S. 664, 935. — ¹¹⁵⁾ Waas, Ebend. 1882, S. 1128. — ¹¹⁶⁾ Baeyer, Ebend. 1874, S. 1190. — ¹¹⁷⁾ Goldschmidt, Ebend. 1873, S. 1501. — ¹¹⁸⁾ Haiss, Ebend. 1882, S. 1474. — ¹¹⁹⁾ Angelbis u. Anschütz, Ebend. 1884, S. 167. — ¹²⁰⁾ Hanriot u. Guilbert, Compt. rend. 98, p. 525; Ber. 1884, Ref. S. 208. — ¹²¹⁾ Hepp, Ber. 1873, S. 1439. — ¹²²⁾ Baeyer, Ebend. 1872, S. 1098. — ¹²³⁾ Baeyer, Ebend. 1873, S. 223. — ¹²⁴⁾ G. Goldschmidt, Ebend. 1873, S. 985. — ¹²⁵⁾ Zeidler, Ebend. 1874, S. 1180. — ¹²⁶⁾ Com- bes, Compt. rend. 98, p. 678; Ber. 1884, Ref. S. 208. — ¹²⁷⁾ Thörner u. Zincke, Ber. 1878, S. 67. — ¹²⁸⁾ Linnemann, Ann. Chem. 133, S. 24. — ¹²⁹⁾ Anschütz u. Eltzbacher, Ber. 1883, S. 1435. — ¹³⁰⁾ Anschütz, Ebend. S. 2377. — ¹³¹⁾ Anschütz u. Klein, Ebend. 1884, S. 1039. — ¹³²⁾ Städel, Ann. Chem. 194, S. 310; Ber. 1876, S. 562. — ¹³³⁾ Gräbe, Ber. 1875, S. 1055. — ¹³⁴⁾ Engler, Ebend. 1878, S. 926 ff. — ¹³⁵⁾ Friedel u. Balsohn, Bull. soc. chim. 34, p. 338. — ¹³⁶⁾ Hintze, Zeitschr. Kryst. 9, S. 540 ff. — ¹³⁷⁾ Schröder, Ber. 1881, S. 2516. — ¹³⁸⁾ Schoop, Ebend. 1880, S. 2199. — ¹³⁹⁾ O. Fischer, Ebend. 1878, S. 951. — ¹⁴⁰⁾ Silva, JB. 1879, S. 379. — ¹⁴¹⁾ Radziszewski, Ber. 1876, S. 260. — ¹⁴²⁾ Balbiano, Gazz. chim. ital. 1877, p. 343; JB. 1877, S. 861. — ¹⁴³⁾ Riess, Ber. 1870, S. 779. — ¹⁴⁴⁾ Köhler u. Aron- heim, Ebend. 1875, S. 509. — ¹⁴⁵⁾ Wreden u. Snatovicz, Ebend. 1876, S. 1806. — ¹⁴⁶⁾ H. Goldschmidt, Ebend. 1882, S. 1066, 1426. — ¹⁴⁷⁾ Pfankuch, J. pr. Chem. [2] 6, S. 103. — ¹⁴⁸⁾ Gustavson, Ber. 1878, S. 1252. — ¹⁴⁹⁾ Pahl, Ebend. 1884, S. 1232 ff. — ¹⁵⁰⁾ Studer, Ann. Chem. 211, S. 236 ff. — ¹⁵¹⁾ Louis, Ber. 1883, S. 114. — ¹⁵²⁾ Thörner u. Zincke, Ebend. 1878, S. 1990. — ¹⁵³⁾ Schmidt u. Fie- berg, Ber. 1873, S. 499. — ¹⁵⁴⁾ Engler u. Leist, Ber. 1873, S. 255. — ¹⁵⁵⁾ Schramm, Ann. Chem. 218, S. 388 ff.; Ber. 1883, Ref. S. 2295. — ¹⁵⁶⁾ Friedel u. Crafts, Ann. ch. phys. [6] 7, p. 454; JB. 1877, S. 321. — ¹⁵⁷⁾ Bigot u. Fittig, Ann. Chem. 141, S. 160. — ¹⁵⁸⁾ Popoff u. Zincke, Ber. 1872, S. 384. — ¹⁵⁹⁾ Rayman u. Preis, Ebend. 1880, S. 346. — ¹⁶⁰⁾ Aronheim, Ann. Chem. 171, S. 223 ff.; Ber. 1872, S. 1068. — ¹⁶¹⁾ Hepp, Ber. 1874, S. 1409 ff. — ¹⁶²⁾ Demole, Ebend. 1879, S. 2245. — ¹⁶³⁾ Behr, Ebend. 1870, S. 752; 1872, S. 277. — ¹⁶⁴⁾ Guareschi, JB. 1877, S. 403. — ¹⁶⁵⁾ Rügheimer, Ann. Chem. 172, S. 129. — ¹⁶⁶⁾ Tiemann, Ber. 1878, S. 671. — ¹⁶⁷⁾ Fittig, Ebend. 1873, S. 214. — ¹⁶⁸⁾ Perkin, Ebend. 1877, S. 2051; JB. 1877, S. 381. — ¹⁶⁹⁾ Chojnacki, Ber. 1873, S. 825; JB. 1873, S. 359; Compt. rend. 76, p. 1413. — ¹⁷⁰⁾ Fittig, Ber. 1881, S. 1825. — ¹⁷¹⁾ Penfield, Ann. Chem. 216, S. 124 ff. — ¹⁷²⁾ Tönnies, Ber. 1878, S. 1511. — ¹⁷³⁾ Perkin, Chem. Soc. J. 1877, 2, p. 660. — ¹⁷⁴⁾ Perkin, Ebend. 1879, p. 138. — ¹⁷⁵⁾ Fittig u. Jayne, Ann. Chem. 216, S. 119. — ¹⁷⁶⁾ Hepp, Ber. 1874, S. 1420. — ¹⁷⁷⁾ Glaser, Ann. Chem. 154, S. 155. — ¹⁷⁸⁾ Friedel, Zeitschr. Chem. 1869, S. 124. — ¹⁷⁹⁾ Morgan, JB. 1876, S. 398. — ¹⁸⁰⁾ Baeyer, Ber. 1880, S. 2259. — ¹⁸¹⁾ Lippmann u. Longuine, Zeitschr. Chem. 1867, S. 674. — ¹⁸²⁾ Baeyer u. Bloem, Ber. 1882, S. 2153. — ¹⁸³⁾ Drewsen, Ann. Chem. 212, S. 158; Ber. 1882, S. 1457. — ¹⁸⁴⁾ Errera, Gazz. chim. 14, p. 504; Ber. 1885, Ref. S. 612. — ¹⁸⁵⁾ V. Meyer u. Wittenberg, Ber. 1883, S. 502. — ¹⁸⁶⁾ Spiegler, Ebend. 1884, S. 807. — ¹⁸⁷⁾ Friedel u. Balsohn, Bull. soc. chim. 35, p. 54; Ber. 1881, S. 364.

bei 45° schmelzen. Das Tetrachlorid raucht an der Luft und zerfällt beim Erhitzen im offenen Rohre zu Chlor und Monophenylarsenchlorür. Auf 150° erhitzt, spaltet es sich glatt in Arsenchlorür und Monochlorbenzol. Mit Wasser oder an feuchter Luft zersetzt es sich lebhaft unter Bildung eines Oxychlorids und der Diphenylarsinsäure (s. unten). In der Kälte löst sich das Chlorid ohne Veränderung in Eisessig auf; in der Wärme hingegen werden Monochloressigsäure und Phenylarsenchlorür gebildet.

Monophenylarsenbromür $C_6H_5AsBr_2$ ^{7) 10)} entsteht beim Erwärmen von Phenylarsenoxyd (s. unten) mit concentrirter Bromwasserstoffsäure. Es bildet eine farblose oder schwach gelbliche Flüssigkeit von schwachem Geruch, die bei 285° nicht ganz unzersetzt siedet. Das spec. Gew. bei 15° ist 2,0983. Von Wasser wird es nicht verändert. Brom bildet damit Brombenzol und Arsenbromür.

Monophenylarsenjodür $C_6H_5AsJ_3$ ⁶⁾ entsteht bei Einwirkung von concentrirter Jodwasserstoffsäure (1,7 spec. Gew.) auf Phenylarsenoxyd. — Rothe ölige Flüssigkeit, die mit phosphoriger Säure Jodarsenobenzol liefert (s. oben).

Phenylarsenoxyd C_6H_5AsO ^{7) 10)} wird erhalten, indem man Phenylarsenchlorür mit Wasser übergießt, erwärmt und so lange Sodalösung zusetzt, bis kein Brausen mehr erfolgt. Nach dem Erkalten gießt man die wässrige Flüssigkeit von dem ausgeschiedenen Kuchen ab, löst diesen in heissem Alkohol, filtrirt und läßt über Schwefelsäure verdunsten. — Das Oxyd bildet krystallinische Krusten, die sich nicht in Wasser, leicht in heissem Alkohol und in Benzol lösen. Es schmilzt bei 119° bis 120°; riecht bei gewöhnlicher Temperatur anisartig, beim Erwärmen stark reizend. Mit Wasserdämpfen ist es etwas flüchtig. — Mit Salzsäure erwärmt bildet es Phenylarsenchlorür. In wässrigem Ammoniak ist es kaum, in Natronlauge leicht löslich. Ueber seinen Schmelzpunkt erhitzt, zerfällt es zu Arsentriloxyd und Triphenylarsin. Reductionsmittel verwandeln es in Arsenobenzol (s. oben).

Phenylarsinsäure $C_6H_5AsO(OH)_2$ ^{9) 11)} entsteht bei der Zersetzung von Phenylarsentetrachlorid oder -oxychlorid (s. unten) durch Wasser. Nach dem Verdampfen der Lösung auf dem Wasserbade hinterbleibt ein krystallinischer Rückstand, der wesentlich aus dem Oxychlorid (Chlorid der Säure) besteht. Wird derselbe von neuem mit kaltem Wasser behandelt, so entsteht die Säure, die durch einmaliges Umkrystallisiren rein erhalten wird. — Die Säure krystallisirt in langen Säulen oder in compacten Drusen. Sie ist sehr giftig ¹²⁾. Auf 158° erhitzt, beginnt sie zu erweichen, ohne völlig zu schmelzen, indem sie in das nicht schmelzende Anhydrid übergeht. Bei stärkerem Erhitzen wird sie vollständig zersetzt. Sie ist in kaltem Wasser ziemlich, in heissem sehr leicht, in wässrigem und absolutem Alkohol löslich. Gegen Oxydations- und Reductionsmittel verhält sich die Säure indifferent. Beim Erhitzen mit Natronkalk liefert sie Benzol, in schmelzendes Kali eingetragen Phenol ¹³⁾. In einem Strome trockner Salzsäure erwärmt, geht die Säure in ihr Anhydrid über.

Kaliumsalz $C_6H_5AsO_3HK$ ⁷⁾. Weisse, höchst hygroskopische Masse.

Calciumsalz $C_6H_5AsO_3Ca + 2H_2O$ ⁷⁾. Man schichtet auf eine verdünnte, mit Chlorcalcium versetzte Lösung der Säure in einem Cylinder vorsichtig Ammoniak, so dass sich die Flüssigkeiten nicht mischen. — Nadelförmige seiden-glänzende Krystalle. — Das saure Salz $(C_6H_5AsO_3H)_2Ca$ ⁷⁾ entsteht bei unvollständiger Neutralisation einer kochenden, mit Chlorcalcium versetzten Lösung der Säure mittelst Ammoniak. — Feine perlmutterglänzende, sich fettig anfühlende Blättchen. Schwer löslich in heissem Wasser, leicht in verdünnter Salzsäure.

Bariumsalz $(C_6H_5AsO_3H)_2Ba$ ⁷⁾. Strahlig gruppirte, kurze Krystallnadeln, sehr leicht löslich in Salzsäure, Salpetersäure und in kaltem Wasser; schwerer in heissem Wasser.

Bleisalz $C_6H_5AsO_3Pb$ ⁷⁾. Weisser pulveriger Niederschlag. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in verdünnter Salpetersäure und heisser Salzsäure.

Kupfersalz $C_6H_5AsO_3Cu$ ⁷⁾. Blaugrüner Niederschlag, der getrocknet ein hellgrünes Pulver bildet.

Anhydrid $C_6H_5AsO_2$ ^{7) 10)} entsteht beim Erhitzen von Phenylarsinsäure auf 140°. — Weisses amorphes Pulver, das beim Erhitzen, ohne zu schmelzen, sich zersetzt. Es löst sich in Wasser zu Phenylarsinsäure.

Chlorid $C_6H_5AsOCl_2$ ^{7) 10)}. Monophenylarsenoxychlorid entsteht durch Hinzutropfenlassen der entsprechenden Menge Wasser (1 Mol.) zu Phenylarsentetrachlorid. Rein erhält man es durch Einleiten von Chlor in Monophenylarsenoxyd. — Weisse krystallinische Substanz, die an der Luft schwach raucht und dabei allmählig in Phenylarsinsäure übergeht. Sie schmilzt gegen 100° und spaltet sich beim Erhitzen im Einschnmelzrohre auf 120° in Chlorbenzol und Arsenoxychlorür. Das Chlorid löst sich in Wasser. Aus der Lösung krystallisirt beim Stehen die Säure.

Bromid $C_6H_5AsOBr_3$ ^{7) 10)}, Monophenylarsenbromür, durch Erwärmen des Monophenylarsenoxys mit concentrirter Bromwasserstoffsäure entstanden, bildet eine farblose oder schwach gelbe Flüssigkeit, von schwachem Geruche, die bei 285° nicht ganz unzersetzt siedet. Specif. Gewicht bei $15^\circ = 2,0983$. Wasser verändert das Bromid nicht. Dagegen geht es auf Zusatz von Brom in Arsenbromür und Brombenzol über.

Monophenyltrimethylarsin $C_6H_{11}As = C_6H_5As(CH_3)_3$ ¹⁴⁾ wird gebildet bei der Einwirkung von Zinkmethyl auf Phenylarsenchlorür. Die durch Natronlauge abgeschiedene und mit Chlorcalcium getrocknete Verbindung ist nach zweimaliger Destillation rein. Sie ist eine farblose lichtbrechende Flüssigkeit von widerlichem Geruche, die bei 200° siedet und sich in Alkohol und Benzol, nicht aber in Wasser löst.

Monophenyltrimethylarsoniumjodid $C_6H_{14}AsJ = C_6H_5As(CH_3)_3J$ ¹⁴⁾, aus Dimethylphenylarsin und Jodmethyl erhalten, krystallisirt aus schwach alkalischer alkoholischer Lösung in weissen Nadeln, die bei 244° schmelzen. Sie sind ziemlich leicht löslich in kaltem Wasser, ebenso in Alkohol; unlöslich in Aether. — Platindoppelsalz, $[C_6H_5As(CH_3)_3]_2PtCl_6$. Gelber käsiger Niederschlag, der, aus heissem Wasser umkrystallisirt, rothe Lamellen bildet. Schmelzpunkt 219° . Die Krystalle sind in kaltem Wasser ziemlich, in heissem sehr leicht löslich.

Diäthylphenylarsin $C_{10}H_{15}As = C_6H_5As(C_2H_5)_2$ ^{7) 10)} wird erhalten durch Zutropfenlassen von mit Benzol oder Aether verdünntem Monophenylarsenchlorür zu Zinkäthyl. Nach dem Abdestilliren des Aethers hinterbleibt ein Syrup, aus welchem man mit Kalilauge das Arsin abscheidet, das mit Chlorcalcium getrocknet und destillirt wird. — Farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit von schwach unangenehmem Geruche, die bei 240° siedet. Sie wird von Salzsäure nicht gelöst, absorbirt dagegen Chlor unter Bildung des schön krystallisirenden Diäthylphenylarsinchlorids $C_8H_9As(C_2H_5)_2Cl_2$.

Monophenyltriäthylarsoniumjodür $C_{12}H_{20}AsJ = C_6H_5As(C_2H_5)_3J$ ^{7) 11)} entsteht beim Erhitzen von Phenyltriäthylarsin mit Jodäthyl im Einschmelzrohre auf 100° . Leicht erhältlich ist es aus dem bei der Einwirkung von Arsenchlorür auf Benzol entstehenden Gemische von Diphenyl und Phenylarsenchlorür, wenn man zu einer Lösung desselben in wasserfreiem Benzol unter Abkühlung Zinkäthyl zutropfen lässt, das mit dem dreifachen Volum Benzol verdünnt ist. Nach dem Abdestilliren des letzteren scheidet man durch Kalihydrat das entstandene Monophenyltriäthylarsin, in welchem alles Diphenyl gelöst ist, ab, fügt noch so viel Kalihydrat zu, dass sich alles ausgeschiedene Zinkhydroxyd löst, und trennt mittelst eines Scheidetrichters das obenaufschwimmende Oel (die Base) von der alkalischen Lauge. Nach dem Auswaschen und Trocknen wird die unreine Arsenbase einmal im Kohlensäurestrom destillirt, durch Erhitzen mit Jodäthyl in das Arsoniumjodid übergeführt und dieses mit Aether gewaschen und aus Wasser umkrystallisirt. — Das Jodür bildet farblose prismatische Krystalle von bitterem Geschmack, die bei 112° bis 115° schmelzen, sich am Lichte rasch gelb färben und sich leicht in Alkohol, nicht in Aether lösen. Aus einer concentrirten, schwach basischen Lösung krystallisirt das Jodür in grossen farblosen Tafeln. — Wird die Verbindung im Kohlensäurestrom vorsichtig erhitzt, so spaltet sie sich in Jodäthyl und Phenyltriäthylarsin. — Wird das Jodür mit Silberoxyd und Wasser 2 bis 3 Stunden lang im Einschmelzrohre auf 110° erhitzt, so hinterbleibt beim Verdampfen der Lösung die freie, syrupöse, stark alkalische Base $C_6H_5As(C_2H_5)_3OH$, welche beim Neutralisiren mit Salzsäure in das Phenyltriäthylarsoniumchlorid $C_6H_5As(C_2H_5)_3Cl$ übergeht. Dieses ist gleichfalls ein Syrup, und liefert mit Platinchlorid einen goldgelben krystallinischen Niederschlag von Monophenyltriäthylarsoniumplatinchlorid $[C_6H_5As(C_2H_5)_3]_2PtCl_6$.

Diphenylarsenchlorür, Phenylkakodylchlorür $C_{12}H_{10}AsCl = (C_6H_5)_2AsCl$ ^{7) 11) 14)} entsteht als Nebenproduct bei der Darstellung von Monophenylarsenchlorür. Um es zu gewinnen, erhitzt man Quecksilberdiphenyl mit der zehnfachen Menge Phenylarsenchlorür im Sandbade auf über 320° . Sobald ein weisser Niederschlag anfängt sich abzuscheiden, lässt man längere Zeit absetzen, giesst vom Bodensatz ab und wäscht mit Arsenchlorür nach und destillirt das Filtrat. Das abdestillirte Monophenylarsenchlorür wird in derselben Weise mit Quecksilberdiphenyl behandelt. — Diphenylarsenchlorür bildet eine an der Luft nicht rauchende, hellgelbe, öartige, die Haut ätzende Flüssigkeit von schwachem, in der Wärme heftig reizendem Geruche. Im Kohlensäurestrom destillirt es unzersetzt bei 333° . Specif. Gewicht bei $15^\circ = 1,4223$. Von Wasser wird es nicht verändert. In Alkohol, Aether, Benzol ist es leicht löslich; wird aus ersterem durch Wasserezusatz gefällt. Concentrirte Salpetersäure oxydirt es allmähig zu Diphenylarsinsäure. Mit Zink im Einschmelzrohre auf 100° erhitzt, liefert es

eine bei 154° schmelzende krystallinische Verbindung, die nicht näher untersucht ist.

Diphenylarsenrichlorid $C_{12}H_{10}AsCl_3$ ^{7) 11)} entsteht beim Einleiten von trockenem Chlorgas in Diphenylarsenchlorür und Entfernen des überschüssigen Chlors durch trockne Luft oder Kohlensäure. Das entstandene hellgelbe Pulver wird aus warmem Benzol umkrystallisiert, wobei das Trichlorid in farblosen, bei 174° schmelzenden Tafeln erhalten wird. — Wasser führt es in Diphenylarsinsäure (s. unten) über. Wird das Trichlorid vorsichtig im Kohlensäurestrome erhitzt, so zerfällt es zu Chlor und Diphenylarsenchlorür. Wird es dagegen im Einschmelzrohre auf 200° erwärmt, so spaltet es sich in Chlorbenzol und Monophenylarsenchlorür.

Diphenylarsenchlorobromid $C_{12}H_{10}AsClBr$ ^{7) 11)} wird erhalten durch Einleiten eines mit Bromdampf beladenen trocknen Kohlensäurestromes in Diphenylarsenchlorür bis zur Sättigung. — Zähes, fleischrothe, an der Luft rauchende Masse, die beim Kochen mit Benzol oder Aether zersetzt wird.

Diphenylarsenbromür $C_{12}H_{10}AsBr$ ⁷⁾ entsteht beim Erhitzen von Diphenylarsenoxyd mit rauchender Bromwasserstoffsäure im Einschmelzrohre. — Gelbe ölige Flüssigkeit, die im Kohlensäurestrome unter partieller Zersetzung bei ungefähr 356° siedet.

Diphenylarsenoxyd $C_{24}H_{20}As_2O = [(C_6H_5)_2As]_2O$ ^{7) 11)} wird gewonnen durch Eintragen kleiner Mengen von alkoholischer Kalilauge in eine kochende alkoholische Lösung von Diphenylarsenchlorür. Sobald die Flüssigkeit andauernd alkalisch reagiert, filtrirt man ab, dampft das Filtrat ein und wäscht den Rückstand so lange mit Wasser aus, bis derselbe nicht mehr alkalisch reagiert. Durch Umkrystallisiren aus Aether erhält man das Oxyd in warzenförmigen Krystallen, die bei 91° bis 92° schmelzen. Es verbindet sich mit Chlor und mit concentrirter Bromwasserstoffsäure.

Diphenylarsinsäure, Phenylkakodylsäure $C_{12}H_{11}AsO_3 = (C_6H_5)_2AsO(OH)$ ^{7) 11)} entsteht aus Diphenylarsenrichlorid und -oxychlorid bei Einwirkung von Wasser. — Sie bildet lange, feine, weisse Nadeln, die bei 174° schmelzen, sich leicht in Alkohol, schwer in Aether und Benzol lösen. Ihr specif. Gewicht bei 15° ist 1,545 ¹⁵⁾. Sie ist giftiger noch als Monophenylarsinsäure ¹³⁾. Sie bildet mit Alkalien und Ammoniak neutrale Salze, die sich in Wasser und Alkohol leicht lösen. Bei 200° sublimirt die Säure theilweise. Concentrirte Salpetersäure und Chromsäuremischung verändern sie nicht.

Ammoniumsalz $C_{12}H_{10}AsO_3NH_4$ ⁷⁾. Eine concentrirte neutrale Lösung dieses Salzes setzt beim Verdunsten über Schwefelsäure federförmige Krystalle an, die nach kurzer Zeit alles Ammoniak verlieren.

Natriumsalz $(C_6H_5)_2AsO_3Na$ ⁷⁾. Weisses hygroskopisches Pulver.

Bariumsalz $[(C_6H_5)_2AsO_3]_2Ba$ ⁷⁾. Weisses, schmieriges, undeutlich krystallinische Masse.

Calciumsalz $[(C_6H_5)_2AsO_3]_2Ca$ ⁷⁾ wird aus alkoholischer Lösung durch Aether in wolgigen feinen Nadeln gefällt.

Bleisalz $[(C_6H_5)_2AsO_3]_2Pb$ ⁷⁾. Kleine seidenglänzende Krystallnadeln.

Kupfersalz $[(C_6H_5)_2AsO_3]_2Cu$ ⁷⁾. Hellblauer Niederschlag, fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in verdünnten Säuren. Nicht neutrale Kupfervitriollösungen fällen ein basisches Salz.

Silbersalz $(C_6H_5)_2AsO_3Ag$ ⁹⁾. Weisses Niederschlag, leicht löslich in Ammoniak und in Salpetersäure.

Diphenylarsenoxychlorid $C_{24}H_{20}As_2Cl_4O = [(C_6H_5)_2AsCl_2]_2O$ ^{7) 11)} entsteht beim Behandeln von Diphenylarsenoxyd mit trockenem Chlor. Es ist ein weisses, bei 117° schmelzendes Pulver, das sich in heissem Benzol löst. Mit Wasser in Berührung geht es in Diphenylarsinsäure über.

Diphenylmethylarsin $C_{13}H_{13}As = (C_6H_5)_2AsCH_3$ ¹⁴⁾ wird erhalten durch allmähigen Zusatz einer mit Benzol verdünnten Lösung von Diphenylarsenchlorür zu einer eben solchen Zinkmethylösung unter Abkühlung und in einer Kohlensäureatmosphäre. Das mit Natronlauge abgeschiedene Arsin ist nach mehrmaliger Fractionirung rein. — Es ist eine farblose, fast ölige, lichtbrechende Flüssigkeit, von durchdringendem Geruche. Siedepunkt 308°. In Wasser ist es unlöslich; leicht löslich in Alkohol und Benzol. Es verbindet sich leicht mit Methyljodid, schwerer mit Aethyljodid, gar nicht mit Isobutyljodid.

Diphenyldimethylarsoniumjodid $C_{14}H_{16}AsJ = (C_6H_5)_2As(CH_3)_2J$ ¹⁴⁾ entsteht beim Zusammenbringen von Diphenylmethylarsin mit Jodmethyl unter gelindem Erwärmen. Die erstarrte Masse wird in heissem Alkohol gelöst, mit Aether gefällt und aus schwach alkalischer Lösung umkrystallisiert. — Weisses spissige Krystalle von bitterem Geschmacke, die bei 190° schmelzen. Leicht

löslich in heissem Wasser und in Alkohol; unlöslich in Aether. — Zerfällt beim Erhitzen in seine Componenten. Wird das Jodid mit feuchtem Silberoxyd erhitzt, die entstehende Lösung mit Salzsäure neutralisirt und mit Platinchlorid versetzt, so entsteht ein gelber flockiger Niederschlag von Diphenyldimethylarsoniumplatinchlorid $[(C_6H_5)_2As(CH_3)_2]_2PtCl_6$, der nach dem Umkrystallisiren flache rothgelbe Nadeln bildet, die bei 219° schmelzen und schwierig in kaltem Wasser löslich sind.

Diphenyläthylarsin $C_{14}H_{15}As = (C_6H_5)_2AsC_2H_5$ ^{7) 11)} entsteht ganz analog dem Diphenylmethylarsin (s. oben) aus Diphenylarsenchlorür und Zinkäthyl. — Farblose Flüssigkeit, von obstartigem Geruche, die bei 320° ¹⁴⁾ siedet und sich selbst mit rauchender Jodwasserstoffsäure nicht verbindet. — Mit trockenem Chlorgas behandelt, liefert das Arsin Diphenyläthylarsindichlorid $C_{14}H_{15}AsCl_2 = (C_6H_5)_2As(C_2H_5)Cl_2$ das aus Benzol in langen, farblosen, bei 137° schmelzenden Nadeln krystallisirt, die von Wasser zersetzt werden. — Wird das Arsin mit Jodäthyl im Einschnmelzrohre auf 100° erhitzt, so entsteht

Diphenyldiäthylarsoniumjodid $C_{16}H_{20}AsJ = (C_6H_5)_2As(C_2H_5)_2J$ ^{7) 11)}, welches aus heiss gesättigter wässriger Lösung in weissen flachen Nadeln krystallisirt, die bei 184° schmelzen und in Alkohol leicht löslich sind. — Das dem Jodid entsprechende Chlorid lässt sich nicht krystallisirt erhalten. Seine Lösung giebt mit Platinchlorid einen goldgelben krystallinischen Niederschlag $[(C_6H_5)_2As(C_2H_5)_2Cl]_2PtCl_4$, der sich schwer in Wasser löst.

Diphenylmethyläthylarsoniumjodid $C_{15}H_{19}AsJ = (C_6H_5)_2As(CH_3)(C_2H_5)J$ ¹⁴⁾ entsteht beim Erwärmen von Diphenyläthylarsin mit Jodmethyl oder von Diphenylmethylarsin mit Jodäthyl im Einschnmelzrohre auf Wasserbadtemperatur. Durch Lösen des erstarrten Reactionsproductes in heissem Alkohol und Fällen mit Aether erhält man Krystalle, die bei 170° schmelzen. Das Jodid krystallisirt rhombisch. Combination eines Prismas $\infty P = p$ und eines Makrodomas $\bar{P}\infty = m$. Die Krystalle sind in der Längsrichtung des Prismas gestreckt. Zuweilen tritt noch ein zweites Prisma $\infty \bar{P}2 = p'$ auf. Der Winkel, den zwei Flächen m einschliessen, ist = 102° 45'. Die Flächen p, p' bilden Winkel von 137° 15', und die Kantengewinkel des Prismas p sind ungefähr gleich 104°. — 1 Thl. löst sich in 91,3 Thln. Wasser bei 15°; in 78,4 Thln. bei 19°; in 1,4 Thln. bei 100°. Leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Aether. Die Krystalle schmecken intensiv bitter. — Beim Erhitzen im Kohlensäurestrom zerfällt das Jodür zu Jodäthyl und Diphenylmethylarsin. — Mit feuchtem Silberoxyd erhitzt, entsteht eine wässrige Lösung der freien Base, die, mit Salzsäure und Platinchlorid versetzt, Diphenylmethyläthylarsoniumplatinchlorid $[(C_6H_5)_2As(C_2H_5)(CH_3)Cl]_2PtCl_4$ als flockigen gelben Niederschlag erzeugt. Aus kochendem Wasser umkrystallisirt, bildet das Platinsalz gelbrothe Krystallnadeln, die bei 214° schmelzen, sich in Alkohol nicht, in heissem Wasser ziemlich leicht lösen. — Die Lösung der freien Base giebt auf Zusatz von Pikrinsäurelösung ein Pikrat $(C_6H_5)_2As(C_2H_5)(CH_3)OC_6H_3(NO_2)_3$, das aus Alkohol in dünnen gelben Nadeln krystallisirt, die bei 95° schmelzen. 1 Thl. löst sich in 1329 Thln. Wasser bei 18°. Die Krystalle sind leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Aether.

Triphenylarsin $C_{18}H_{15}As = (C_6H_5)_3As$ ^{7) 11)} entsteht in kleiner Menge bei der Darstellung von Diphenylarsenchlorür. Um es zu gewinnen, erhitzt man Monophenylarsenoxyd längere Zeit auf 180° bis 200°. Hierauf wird destillirt und das Destillat aus heissem Alkohol umkrystallisirt. — Am leichtesten erhält man es durch Eintragen von Natrium in ein Gemisch von Arsenchlorür, Brombenzol und Aether, wobei man das Gefäss von aussen kühlt. Die nach dem Verdunsten des ätherischen Filtrates hinterbleibende Masse liefert, aus Alkohol umkrystallisirt, das reine Arsin ¹⁶⁾. Das Arsin krystallisirt in grossen, farblosen, durchsichtigen, glasglänzenden Tafeln oder in dünnen Blättchen, die bei 58° bis 59° schmelzen und im Kohlensäurestrom über 360° destillirbar sind. Es ist leicht löslich in Aether und Benzol; schwer löslich in Alkohol; unlöslich in Wasser, Salzsäure und Jodwasserstoffsäure. — Es verbindet sich nicht mit Jodäthyl. Eine alkoholische Lösung des Arsins giebt auf Zusatz von Quecksilberchloridlösung einen weissen krystallinischen Niederschlag von Triphenylarsinquecksilberchlorid $(C_6H_5)_3AsHgCl_2$, der in kaltem Alkohol schwer, in Wasser fast unlöslich ist. Wässrige Kalilauge liefert beim Kochen damit Quecksilber- und Triphenylarsinhydroxyd $(C_6H_5)_3As(OH)_2$ (s. u.), welches in Lösung geht. Alkoholisches Kali oder Schwefelwasserstoff erzeugen in der alkoholischen Lösung des Quecksilberdoppelsalzes Triphenylarsin. Die Eigenschaft des Triphenylarsins, mit Quecksilberchlorid eine schwer lösliche Verbindung zu bilden, kann man benutzen, um erstes aus seinen Lösungen in Diphenylarsenchlorür abzuschcheiden, indem man das Gemenge in heissem

Alkohol löst, mit Wasser verdünnt, Quecksilberchlorid zusetzt und die entstandene Fällung durch Einleiten von Schwefelwasserstoff zerlegt. — Wird das Arsin längere Zeit mit überschüssigem Arsenchlorür im Einschmelzrohr auf 250° erhitzt, so geht es glatt in Monophenylarsenchlorür über¹⁶⁾.

Triphenylarsindichlorid ($C_6H_5)_3AsCl_2$ ⁷⁾ ¹¹⁾ wird gebildet bei der Einwirkung von trockenem Chlor auf Triphenylarsin. — Es krystallisirt aus Benzol in farblosen Tafeln, die bei 171° schmelzen und bei 280° zu Diphenylarsenchlorür und Monochlorbenzol zerfallen.

Triphenylarsinhydroxyd ($C_6H_5)_3As(OH)_2$ ⁷⁾ ¹¹⁾ entsteht beim Kochen des Dichlorids mit Wasser oder mit verdünntem Ammoniak. Es krystallisirt in Tafeln oder kurzen flachen Nadeln, die bei 108° schmelzen, und auch in Alkohol löslich sind. — Bei 105° bis 110° geht es in das bei 189° schmelzende Triphenylarsin-oxyd ($C_6H_5)_3AsO$ über.

Triphenylarsinsulfid ($C_6H_5)_3AsS$ ⁷⁾ wird erhalten durch Kochen des Dichlorids mit gelbem Schwefelammonium, Ansäuern der Lösung mit Salzsäure und Umkrystallisiren des ausgewaschenen Niederschlages aus Alkohol. — Feine seidenglänzende Nadeln, die bei 162° schmelzen, in Wasser, Schwefelalkalien, Aether, Säuren unlöslich, in kochendem Alkohol löslich sind.

Antimonverbindungen.

Triphenylstibin $C_{18}H_{15}Sb = (C_6H_5)_3Sb$ ¹⁶⁾ lässt sich leicht gewinnen durch Auflösen eines Gemenges von 1 Mol. Antimonchlorür und 3 Mol. Brombenzol in dem vier- bis fünffachen Volum Aether und Eintragen eines Ueberschusses von Natrium (in feinen Schnitten). Man erhitzt längere Zeit am Rückflusskühler, filtrirt und krystallisirt den Destillationsrückstand des Filtrats, nachdem man denselben mit verdünnter Salzsäure ausgewaschen, aus viel Alkohol um. — Das Stibin bildet farblose, oder schwach gelbe Blättchen, von schwachem unangenehmen Geruche. Es schmilzt bei 48° und ist in Aether, Benzol, Chloroform, Eisessig leicht, in Alkohol schwer, in Wasser und in Salzsäure unlöslich. — Chlor und Brom wirken auf das Stibin unter Bildung wohl krystallisirender Additionsproducte ($C_6H_5)_3SbCl_2$ und ($C_6H_5)_3SbBr_2$ ein.

Borverbindungen vergl. Bd. II, S. 169.

Phenylborchlorid $C_6H_5BCl_2$ ¹⁷⁾ ¹⁸⁾ wird dargestellt durch mehrstündiges Erhitzen von je 20 g Quecksilberdiphenyl mit 20 g Borchlorid (welche zweckmässig hinzudestillirt werden) im zugeschmolzenen Rohre auf 180° bis 200°. Die klare Flüssigkeit wird von ausgeschiedenen Krystallen von Quecksilberchlorid abgesehen und der Rückstand einige Male mit Benzol ausgezogen. Die abgessene Flüssigkeit, sowie der mit Benzol extrahirte Antheil werden destillirt, wobei bei 175° das reine Phenylborchlorid übergeht. Es ist eine farblose, sich leicht röthlich färbende Flüssigkeit, die bei 175° siedet, bei niedriger Temperatur erstarrt und gegen 0° schmilzt. An der Luft raucht es. Mit Wasser zusammengebracht bildet es unter Zischen Phenylborsäure und Salzsäure. Wird das Chlorid in einer Kältemischung mit Chlor behandelt, so verflüssigt es sich und geht durch Chloraufnahme in das unbeständige Phenylbortetrachlorid $C_6H_5BCl_4$ (?) über¹⁷⁾, welches sich bei gewöhnlicher Temperatur zersetzt, wobei Chlor entweicht und Chlorbor, Chlorbenzol und Phenylborchlorid entstehen.

Phenylborsäure $C_6H_5BO_2 = C_6H_5B(OH)_2$ ¹⁸⁾ wird dargestellt durch langsames Hinzutropfenlassen von Phenylborchlorid zu Wasser, das sich in einem tiefen Gefässe befindet. Das ausgeschiedene Pulver wird durch Erhitzen gelöst. Beim Erkalten krystallisirt die Säure in büschelförmig vereinigten Nadeln, die bei 204° schmelzen und mit Wasserdämpfen etwas flüchtig sind. Sie röthet Lackmus nur wenig, ist in kaltem Wasser schwer, in heissem sowie in Alkohol und Aether leicht löslich. Destillirt oder längere Zeit im Exsiccator aufbewahrt, verwandelt sich die Säure in ihr Anhydrid. Die Lösung des Ammoniaksalzes erzeugt beim Erwärmen mit Silbernitratlösung einen Silberspiegel. Quecksilberchlorid fällt selbst sehr verdünnte Lösungen von Phenylborsäure unter Bildung von Quecksilberphenylchlorid. Diese Reaction kann zum Nachweis der Säure benutzt werden. — Die Säure wirkt antiseptisch. — Natriumsalz $C_6H_5B(ONa)_2$ ¹⁸⁾. Grosse quadratische, in Wasser leicht lösliche Tafeln. — Saures Calciumsalz ($C_6H_5BO_2H$)₂Ca¹⁸⁾ wird durch Zusatz von Calciumhydroxyd zur Säure, Einleiten von Kohlensäure und Verdunsten des Filtrats in drusenförmigen farblosen Krystallen erhalten. — Saures Silbersalz $C_6H_5BO_2HAg$ ¹⁸⁾ wird durch Fällern der Säure mit Ammoniak und Silbernitrat als gelber Niederschlag erhalten, der am Lichte leicht

veränderlich und im Ueberschusse von Säure oder Ammoniak löslich ist. Beim Erhitzen mit Wasser zerfällt das Salz zu Silberoxyd, Benzol und Borsäure.

Aethylester $C_6H_5B(OC_2H_5)_2$ ¹⁸⁾ bildet sich leicht beim Eintragen des Chlorids in überschüssigen Alkohol. Er bildet eine farblose, bei 176° siedende, angenehm riechende Flüssigkeit, die durch Feuchtigkeit leicht in Phenylborsäure übergeht.

Das Anhydrid, Phenylboroxyd¹⁸⁾ C_6H_5BO entsteht beim Erhitzen von Phenylborsäure über ihren Schmelzpunkt, sowie als Nebenproduct bei der Darstellung des Phenylborchlorids. — Es ist eine farblose Krystallmasse, die bei 190° schmilzt, über 360° ohne Zersetzung siedet und sich in Alkohol und Aether löst. Bei längerem Kochen mit Wasser wird es von diesem als Phenylborsäure aufgenommen.

Siliciumverbindungen.

Phenylsiliciumchlorid $C_6H_5SiCl_3$ ¹⁹⁾ wird dargestellt, indem man Quecksilberphenyl, welches vorher auf 100° erwärmt worden ist, in Portionen zu 30 g mit je 15 g $SiCl_4$ im Einschmelzrohre auf 300° erhitzt. Der Röhreninhalt wird in einen Kolben gebracht und auf dem Sandbade destillirt. Das Destillat muss wiederholt fractionirt werden. Zuletzt bringt man es in eine Kältemischung und giesst von den abgeschiedenen Quecksilberphenylkrystallen ab. — Das reine Chlorid bildet eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit, die an der Luft raucht, schwach riecht, mit stark russender, grün gesäumter Flamme verbrennt und bei 197° siedet. Es löst sich unverändert in Aether und Chloroform. An der Luft zersetzt es sich langsam, rascher in Berührung mit Wasser oder Alkohol.

Phenylsiliciumäther, Orthophenylsiliconäther, Orthosilicobenzoëäther $C_{12}H_{20}SiO_3 = C_6H_5Si(OC_2H_5)_2$ ¹⁹⁾ erhält man durch Hinzutropfenlassen der äquivalenten Menge von reinem wasserfreien Alkohol zu Siliciumphenylchlorid und Destillation und Rectification des Productes. — Aetherisch und stechend riechende Flüssigkeit, die bei 235° siedet. Das specif. Gewicht bei 0° ist 1,0133, bei 10° 1,0055. Sie ist in Alkohol und Aether unverändert löslich. Beim Schütteln mit Wasser, wovon sie nicht aufgenommen wird, verwandelt sie sich theilweise in eine syrupöse hochsiedende Flüssigkeit. Durch concentrirte Jodwasserstoffsäure wird der Ester in Silicobenzoësäure übergeführt.

Phenylsiliciumsäure, Phenylsiliconsäure, Silicobenzoësäure, $C_6H_5SiO_3 = C_6H_5SiOOH$ ¹⁹⁾ kann aus dem Chlorür dargestellt werden, indem man dasselbe tropfenweise in überschüssiges verdünntes Ammoniak fallen lässt, wobei man umrührt. Die ausgeschiedene Säure wird mit Aether aufgenommen und durch Verdunstung desselben rein erhalten. Sie entsteht auch durch allmählichen Zusatz von bei 127° siedender Jodwasserstoffsäure zu dem Phenylsiliconäther, wobei sich die Säure als harte Masse ausscheidet, die filtrirt, mit Ammoniak bis zur vollständigen Entfernung des Jods gewaschen, in Aether gelöst wird und nach dem Verdunsten desselben rein hinterbleibt. — Sie bildet eine durchsichtige glasige Masse, die bei 92° zu einer zähen Flüssigkeit schmilzt. Sie ist wenig löslich in Alkohol, leicht löslich in Aether, alkoholischem und wässrigem Kali. Aus letzterer Lösung wird sie durch Salzsäure erst im Laufe von 24 Stunden gefällt. Ammoniak scheidet sie aus saurer Lösung sofort aus. Beim Glühen mit Kali zerfällt die Säure in Benzol und Kieselsäure. — Die Darstellung von Salzen gelingt nicht. — Auf 100° erhitzt, geht die Säure in das Anhydrid $(C_6H_5SiO)_3O$ über. Dieses ist ein weisses amorphes Pulver, das in Alkohol und in Kali weniger löslich ist als die Säure. Es verbrennt mit leuchtender russender Flamme und hinterlässt durch Kohle schwarz gefärbte Kieselsäure.

Siliciumtriäthylphenyl $C_{12}H_{20}Si = C_6H_5Si(C_2H_5)_2$ ¹⁹⁾ entsteht beim Erhitzen eines Gemenges von gleichen Theilen Siliciumphenylchlorid und Zinkäthyl in zugeschmolzenen Röhren. Man erwärmt zunächst einige Stunden auf 150°, nach dem Öffnen ebenso lange auf 160° und nach abermaligem Entlassen der Gase auf 165°, bis bei weiterem Erhitzen keine Gase mehr entstehen. Der Röhreninhalt wird langsam in Wasser gebracht, Salzsäure hinzugegeben, das abgeschiedene Oel, nach Zusatz von etwas Aether, getrennt, gewaschen, getrocknet und rectificirt. — Farblose Flüssigkeit, deren Dampf dem Nelkenöl ähnlich riecht, die bei 230° siedet, in Wasser unlöslich, in Aether löslich ist. Specif. Gewicht bei 0° = 0,9042. Es verbrennt mit leuchtender, stark russender Flamme. Concentrirte Salpetersäure spaltet die Phenylgruppe ab. Warme concentrirte Schwefelsäure scheint unter Bildung von Triäthylsilicol $Si(C_2H_5)_3OH$ und Benzolsulfosäure einzuwirken. Brom liefert beim Erwärmen mit Siliciumphenyltriäthyl ein Bromsubstitutionsproduct. — Chlor in die abgekühlte Verbindung eingeleitet, erzeugt ein Chlorid $SiC_{12}H_{19}Cl$, welches von alkoholischem Kaliumacetat bei 250° nicht ver-

ändert wird und demnach wahrscheinlich die Constitutionsformel $\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl})(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ besitzt. Es ist sehr dickflüssig, riecht schwach aromatisch, siedet bei 260° bis 265° und besitzt bei 0° ein specif. Gewicht von 1,0185. In Wasser ist es unlöslich und wird davon nicht zersetzt. Es verbrennt mit russender, grünesäurter Flamme unter Hinterlassung von Kieselsäureanhydrid.

Bei der Darstellung des Siliciumphenyltriäthyls scheint sich als Nebenproduct ein Siliciumdiphenyldiäthyl $\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ zu bilden, welches zwischen 305° bis 315° siedet.

II. Verbindungen von Phenyl mit Metallen.

Quecksilberverbindungen.

Quecksilberdiphenyl $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{Hg} = \text{Hg}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ ²⁰⁾ entsteht bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf ein Gemisch von Chlorkohlensäureäther und Monobrombenzol ²¹⁾, sowie beim Erhitzen von Quecksilberchlorid, Brombenzol und Natrium unter Zusatz von Benzol ¹⁶⁾. Um es darzustellen ²⁰⁾, erhitzt man Brombenzol mit dem gleichen Volumen Handelsxylol (Siedepunkt 120° bis 140°), $\frac{1}{10}$ seines Gewichtes Essigäther und überschüssigem 2,7 proc. Natriumamalgam ²²⁾ mehrere Stunden lang zum Sieden. Man filtrirt siedendheiss und krystallisirt das Product aus Benzol, dann aus Alkohol um. Man erhält auf diese Weise 46 Proc. der theoretischen Ausbeute ²³⁾. — Quecksilberdiphenyl krystallisirt aus Benzol in kleinen, weissen, glasglänzenden, spröden Nadeln oder in grossen rhombischen Prismen. Am Lichte werden die Krystalle gelb. Nach Ladenburg ¹⁹⁾ irritiren sie die Gesichtshaut. Die Verbindung schmilzt bei 120° . Sie ist sublimirbar, mit Wasserdämpfen etwas flüchtig und destillirt, über 300° erhitzt, unter theilweiser Zersetzung in Quecksilber, Benzol, Diphenyl und Abscheidung von Kohle. Die gleichen Zersetzungsproducte entstehen beim Hindurchleiten der Verbindung durch ein glühendes Rohr, oder beim Glühen derselben mit Natronkalk. Ihr specif. Gewicht ist 2,318 ¹⁶⁾. Sie ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Benzol, schwieriger in Aether und siedendem Weingeist; wenig löslich in kaltem Alkohol. — Wird trocknes Salzsäuregas über Quecksilberdiphenyl geleitet, so zersetzt es sich unter Wärmeentwicklung in Benzol und Quecksilberchlorid. Aehnlich wirken Jodwasserstoffsäure, Salpetersäure, Schwefelsäure. Mit Schwefel erhitzt, liefert es Schwefelquecksilber, Phenylsulfid und Thiophenol. — Ueberschüssiges Jod erzeugt damit Jodbenzol und Quecksilberjodid. In analoger Weise wirken Chlor und Brom ein. Unterchlorige Säure verhält sich gegen Quecksilberphenyl wie Chlor. Mit Sublimat und Alkohol auf 100° erhitzt, liefert die Verbindung Phenylquecksilberchlorid ²⁵⁾. Mit Natrium gekocht, bildet sie Benzol und Natriumamalgam. Mit Schwefelsäureanhydrid verbindet sie sich zu benzolsulfonsaurem Quecksilber ²⁶⁾. Phosphorchlorür, Arsenchlorür, Zinntrichlorid erzeugen damit Phenylphosphorchlorür, resp. Phenylarsenchlorür, resp. Phenylzinnchlorid (s. unten.) Jodallyl wirkt unter Bildung von Phenylquecksilberjodür, Diallyl und Diphenyl ein ²³⁾. Wird Quecksilberphenyl mit Benzolsulfonchlorid im Einschnmelzrohre auf 180° erhitzt, so entsteht neben Quecksilberphenylchlorid Sulfobenzid ²⁴⁾. Ebenso liefert es mit Paratoluolsulfonchlorid Quecksilbertolylchlorid und Phenylparatolylsulfon ²⁴⁾. Mit überschüssigem Zink im Einschnmelzrohre auf 180° erhitzt, liefert es neben Zinkamalgam Zinkdiphenyl.

Quecksilberphenyloxydhydrat, Quecksilbermonophenhydroxyl $\text{C}_6\text{H}_5\text{HgO} = \text{C}_6\text{H}_5\text{HgOH}$ ²⁵⁾ wird erhalten durch Kochen des Chlorürs mit Silberoxyd in Alkohol und Umkrystallisiren des ausgeschiedenen Hydrats aus Weingeist bei Luftabschluss. — Kleine, weisse, rhombische Prismen, die in siedendem Wasser, Alkohol, Benzol löslich, in kaltem Wasser wenig löslich sind. Bei 160° wird die Verbindung teigig, ist aber bei 200° noch nicht völlig geschmolzen. Die wässrige Lösung reagirt stark alkalisch. Die Base treibt Ammoniak aus seinen Salzen aus, fällt Thonerde, giebt mit Wasserstoffsäuren Niederschläge von Haloidverbindungen des Quecksilbermonophenyls, bildet mit Sauerstoffsäuren salzartige Verbindungen (s. unten), zieht Kohlensäure aus der Luft an.

Quecksilbermonophenylchlorür $\text{C}_6\text{H}_5\text{HgCl}$ ²⁰⁾ entsteht bei der Einwirkung von wenig Chlor auf Quecksilberdiphenyl, sowie beim Erhitzen des letzteren mit Quecksilberchlorid und Alkohol im Einschnmelzrohre auf 180° ²⁰⁾ ²⁶⁾. Durch Umkrystallisiren aus viel heissem Benzol erhält man es rein. — Weisse, atlasglänzende, rhombische Täfelchen, die bei 250° schmelzen, sublimirbar sind, sich in Alkohol und Benzol schwer, in Wasser gar nicht lösen.

Quecksilbermonophenylbromür $C_6H_5HgBr^{20)}$ wird erhalten durch ein- stündiges Erhitzen von Quecksilberdiphenyl mit Quecksilberbromid im Einschmelz- rohr auf 120° . — Aehnelt ganz der Chlorverbindung. Schmilzt bei $275^{\circ} 26)$. Mit einer alkoholischen Lösung von Schwefelkalium gekocht, zerfällt es zu Bromkalium, Schwefelquecksilber und Quecksilberdiphenyl.

Quecksilbermonophenyljodür $C_6H_5HgJ^{20)}$ wird analog der Bromver- bindung gewonnen. Schmelzpunkt 265° bis 266° . Ueber seinen Schmelzpunkt erhitzt, sublimirt es theilweise unzersetzt, theils unter Abscheidung von Queck- silberjodid. Natriumamalgam zerlegt es in Quecksilberdiphenyl, Quecksilber und Jodnatrium. Metallisches Natrium bildet damit Amalgam, Bromnatrium und eine braune, unlösliche Verbindung.

Quecksilbermonophenylcyanür $C_6H_5HgCN^{25)}$ entsteht beim Erhitzen gleicher Moleküle von Quecksilberdiphenyl und Quecksilbercyanid mit Alkohol im Einschmelzrohr auf 128° , oder aus Cyansilber und Quecksilbermonophenyljodür. — Lange, feine, glasglänzende, rhombische Prismen, die bei 203° bis 204° schmelzen. Es ist in siedendem Wasser etwas, in kochendem Alkohol oder Benzol leichter löslich. Mit concentrirter Salzsäure auf 120° erhitzt zersetzt es sich in Benzol, Sublimat, Ameisensäure und Ammoniak. Mit weingeistigem Kali ebenso behandelt, liefert es Quecksilber, Benzol und cyansaures Kalium. Jod zerlegt es in Jodcyan und Phenylquecksilberjodür; Schwefelwasserstoff in Schwefelquecksilber, Blausäure und Benzol.

Quecksilbermonophenylsulfocyanür, Quecksilberphenylrhodanid $C_6H_5HgSCN^{26)}$ entsteht, analog dem Cyanür, aus Quecksilberdiphenyl und Queck- silberrhodanid. Es bildet kleine seidenglänzende Täfelchen, die bei 226° bis 227° schmelzen, unlöslich in Wasser, löslich in siedendem Alkohol oder Benzol sind.

Quecksilbermonophenylnitrat $C_6H_5HgNO_3^{26)}$ entsteht aus dem Chlorür durch Einwirkung von Silbernitrat und Alkohol. — Seidenglänzende rhombische Tafeln, die bei 165° bis 168° unter Zersetzung schmelzen, sich in kochendem Wasser etwas, in siedendem Alkohol oder Benzol leichter lösen. Durch concentrirte Sal- petersäure werden sie in Benzol und salpetersaures Quecksilberoxyd zerlegt.

Carbonat, Kohlensäure-Diquecksilbermonophenyl $(C_6H_5Hg)_2CO_3^{26)}$, aus dem Chlorür mittelst Silbercarbonat dargestellt, bildet kleine weisse Nadeln, die sich schwer in siedendem Wasser, leichter in kochendem Alkohol und Benzol lösen, nicht unzersetzt schmelzen und durch stärkere Säuren in entsprechende Quecksilberphenylsalze übergeführt werden.

Formiat $C_6H_5Hg(CHO_2)^{20)}$, aus Quecksilberdiphenyl und concentrirter Amei- sensäure dargestellt, bildet kleine glasglänzende Täfelchen, die bei 171° schmelzen.

Acetat $C_6H_5Hg(C_2H_3O_2)^{20)}$ wird erhalten durch Kochen von Quecksilber- diphenyl mit dem mehrfachen Volumen Eisessig am Rückflusskühler. Nachdem Alles gelöst ist, treibt man durch gelindes Erwärmen das Benzol ab, fällt die Quecksilberverbindung mit Wasser und krystallisirt sie aus kochendem Wasser um. Glasglänzende, schiefrhombische Prismen, die bei 148° bis 149° schmelzen $26)$, in heissem Wasser, Benzol, Alkohol, Eisessig löslich sind. — Wird das Acetat in wässriger Lösung mit Natriumamalgam behandelt, so zerfällt es in Quecksilber, Benzol und Essigsäure. Jod liefert damit Jodquecksilber, Jodbenzol und Essig- säure. Salzsäure, verdünnte Schwefelsäure, Schwefelwasserstoff oder Schwefel- ammonium spalten es in Essigsäure, Benzol und Quecksilbersalz (Sulfat, Chlorid oder Sulfid).

Propionat $C_6H_5Hg(C_3H_5O_2)^{20)}$. Man löst Quecksilberdiphenyl in kochen- der concentrirter Propionsäure, treibt das frei gewordene Benzol durch gelindes Erwärmen aus und giebt zur Auflösung des Quecksilbersalzes verdünnte Sodälösung, wodurch die Quecksilberverbindung gefällt wird, während die überschüssige Propi- onsäure als Natriumsalz in Lösung geht. — Das Propionat krystallisirt aus Wasser in mattweissen undeutlichen Krystallen, die bei 145° erweichen, bei 165° bis 166° schmelzen, in heissem Wasser, Alkohol und Benzol löslich sind.

Myristinat $C_6H_5Hg(C_{14}H_{27}O_2)^{26)}$, durch Erhitzen gleicher Moleküle von Myristinsäure und Quecksilberdiphenyl mit Alkohol auf 120° dargestellt, bildet kleine rhombische Schüppchen, die sich in siedendem Alkohol und Benzol lösen und durch Kochen mit Salzsäure in Sublimat, Benzol und Myristinsäure zerlegt werden.

Zinnverbindungen.

Zinnphenyltriäthyl $C_{12}H_{26}Sn = Sn(C_6H_5)(C_2H_5)_3^{26)}$ wird dargestellt durch Eintragen der berechneten Menge Natrium in ein Gemenge von gleichen Molekülen Brombenzol und Zinntriäthyljodür, das mit dem gleichen Volum ab- solut trocknen Aethers verdünnt worden ist. Man lässt einige Tage stehen, filtrirt,

destillirt den Aether im Wasserbade ab und rectificirt den Rückstand in einer Wasserstoffatmosphäre. — Es ist eine farblose, lichtbrechende Flüssigkeit von nicht unangenehmem Geruch, deren Dampf bei Gegenwart von Luft theilweise oxydirt wird. Der Siedepunkt liegt bei 254° . Das specif. Gewicht bei 0° ist 1,2839. Es verbrennt mit leuchtender russender Flamme unter Hinterlassung von Zinn. In Aether und Alkohol ist es leicht, in verdünntem Weingeist schwer, in Wasser nicht löslich. Rauchende Salpetersäure färbt es roth. Mit alkoholischer Silbernitratlösung erwärmt, zerfällt es zu Diphenyl, Zinntriäthylnitrat und metallischem Silber. Beim Erwärmen mit Jod entstehen Jodbenzol und Zinntriäthyljodür. — Rauchende Salzsäure erzeugt damit Benzol und Zinntriäthylchlorid. Durch Eintropfenlassen von Zinntriäthylphenyl in Zinnchlorid unter Erwärmung entsteht ein Gemenge von Zinnäthylchlorid und Zinnphenyläthylchlorid $\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{C}_2\text{H}_5)\text{Cl}_2^{26)}$. Man isolirt das letztere, indem man die erkaltete Krystallmasse mit wenig Salzsäure erwärmt, welche die schwer lösliche Verbindung als in der Kälte erstarrendes Oel hinterlässt. Durch Abpressen desselben, Umkrystallisiren aus Aether und Trocknen über Schwefelsäure erhält man es in rhombischen Tafeln, die bei 45° schmelzen. Es ist in Wasser und verdünnter Salzsäure schwer, in Alkohol und Aether leicht löslich. Ammoniak verwandelt es in eine in Wasser, Alkohol, Aether unlösliche, in Säuren lösliche Verbindung.

Zinndiphenyloxyd $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{SnO} = (\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SnO}^{22)}$ entsteht aus dem entsprechenden Chlorid und dem Oxychlorid (s. unten) beim Digeriren mit wässriger Alkalilösung und beim Fällen der Lösungen des Chlorids mit Alkalilauge, Ammoniak oder Ammoniumcarbonat. — Weisses, nicht schmelzbares, nicht flüchtiges Pulver. Es ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln unlöslich und wird durch concentrirte Salzsäure in Zinndiphenylchlorid, durch Bromwasserstoffsäure in das Bromid verwandelt. Jodwasserstoff wirkt ebenfalls darauf ein, doch konnte das Jodid nicht isolirt werden.

Zinndiphenylchlorid $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SnCl}_2^{23)}$ wird erhalten durch Erwärmen des Oxychlorids (s. unten) in Salzsäureströme auf 45° und Verdrängen des Salzsäuregases mittelst Kohlensäure. Man krystallisirt das Reactionsproduct aus Ligroin um. Das Chlorid bildet farblose Krystalle des asymmetrischen Systems. Flächen:

$\infty\bar{P}\infty$, $\infty\bar{P}\infty$, $0P$, $\bar{P}\infty$, $\infty P'$, $\infty\bar{P}'4$. Axenwinkel: $\alpha = 62^{\circ}47'$; $\beta = 76^{\circ}48'$; $\gamma = 94^{\circ}3'$. $a : b : c = 0,5877 : 1 : 1,0666^{67)}$. Es schmilzt bei 42° und siedet unter theilweiser Zersetzung bei 333° bis 337° . Es ist in Alkohol, Aether, Ligroin leicht, in Wasser schwerer und unter partieller Zersetzung löslich. Beim Liegen an feuchter Luft oder durch Erwärmen seiner wässrigen Lösung geht es in das Oxychlorid über. Bromwasserstoff und Jodwasserstoff erzeugen damit Chlorobromid und Chlorojodid (s. unten). Concentrirte Säuren bewirken eine Spaltung in anorganische Zinnverbindungen und Benzol oder Substitutionsproducte desselben. Natriumamalgam verwandelt das Zinndiphenylchlorid in ätherischer Lösung in ein Zinntriphenylchlorid (vergl. unten). Ebenso wirkt salpetrige Säure

Zinndiphenyloxychlorid $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SnClOH}^{24)}$ wird dargestellt, indem man 150 g Quecksilberdiphenyl und 150 g Zinnchlorid mit Ligroin bedeckt und das Gemenge 12 Stunden lang an einem durch ein Chlorcalciumrohr abgeschlossenen Rückflusskühler kocht. Man lässt erkalten, filtrirt, zieht den Rückstand mit Ligroin aus, destillirt das Ligroin bei höchstens 160° bis 166° ab und giesst den Rückstand allmählig und unter Kühlung in $\frac{1}{2}$ Liter Wasser. Man schüttelt bis die Ligroinschicht farblos ist, hebt die wässrige Schicht ab und erwärmt sie auf 85° bis 90° . Sobald auf der Oberfläche der Flüssigkeit ein weisses Pulver erscheint, giesst man die wässrige Schicht ab. Zurück bleibt öliges, bald erstarrendes Zinn-diphenylchlorid (s. oben). — Die wässrige Schicht wird zwei Stunden lang auf 85° bis 90° erwärmt; dann fällt ein Gemisch des Chlorids und Oxychlorids aus, das man abfiltrirt. Nach weiteren zwei Stunden fällt ziemlich reines Oxychlorid nieder. Der letzte Niederschlag, der wieder nach zweistündigem Erwärmen erscheint, besteht aus Oxyd, Oxychlorid und Zinnoxid. — Den ersten und dritten Niederschlag führt man durch Erwärmen mit Salzsäuregas in Zinndiphenylchlorid über. Der zweite Niederschlag wird durch Waschen mit Alkohol und längere Berührung mit Wasser in reines Oxychlorid übergeführt. — Das Oxychlorid ist ein amorphes, in den üblichen Lösungsmitteln unlösliches Pulver, das bei 187° schmilzt. Es ist nicht unzersetzbar flüchtig und verbrennt beim Erhitzen an der Luft unter Bildung eines weissen Rauches von Zinnoxid. Concentrirte Salzsäure verwandelt es zunächst in das Dichlorid, dann beim Erwärmen in Zinnchlorid und Benzol. Verdünnte Säuren und Schwefelwasserstoff verändern es nicht. Concentrirte Säuren bewirken völlige Zersetzung.

Zinndiphenylchlorobromid $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SnClBr}^{25)}$ entsteht beim Behandeln

des Oxychlorids mit Bromwasserstoffgas, welches dasselbe in ein gelblich gefärbtes Oel verwandelt. Man nimmt dieses mit Aether auf, dunstet den letzteren ab und lässt das hinterbleibende Oel erstarren. — Das Chlorobromid bildet Pinakoide mit anscheinend rhombischer Basis, die bei 39° schmelzen und süßlich riechen. Es ist in Alkohol, Aether, Ligroin, Schwefelkohlenstoff leicht löslich. Durch Wasser wird es zersetzt.

Zinndiphenyldibromid ($C_6H_5)_2SnBr_2$ ²²) wird erhalten durch Einleiten von Bromwasserstoff in auf 50° erwärmtes Zinnphenyloxyd. Es scheidet sich als dickes farbloses Oel ab, das nach einiger Zeit erstarrt und dann bei 38° schmilzt.

Zinndiphenylchlorojodid ($C_6H_5)_2SnClJ$ ²²) wird am leichtesten erhalten durch Ueberleiten von Jodwasserstoffgas über krystallisiertes Zinndiphenylchlorid und Entfernen des überschüssigen Jodwasserstoffs durch trockne Kohlensäure. Nach kurzer Zeit erstarrt das Reactionsproduct zu glashellen monoklinen Prismen, die bei 69° schmelzen und in Aether, Schwefelkohlenstoff, Ligroin löslich sind. Die Lösungen werden beim Erwärmen unter Abscheidung von Zinntetrajodid zersetzt.

Zinndiphenyldiäthylester ($C_6H_5)_2Sn(OC_2H_5)_2$ ²²) entsteht beim Eintragen von Natrium in die alkoholische Lösung von Zinndiphenylchlorid. Man filtrirt, dunstet das Filtrat in der Kälte über Schwefelsäure ein und krystallisiert aus Alkohol um. — Kleine glänzende Krystalle, die bei 124° unter Zersetzung schmelzen. Sie sind unlöslich in Aether, schwer löslich in Alkohol und zersetzen sich in Berührung mit Wasser.

Zinntriphenylchlorid ($C_6H_5)_3SnCl$ ²²) entsteht bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf eine ätherische Lösung von Zinndiphenylchlorid, ferner beim Erwärmen des Diphenylchlorids in einem Strome von Ammoniakgas auf 100° . Um es darzustellen²⁷), versetzt man eine Lösung des Diphenylzinnschlorids in 4 bis 5 Thln. Eisessig mit einer Natriumnitritlösung und fällt nach mehrstündigem Stehenlassen mit Wasser. Zinntriphenylchlorid fällt als gallertartiger Niederschlag aus, währenddem etwas Nitrosobenzol in Lösung bleibt. Man wäscht den Niederschlag mit Wasser aus, nimmt ihn mit Aether auf, der nach dem Trocknen und Verdunsten grosse, bei 105° schmelzende Krystalle hinterlässt.

Zinntriphenyloxydhydrat ($C_6H_5)_3SnOH$ ²²) entsteht beim Versetzen der alkoholischen Lösung des Zinntriphenylchlorids mit Ammoniak. Der gebildete gallertartige Niederschlag bildet nach dem Trocknen über Schwefelsäure ein weisses, stark elektrisches Pulver, das bei 117° bis 118° schmilzt, bei gewöhnlicher Temperatur $1\frac{1}{2}$, bei 120° noch $\frac{1}{2}$ Mol. Wasser zurückhält.

III. Verbindungen von Phenyl mit Fettkohlenwasserstoffen.

a. Mit Kohlenwasserstoffen der Sumpfgasreihe.

Methanderivate des Phenyls.

Phenylmethan s. Toluol.

Phenylnaphtylmethan, Benzylnaphtalin $C_{17}H_{14} = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C_{10}H_7$ (vergl. Bd. I, S. 1183), lässt sich darstellen⁶⁵) durch Uebergiessen eines Gemenges von 20 Thln. Zinkstaub und 140 Thln. Naphtalin mit 100 Thln. Benzylchlorid. Man leitet die Reaction durch Erwärmen ein, und destillirt das erhaltene Oel. Das über 310° Uebergelende wird abgepresst, wiederholt destillirt; zuletzt die Fraction 340° bis 350° für sich gesammelt, und aus Aetheralkohol umkrystallisiert. — Es krystallisiert aus Aether in monoklinen Prismen, die bei $58,6^{\circ}$ schmelzen, bei 330° bis 340° siedend. Specif. Gewicht bei $17^{\circ} = 1,166$. Der Kohlenwasserstoff ist löslich in 30 Thln. kochendem Alkohol, in 2 Thln. kaltem Aether oder Schwefelkohlenstoff. Er verbindet sich mit Pikrinsäure zu einem in gelben Nadeln krystallisirenden, unter 100° schmelzenden Pikrat. Durch Auflösen des Kohlenwasserstoffs in Schwefelkohlenstoff und Eintragen von Brom entsteht das syrupöse Bromür $C_{17}H_{13}Br$. — Mit kalter rauchender Salpetersäure entsteht Trinitrobenzylnaphtalin $C_{17}H_{11}(NO_2)_3$, ein amorpher, in Aether und Eisessig löslicher Körper. — Beim Erwärmen auf 140° mit concentrirter Schwefelsäure liefert Benzylnaphtalin eine Sulfonsäure $C_{17}H_{13}SO_3H$, welche amorphe, leicht lösliche Salze bildet. Kaliumsalz $C_{17}H_{13}SO_3K + H_2O$ krystallisiert aus Alkohol in feinen Nadeln. Das Bleisalz ist gummiartig.

Phenylnaphtylcarbinol $C_{17}H_{14}O = C_6H_5CH(OH)(C_{10}H_7)$ entsteht⁶⁶) bei der Reduction von α -Phenylnaphtylketon (s. Bd. IV, S. 623) mit Natriumamalgam

in weingeistiger Lösung. Weisse warzige Krystalle, die bei $86,5^{\circ}$ schmelzen und über 360° siedend. Es ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol; schwer löslich in Ligroin. Beim Behandeln mit concentrirter Schwefelsäure oder Phosphorperoxyd liefert es blauviolette Condensationsproducte. Benzol und Phosphorsäureanhydrid führen das Carbinol in Phenyl-naphtylketon über.

Diphenylmethan s. Benzylbenzol (Bd. I, S. 1181) und Phenyltolyl.

Diphenylmethane $C_{13}H_{10}$. 1) Ortho-Diphenylmethan syn. Fluoren, Methylendiphenylen $\begin{matrix} C_6H_4 \\ >CH_2 \\ C_6H_4 \end{matrix}$ s. Bd. III, S. 272.

Para-Mononitrofluoren $^{28)} CH_2 < \begin{matrix} C_6H_3(NO_2) \\ C_6H_4 \end{matrix} ^{(4)}$ entsteht beim Zusatz von Salpetersäure (1,4 spec. Gew.) zu einer kalt gesättigten Auflösung von Fluoren in Eisessig. Man erhitzt bis zum Aufkochen und krystallisirt die nach dem Erkalten ausgeschiedene Masse aus Alkohol um. — Gelbe Nadeln, die bei 154° schmelzen. — Mit Eisessig und Chromsäure oxydirt, liefert der Körper Nitrodiphenylketon.

Para-Amidofluoren $^{28)} CH_2 < \begin{matrix} C_6H_3(NH_2) \\ C_6H_4 \end{matrix} ^{(4)}$ entsteht durch Reduction der alkoholischen Lösung des vorigen mit Zinn und Salzsäure, sowie durch Destillation von salzsaurer Amidodiphenylsäure mit Kalk. Aus der salzsauren Lösung fällt die Base auf Zusatz von Ammoniak flockig aus und bildet, aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, hellgraue oder hellbraune Nadeln, die bei 124° bis 125° schmelzen. — Die Acetylverbindung schmilzt bei 187° bis 188° .

2) γ -Methylendiphenylen $\begin{matrix} C_6H_4 \\ >CH_2 \\ C_6H_4 \end{matrix} ^{29)}$ entsteht neben seinen Isomeren, der δ -Verbindung, beim Durchleiten eines Gemenges von gleichen Theilen Benzol und Toluol durch ein mit Bimssteinstücken gefülltes, rothglühendes, eisernes Rohr. Durch Fractioniren des Destillats und wiederholtes Umkrystallisiren des zwischen 293° und 305° Uebergehenden aus Alkohol erhält man es in kleinen schimmernden Blättchen, die bei 118° schmelzen, bei 116° wieder erstarren und bei 295° (uncorr.) siedend. Es ist leicht löslich in Aether, schwieriger in heissem Alkohol und Eisessig. Die letzteren Lösungen zeigen blaue Fluorescenz. Mit einem grossen Ueberschuss von Chromsäure behandelt, wird der Kohlenwasserstoff total verbrannt.

Das Pikrat $C_{13}H_{10}C_6H_3(NO_2)_3O$ krystallisirt in blutrothen Nadeln, die bei 79° bis 81° schmelzen.

Das Chinon $C_{13}H_8O_2$ wird mit Leichtigkeit gebildet beim Behandeln des Kohlenwasserstoffs mit Eisessig und Chromsäure. Es krystallisirt aus Alkohol in langen goldgelben Nadeln, die bei 280° bis 281° (corr.) schmelzen und sich sublimiren lassen.

Dibrom- γ -methylendiphenylen $C_{13}H_8Br_2$ $^{29)}$ wird durch allmähliges Zutreten von Brom zu einer ätherischen Lösung des Kohlenwasserstoffs erhalten. Nach einiger Zeit scheidet es sich in weissen, nadelförmigen oder octädrischen Krystallen aus, die bei 162° schmelzen und bei 149° erstarren. Sie sind sehr wenig löslich in Alkohol und Aether.

3) δ -Methylendiphenylen $\begin{matrix} C_6H_4 \\ >CH_2 \\ C_6H_4 \end{matrix} ^{29)}$ wird aus der zwischen 305° und 339° siedenden Fraction des Destillats (s. γ -Verbindung) durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol gewonnen. Es bildet kleine glänzende Blättchen, die bei 208° (corr.) schmelzen, gegen 320° siedend und in Alkohol schwer löslich sind. — Mit Chromsäure und Eisessig oxydirt, liefert es ein Chinon $C_{13}H_8O_2$, das auf Wasserzusatz als weisses Pulver ausfällt und in Nadeln sublimirt. Diese schmelzen bei 288° (corr.) zu einer gelbgrün fluorescirenden Flüssigkeit. Das Chinon ist unlöslich in Wasser. — γ - und δ -Methylendiphenylen geben bei der Oxydation kein Diphenylketon.

Diphenyl-naphtylmethan $C_{23}H_{18} = (C_6H_5)_2CH(C_{10}H_7)$ wird erhalten $^{66)}$, wenn man Benzhydrol (10 Thle.) mit Naphtalin (15 Thln.) und Phosphorperoxyd (15 Thln.) 4 bis 5 Stunden lang auf 140° bis 145° erhitzt. Das Reactionsproduct wird mit Wasser ausgekocht und in Aether gelöst. Nach dem Trocknen und Abdampfen des letzteren destillirt man den Rückstand und krystallisirt das Destillat in Eisessig, dann aus Aether um. Der Kohlenwasserstoff ist dimorph. Schmelzpunkt 134° und 149° . Er sublimirt ohne Zersetzung. Er löst sich sehr schwer in Alkohol und Ligroin, leichter in Aether und Eisessig, sehr leicht in Benzol. Bei der Oxydation mittelst Chromsäure entsteht kein Carbinol, sondern eine in kleinen gelben Krystallen anschliessende, bei 205° bis 206° schmelzende Säure.

Diphenylphenylenmethan, richtiger: Didiphenylmethan $C_{25}H_{20} = (C_6H_5C_6H_4)_2CH_2$ wird dargestellt durch Auflösen von 15 g Diphenyl in 250 g Eisessig und Zufügen von 5 g Methylal. Das Gemisch wird, mit wenig Eisessig-schwefelsäuremischung versetzt, 24 Stunden sich selbst überlassen. Alsdann wird im Verlaufe eines Tages ein Gemisch von 100 g Eisessig und 100 g Schwefelsäure in kleinen Portionen allmählig zugegeben und nach abermaligem 12 stündigen Stehenlassen weitere 200 g Schwefelsäure. Hierauf wird die ganze Masse in Wasser gegossen, das Ausgeschiedene filtrirt, ausgewaschen und destillirt. Das über 360° Uebergehende wird aus Benzol umkrystallisirt. — Kleine, farblose, durchsichtige, monokline Krystalle, die bei 162° (uncorr.) schmelzen, in Benzol, Chloroform, Aceton leicht, in Eisessig und Alkohol schwer, in Wasser nicht löslich sind. Die Verbindung löst sich in rauchender Salpetersäure und in Vitriolöl auf; in letzterem mit blauer Farbe. Sie verbindet sich nicht mit Pikrinsäure. Mit Chromsäuremischung behandelt, geht sie in Diphenylphenylketon (s. dieses) über.

Diphenylenphenylmethan $C_{19}H_{14} = \begin{matrix} C_6H_4 \\ C_6H_4 \end{matrix} > CHC_6H_5$ entsteht neben

Triphenylmethan beim Erhitzen von Triphenylchloromethan über 200° ^{81) 82)}, bei der Destillation von Bariumbenzoat ⁸³⁾, beim Erhitzen von Fluorenalkohol (10 Thln.) mit Phosphorpentoxyd (12 Thln.) und Benzol auf 140° bis 150° ⁸⁴⁾, sowie in kleiner Menge bei der Destillation von Benzoesäure ⁸⁵⁾. Um es darzustellen ⁸⁷⁾, destillirt man Bromtriphenylmethan. Das Destillat, aus Benzol umkrystallisirt, bildet feine, weisse, büschelförmig gruppirte Nadeln, die bei $145,5^\circ$ schmelzen, bei ungefähr 300° sieden und sich leicht in Eisessig und Benzol, schwer in Alkohol und Aether lösen. — Der Kohlenwasserstoff verbindet sich nicht mit Pikrinsäure. Oxydirt liefert er Ortho-Benzoylbenzoesäure $C_{14}H_{10}O_2$ ⁸⁸⁾. Reductionsmittel verändern ihn nicht. Chlor verwandelt ihn bei Gegenwart von Antimonpentachlorid in Perchlormethan ⁸⁶⁾. Brom ⁸³⁾ erzeugt in der essigsauren Lösung Dibromdiphenylenphenylmethan $C_{14}H_{12}Br_2$, welches federförmige, bei 181° bis 182° schmelzende Krystalle bildet. Bei directer Einwirkung von Brom auf den Kohlenwasserstoff entsteht das Tribromid $C_{19}H_{11}Br_3$ in glänzenden, bei 167° bis 171° schmelzenden Körnern krystallisirend.

Triphenylmethan $C_{19}H_{16} = CH(C_6H_5)_3$ wurde zuerst von Kékulé und Franchimont durch Erhitzen von Benzalchlorid mit Quecksilberdiphenyl auf 150° bis 155° erhalten ⁸⁹⁾. Hemilian ⁴⁰⁾ stellt den Kohlenwasserstoff durch Erhitzen von Benzhydrol mit Benzol und Phosphorpentoxyd auf 130° bis 140° dar. In geringer Menge entsteht derselbe beim Behandeln von Benzalchlorid mit Benzol und Zinkstaub ⁴¹⁾. Er wird ferner gebildet aus Benzotrichlorid ⁴²⁾ oder Methylenchlorid ³⁷⁾, Benzol und Aluminiumchlorid, sowie als Nebenproduct (neben Triphenylcarbinol) beim Behandeln von Chlorpikrin ⁴³⁾ mit Benzol und Aluminiumchlorid. β -Benzopinakolin $C_{26}H_{20}O$ (aus Benzophenon mit Acetylchlorid und Zinkstaub erhalten) zerfällt beim Kochen mit alkoholischer Kalilauge quantitativ zu Triphenylmethan und Benzoesäure ^{44) 46)}. Endlich ist der Kohlenwasserstoff aus Di- und Triamidotriphenylmethan mittelst salpetriger Säure erhalten worden ⁴⁷⁾. Zur Darstellung eignet sich einzig die von Friedel und Crafts ⁴⁶⁾ aufgefundene Entstehungsweise aus Benzol, Chloroform und Aluminiumchlorid, wobei als Nebenproducte Diphenylmethan und Anthracen gebildet werden ⁴⁸⁾. E. u. O. Fischer ⁴⁹⁾ verfahren bei Benutzung dieser Methode folgendermaassen. Ein Gemenge von 200 Chloroform und 700 g reinen trocknen Benzols wird allmählig mit Aluminiumchlorid in der Weise versetzt, dass stets eine lebhafte Salzsäureentwicklung stattfindet; nach 6 bis 8 Stunden ist es nöthig, die Reaction durch Erwärmen auf 60° zu unterstützen und mit dem Zusatz von Aluminiumchlorid fortzuführen, bis die Salzsäureentwicklung beinahe aufhört, was nach ungefähr 30 Stunden der Fall ist. Die Flüssigkeit scheidet sich dabei in zwei Schichten. Die ganze Masse wird unter Umschütteln in Wasser gegossen, wobei man die Temperatur zweckmässig bis zum Siedepunkt des Benzols steigen lässt. Die sich abscheidende Benzolschicht wird abgehoben und durch Filtration von harzigen Verunreinigungen und anhaftendem Wasser befreit. — Nach Entfernung des Benzols steigt das Thermometer rasch auf 200° , wo gewöhnlich eine plötzliche kurze Salzsäureentwicklung beginnt. Die nach deren Beendigung übergehende Fraction (von 200° bis 300° besteht grösstentheils aus Diphenylmethan, welches durch wiederholte Fractionirung leicht rein erhalten werden kann. Ueber 300° beginnt die Destillation des Triphenylmethans, welche ohne Thermometer fortgesetzt wird, bis die übergehende Masse dunkelbraun gefärbt ist. Das rohe Triphenylmethan wird durch neue Destillation und Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt. Auf diese Weise wurden aus 700 Chloroform 200 g reines Triphenylmethan und ungefähr 140 g Diphenylmethan erhalten (vergl. Allen und Kölliker ⁵⁰⁾). — Auch Tetrachlorkohlenstoff liefert bei

Behandeln mit Benzol und Aluminiumchlorid Triphenylmethan⁴⁹⁾. — Triphenylmethan wird aus seinen Lösungsmitteln in farblosen glänzenden Krystallen erhalten, welche drei physikalisch-isomere Modificationen bilden, die von Lehmann⁵¹⁾, Groth⁵²⁾ und Hintze⁵³⁾ untersucht worden sind. Aus Alkohol krystallisiert der Kohlenwasserstoff in zwei Modificationen des rhombischen Systems. Die stabile⁵³⁾ wird repräsentirt durch dünnstäfelförmige Krystalle. Axenverhältniss: $a : b : c = 0,57155 : 1 : 0,58670$. Flächen: (100) $\infty \bar{P}\infty$, (110) ∞P , (010) $\infty \bar{P}\infty$, (011) $\bar{P}\infty$, (021) $2\bar{P}\infty$, (034) $\frac{3}{4}P\infty$, (122) $\bar{P}2$. Spaltbar nach (011) $\bar{P}\infty$ unvollkommen. Ebene der optischen Axen (001) $0P$. Doppelbrechung ziemlich stark. Die labile⁵³⁾ Modification ist eine Combination von: (110) ∞P , (011) $\bar{P}\infty$, (021) $2\bar{P}\infty$, (101) $\bar{P}\infty$. Axenverhältnisse: $a : b : c = 0,7888 : 1 : 0,6959$. Optische Axenebene (001) $0P$. Diese Krystalle werden bei 75° trübe und verwandeln sich nach dem Schmelzen und Erstarren in Krystalle der stabilen Modification. Aus Benzol^{50) 51)} krystallisiert Triphenylmethan mit 1 Mol. Krystallbenzol in spitzen Rhomboëdern des hexagonalen Systems⁵³⁾. Axenverhältniss: $a : c = 1 : 2,5565$. Diese Krystalle schmelzen bei 76°, wobei sie, wie auch beim Stehen an der Luft, Benzol verlieren, trüb werden und schliesslich den Schmelzpunkt des aus Alkohol krystallisirten Kohlenwasserstoffs, 92,5°, annehmen⁵⁰⁾. Aus Anilin soll sich Triphenylmethan mit Krystallanilin ausscheiden⁵¹⁾. Der Kohlenwasserstoff siedet bei 360° (uncorr.)⁴⁰⁾, 358° bis 359° bei 754 mm⁵⁴⁾ und löst sich leicht in Aether, Chloroform, Benzol und heissem Alkohol, ziemlich schwer in kaltem Alkohol und in Eisessig. Ausserdem ist er löslich in Schwefelkohlenstoff, Aethyläther, Essigäther, Salpeteräther, Aldehyd, Amylalkohol⁵¹⁾. — Gewöhnliche Schwefelsäure wirkt auf Triphenylmethan auch beim Erwärmen nicht ein, dagegen erzeugt rauchende Schwefelsäure daraus eine Trisulfosäure⁵⁰⁾. Rauchende Salpetersäure löst den Kohlenwasserstoff schon in der Kälte auf, wobei Trinitrotriphenylmethan gebildet wird. Beim Behandeln von Triphenylmethan mit Brom und Wasser oder mit Chromsäuremischung entsteht Triphenylcarbinol (s. dieses)⁴⁰⁾. — Antimonpentachlorid erzeugt damit Perchlormethan und Perchlorbenzol⁵⁶⁾. — Zur Nachweisung des Kohlenwasserstoffs löst man einige Milligramme desselben in kalter rauchender Salpetersäure, fällt durch Wasserzusatz das gebildete Trinitrotriphenylmethan aus, reducirt dasselbe mit Zinkstaub und Eisessig und fällt die saure Lösung mit Ammoniak. Der Niederschlag, Paraleukanilin, giebt mit einigen Tropfen Salzsäure vorsichtig auf einem Platinblech erhitzt eine prächtige Fuchsinreaction⁴⁹⁾.

Derivate des Triphenylmethans.

Chlortriphenylmethan, Triphenylcarbinolchlorid⁴⁰⁾ $C_{19}H_{15}Cl = (C_6H_5)_3CCl$, wird gewonnen durch Behandeln von Triphenylcarbinol mit überschüssigem Chlorphosphor. Das Gemisch erwärmt und verflüssigt sich und es destillirt Phosphorylchlorid über. Das rückständige, in der Wärme flüssige Reactionsproduct wird in der 5- bis 6fachen Menge trocknen, leicht flüssigen Ligroins gelöst, filtrirt und die Lösung auf ein möglichst kleines Volumen verdampft⁴⁹⁾. Beim Abkühlen in Eiswasser scheidet sich der grösste Theil des Chlorids in Krystallen ab, die nach abfiltrirt und zwischen Filtrirpapier gepresst werden. — Das Chlorid schmilzt bei 105° bis 115°⁴⁰⁾. Es wird durch den Wasserdampf der Luft allmählig zersetzt. Ueber 250° erhitzt, zerfällt es in Salzsäure, Triphenylmethan und Diphenylenphenylmethan (s. oben)^{49) 56)}. Von kochendem Wasser wird es sofort in Salzsäure und Triphenylcarbinol gespalten. Beim Kochen mit Alkohol entsteht Triphenylcarbinoläthylester⁴⁰⁾. In kalter verdünnter Benzollösung mit überschüssigem Zinkäthyl versetzt, geht das Chlorid in Triphenylmethan über.

Bromtriphenylmethan, Triphenylcarbinbromür⁵⁶⁾ $C_{19}H_{15}Br = (C_6H_5)_3CBr$ wird gewonnen⁵⁰⁾ durch Erhitzen von Triphenylmethan in einem langhalsigen Kolben im Oelbad auf 130° und langsames Zutropfenlassen der berechneten Menge Brom. Vor Zusatz der letzten Portionen Brom wird die Temperatur auf 150° gesteigert. Das geschmolzene Product wird in eine flache Schale gegossen und unter eine Glocke neben Natronkalk gestellt. Sobald die Masse an feuchter Luft nicht mehr raucht (wenn die Bromwasserstoffentwicklung aufgehört hat), löst man sie in der gerade zureichenden Menge Schwefelkohlenstoff und lässt denselben im trocknen Luftstrome langsam verdunsten. Man erhält so aus 100 g Triphenylmethan 130 g Bromür in hellgelben massigen Krystallen des hexagonalen Systems. Flächen: (1120) $\infty P2$, (1011) R , (0001) $0R$. Axenverhältniss: $a : c = 1 : 0,78435$. Doppelbrechung mässig stark und positiv⁵³⁾. Das Bromür schmilzt bei 152° und fängt bei 200° an, sich unter Bromwasserstoffentwicklung zu zersetzen. Beim stärkeren Erhitzen zerfällt es in Bromwasserstoff und Diphenylenphenylmethan. Kocht man

es mit rauchender Salpetersäure oder mit Eisessig und versetzt das Gemisch mit Wasser, so wird Triphenylcarbinol gebildet⁶⁶⁾. In ätherischer Lösung mit Natriacetessigester zusammengebracht, erzeugt das Bromür einen zweifach-triphenylcarbin-substituirten Acetessigester $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot [\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2 \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$ ⁶⁹⁾. Bei der Darstellung des Bromürs nach der Methode von Schwarz⁶⁶⁾ entsteht als Nebenproduct ein in schwärzlichgrünen Nadeln krystallisirender Körper, der gereinigt bei 217° bis 218° schmilzt und bromhaltig ist.

Trinitrotriphenylmethan $\text{C}_{19}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}_6 = \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2)_3$ ⁴⁰⁾ wird dargestellt durch allmähliches Eintragen des fein gepulverten Kohlenwasserstoffs in einen grossen Ueberschuss von gut gekühlter Salpetersäure (spec. Gew. 1,5). Die Lösung erfolgt langsam und kann am Ende durch gelindes Erwärmen beschleunigt werden. Man fällt mit Wasser und kocht den gelben flockigen Niederschlag, nachdem er getrocknet worden ist, mit kleinen Mengen Eisessig aus. Zuletzt wird der Rückstand aus Eisessig oder Benzol umkrystallisirt⁴⁹⁾. — Der Nitrokörper schmilzt bei 206° bis 207°, ist in kaltem Eisessig, Benzol, Aether sehr schwer, in der Wärme leichter löslich. Von Chromsäuremischung wird er zu Trinitrophenylcarbinol (s. dieses) oxydirt. Zinkstaub und Eisessig verwandeln ihn in Paraleukanilin.

Amidotriphenylmethan $\text{C}_{19}\text{H}_{17}\text{N} = \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2)$ wird dargestellt⁶⁷⁾ durch 15- bis 20stündiges Digeriren von 10 Thln. Benzhydrol (s. dieses) mit 7 Thln. salzsaurem Anilin und 8 bis 10 Thln. Chlorzink bei 140° bis 150°. Das Product wird, behufs Entfernung des Chlorzinks, mit Wasser behandelt, darauf mit verdünnter Schwefelsäure versetzt und der feste Rückstand mit Aether von überschüssigem Benzhydrol befreit. Durch Umkrystallisiren des hinterbleibenden rohen Salzes aus heissem, mit Schwefelsäure angesäuertem Wasser erhält man dasselbe rein und tropft es in kochende Natronlauge ein. Die Base scheidet sich dabei als halbsteife Masse aus, welche mehrmals aus Benzol umkrystallisirt grosse farblose Nadeln bildet, die Krystallbenzol enthalten, bei 83° bis 84° schmelzen, bei 69° theilweise zusammensinken und bei 100° ihren Benzolgehalt verlieren. Aus Aether oder Ligroin krystallisirt die Base in Prismen oder Blättchen. — Amidotriphenylmethan ist eine schwache Base, deren schwefelsaure, salzsaure, salpetersaure Salze aus heissem Wasser in glänzenden Nadeln oder schmalen Blättchen krystallisiren. Dieselben sind in kaltem Wasser und in Alkohol schwer löslich. — Die saure Lösung dieser Salze liefert beim Kochen mit Natriumnitritlösung einen phenolartigen Körper, vielleicht ein Oxytriphenylmethan.

Platindoppelsalz $(\text{C}_{19}\text{H}_{17}\text{N}, \text{HCl})_2\text{PtCl}_4$ ⁶⁷⁾. Gelbes, schwer lösliches Krystallpulver.

Dimethylamidotriphenylmethan $\text{C}_{21}\text{H}_{21}\text{N} = (\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CHC}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2$ entsteht beim Erwärmen von Benzophenonchlorid mit Dimethylanilin^{68) 69)}. Um es darzustellen⁶⁹⁾, erhitzt man gleiche Gewichtstheile Benzhydrol und Dimethylanilin mit Phosphorsäureanhydrid oder Chlorzink zwei Stunden lang im Oelbade auf etwa 150°. Hierauf wird mit Wasser aufgeköcht, überschüssige Natronlauge zugesetzt und mit Aether extrahirt. Die ätherische Lösung wird mit concentrirter Salzsäure geschüttelt und aus letzterer mit Alkali ein Gemenge von Dimethylanilin und Dimethylamidotriphenylmethan abgeschieden. Dieses Gemenge wird mit Wasserdampf behandelt, bis alles Dimethylanilin verflüchtigt ist. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren des Rückstandes aus Alkohol erhält man die Base rein, in farblosen Nadeln oder langen glänzenden Prismen, die bei 132° schmelzen. Die Substanz löst sich leicht in Aether, Ligroin und Benzol, etwas schwerer in Alkohol. Mit Oxydationsmitteln erzeugt sie keine Farbenreactionen. Sie ist eine schwache Base, die sich nicht mit Essigsäure verbindet. Die salzsauren, salpetersauren und schwefelsauren Salze sind ölig und erstarren erst bei längerem Stehen in niedriger Temperatur.

Platindoppelsalz $(\text{C}_{21}\text{H}_{21}\text{N}, \text{HCl})_2\text{PtCl}_4$ ⁶⁹⁾ krystallisirt aus Alkohol in gelben Nadeln, die sich an der Luft röthen. Schwer löslich in Wasser.

Jodmethylat $\text{C}_{19}\text{H}_{15}\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{J}$ ⁶⁶⁾ entsteht beim Erhitzen von in Methylalkohol gelöstem⁶⁷⁾ Amidotriphenylmethan oder Dimethylamidotriphenylmethan mit Jodmethyl auf 110°. Es krystallisirt aus heissem Wasser in farblosen, glänzenden, bei 184° bis 185° schmelzenden Blättchen.

Biamidotriphenylmethan $\text{C}_{19}\text{H}_8\text{N}_2 = \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2)_2$ wurde von Böttger durch Einwirkung von Benzalchlorid auf Anilin bei Gegenwart von Zinkstaub erhalten^{41) 61)}. Es entsteht auch beim Kochen der salzsauren Lösung von Biamidotriphenylcarbinol mit Zinkstaub⁶²⁾. Nach O. Fischer⁶³⁾ gewinnt man die Base aus Benzaldehyd und schwefelsaurem Anilin, indem man 10 Thle. des ersteren mit 28 Thln. des letzteren und 20 Thln. Chlorzink in einer Schale unter Hinzufügung von etwas Wasser oder verdünnter Schwefelsäure zu einem homo-

genen Brei zerreibt, und in einer Flasche unter Umrühren auf dem Wasserbade erhitzt, bis der Aldehydgeruch nur noch schwach ist. Hierauf kocht man mit verdünnter Schwefelsäure so lange aus, bis aller Aldehyd entfernt ist, verdünnt die kalte saure Lösung stark mit Wasser und fällt die rohe Base mit Alkali oder Ammoniak. Um sie zu reinigen, löst man die Base in Benzol, womit sie eine Verbindung $C_{19}H_{15}N_2 + C_6H_6$ eingeht, die farblose glänzende Prismen oder kugelige Aggregate bildet, und gegen 168° schmilzt, wobei etwas Krystallbenzol entweicht. Durch längeres Erhitzen dieser Doppelverbindung auf 110° erhält man das Biamidotriphenylmethan als durchsichtige glasartige Masse, nach wiederholtem Umkrystallisieren aus Aether in kugelligen Aggregaten, die bei 139° schmelzen. — Bei der älteren Darstellungsmethode der Base aus salzsaurem Anilin, Bittermandelöl und Chlorzink wurde zunächst eine Doppelverbindung $C_6H_5CH(C_6H_4NH_2)_2 + 2C_7H_6O$ gebildet, die durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in ihre Bestandtheile zerlegt wurde. — Biamidotriphenylmethan ist leicht löslich in Aether, Alkohol, Chloroform und Ligroin. Es verbindet sich nicht mit Essigsäure. Das Sulfat ist in Alkohol schwer löslich und krystallisirt aus verdünntem Weingeist in farblosen Nadeln. Das Platindoppelsalz $(C_{19}H_{15}N_2HCl)_2PtCl_4$ ist sehr leicht löslich in Wasser und in Alkohol und wird aus letzterem durch Aether in fleischfarbenen Flocken gefällt. Bei der Oxydation seiner Salze, namentlich durch Erhitzen des Chlorids auf 150° , sowie beim Behandeln der alkoholischen Lösung der Base mit Chloranil entsteht Benzalviolett. Sättigt man ein Salz der Base mit salpetriger Säure, so erhält man das Salz der Diazoverbindung des Biamidotriphenylmethans, welches durch Alkohol und Aether als harzige, grünliche, beim Erhitzen verpuffende Masse abgeschieden wird. Daraus entsteht beim Kochen mit Wasser Dioxotriphenylmethan (s. unter Rosolsäuren), beim Erhitzen mit Alkohol Triphenylmethan. Durch mehrstündiges Erhitzen der Base in Holzgeistlösung mit überschüssigem Jodmethyl wird dieselbe in das Jodmethylat des Tetramethylbiamidotriphenylmethans (s. dort) übergeführt.

Tetramethylbiamidotriphenylmethan, Leukomalachitgrün s. Bd. IV, S. 419.

Triamidotriphenylmethan und Derivate s. Art. „Rosanilin“.

Triphenylcarbinol $C_{19}H_{15}O = (C_6H_5)_3COH$ wurde erhalten von Hemilian⁴⁹⁾ durch Oxydation von Triphenylmethan mit Chromsäuregemisch. Es entsteht ferner beim Behandeln von Bromtriphenylmethan mit Wasser⁴⁰⁾ oder Eisessig⁵⁶⁾. Um es darzustellen⁶⁴⁾, löst man Triphenylmethan in der 50fachen Menge Eisessig und fügt unter Erwärmen auf dem Wasserbade allmähig einen Ueberschuss von Chromsäure zu, bis eine mit Wasser gefällte Probe sofort Krystalle abscheidet, welche beim Kochen nicht mehr schmelzen. — Das Carbinol löst sich leicht in Alkohol, Aether, Benzol und krystallisirt aus diesen Lösungsmitteln in glänzenden Platten. Die Krystalle sind hexagonal-rhomboëdrisch⁶²⁾. $a : c = 1 : 0,6984$. Combinationen von: $(10\bar{1}1)R$ mit $(0001)O$ und $(1120)\infty P2$, zuweilen Flächen von $(02\bar{2}1) - 2R$. Selten sind die Krystalle tafelförmig nach (0001) . Winkel: $10\bar{1}1 : 0001 = 38^\circ 53'$; $10\bar{1}1 : 1101 = 65^\circ 53'$; $02\bar{2}1 : 0001 = 58^\circ 12'$. Spaltbar nach (1120) und (0001) ziemlich deutlich. Doppelbrechung positiv. — Triphenylcarbinol schmilzt bei 159° und siedet ohne Zersetzung über 360° . Auch mit Natronkalk lässt es sich unzersetzt destilliren. Durch Alkalien, verdünnte Mineralsäuren und Natriumamalgam wird es nicht verändert. Concentrirte Schwefelsäure löst es in der Kälte, beim Verdünnen mit Wasser fällt der Alkohol unverändert wieder heraus. Die mit Chloracetyl, Essigsäureanhydrid, Benzoylchlorür entstehenden Ester werden durch Alkohol und Wasser sofort zersetzt. Der Acetylerster zerfällt beim Destilliren in Essigsäure und Triphenylmethan. Triphenylcarbinol liefert mit Phosphorpentachlorid Chlortriphenylmethan (s. oben). Beim Erhitzen mit Benzol und Phosphorperoxyd entstehen Diphenyl und Triphenylmethan, mit Toluol und Phosphorsäureanhydrid Diphenyltolylmethan (s. Tolyverbindungen).

Aethyläther $C_{21}H_{20}O = (C_6H_5)_3CO_2C_2H_5$ entsteht beim Kochen von Chlortriphenylmethan mit Alkohol⁴⁹⁾ und Fällen mit Wasser, sowie beim Verseifen des zweifach-triphenylcarbinsubstituirtten Acetessigesters (s. Bromtriphenylmethan) mit alkoholischem Kali⁶⁰⁾. Der Aether, anfangs ölig, erstarrt bei längerem Stehen zu einer farblosen Krystallmasse, die in Aether, Benzol und heissem Alkohol leicht löslich ist. Aus letzterem wurden monosymmetrische Krystalle⁵³⁾ erhalten. Axenverhältnisse: $a : b : c = 0,63008 : 1 : 0,55039$. $\beta = 59^\circ 11'$. Flächen $(010) \infty P \infty$, $(001) \infty P$, $(110) \infty P$, $(011) \infty P$. Die Krystalle sind gewöhnlich Combinationen von OP , ∞P und $P \infty$. Die Ebene der optischen Axen liegt senkrecht zur Symmetrieebene. Die Krystalle schmelzen bei $83^\circ 50'$ und destilliren bei vorsichtigem Erwärmen im Luftstrome ohne Zersetzung.

Trinitrotriphenylcarbinol $C_{19}H_{18}N_3O_7 = (C_6H_4NO_2)_3COH$ wird erhalten ⁶⁰⁾ durch Auflösen von Trinitrotriphenylmethan in der fünfzigfachen Menge heissen Eisessigs und Versetzen der auf etwa 50° abgekühlten Lösung mit einem Ueberschuss von Chromsäure. Durch Wasserzusatz wird das Carbinol in weissen krystallinischen Flocken ausgefällt und durch einmaliges Umkrystallisiren aus heissem Benzol in fast farblosen Krystallen vom Schmelzpunkte 171° bis 172° erhalten. Die Verbindung lässt sich nicht direct aus Triphenylcarbinol mit Salpetersäure darstellen. Sie ist schwer löslich in heissem Alkohol, Aether und Schwefelkohlenstoff; leichter wird sie von Benzol und Eisessig aufgenommen. Aus der heissen, concentrirten, essigsäuren Lösung scheidet sie sich beim Erkalten in kleinen, flächenreichen, compacten Krystallen ab. Ueber den Schmelzpunkt erhitzt, zersetzt sie sich mit schwacher Verpuffung. Mit Zinkstaub und Essigsäure reducirt, liefert sie Pararosanilin.

Diamidotriphenylcarbinol $C_{19}H_{18}N_2O = (C_6H_4NH_2)_3C(OH)$ ⁶¹⁾, resp. dessen Anhydrid $C_{19}H_{16}N_2$ entsteht beim Behandeln von Benzoanilin $C_6H_5CO \cdot C_6H_4NH_2$ (aus Phtalanil und Benzoylchlorid) mit Phosphorpentachlorid. Um das Carbinol darzustellen, erhitzt man Anilinchlorhydrat (40 Thln.) mit Nitrobenzol (45 Thln.), Benzotrichlorid (40 Thln.) und Eisenfeile (5 Thln.) drei bis vier Stunden lang am Rückflusskühler auf 180°. Die blauviolette Schmelze wird in heissem Wasser gegossen und mittelst Wasserdampf das unveränderte Nitrobenzol abgetrieben. Die violette Lösung wird nach Zusatz von etwas Salzsäure filtrirt, der Rückstand wiederholt mit angesäuertem Wasser ausgekocht, bis letzteres nichts mehr vom dem violetten Farbstoff aufnimmt. Der in Wasser unlösliche Körper ist das Chlorhydrat des Azodiphenylblaus oder Violanilins $C_{18}H_{16}N_2$ (Nebenproduct bei der Fuchsinfabrikation). Der wässrige Auszug wird durch Eindampfen concentrirt und mit Kochsalz versetzt, wodurch das Chlorhydrat des Diamidotriphenylcarbinols als blauviolette krystallinische Pulver ausgeschieden wird. Man löst das Chlorhydrat in angesäuertem Wasser, versetzt mit Natronlauge und krystallisirt die Fällung aus Weingeist um. Aus letzterem scheidet sich zunächst das isomere Benzenyldiphenylamidin $C_6H_5C \begin{smallmatrix} < NH \\ < N \end{smallmatrix} C_6H_5$ aus, das entfernt wird; aus den alkoholischen Mutterlaugen wird durch Zusatz von heissem Wasser, dem etwas Ammoniak beigemischt ist, das reine Carbinol abgeschieden. — Diamidotriphenylcarbinol wird aus der Lösung des Chlorhydrats durch Alkalien als bläulicher, flockiger Niederschlag gefällt, der in der Wärme fein krystallinisch erscheint. Aus Aether scheidet sich die Base als allmählig erstarrendes Oel aus. Aus heissem Alkohol (worin es sich mit violetter Farbe löst) krystallisirt das Carbinol in undeutlichen, schwach gelb gefärbten Krystallen. Es schmilzt schon unter 100° zu einem violetten Oel, das in der Kälte wieder erstarrt. Ueber 130° erhitzt, zersetzt sich die Verbindung. Sie ist unlöslich in kaltem und in heissem Wasser, leicht löslich in Alkohol und Benzol. Diamidotriphenylcarbinol löst sich in verdünnten Säuren in der Kälte fast farblos auf. Erhitzt man die Lösung zum Kochen, so färbt sie sich, indem das Carbinol Wasser abspaltet, rothviolett. Es bildet demnach das Carbinol mit Säuren unter Austritt eines Moleküls Wasser Salze von der Formel: $C_6H_5C \begin{smallmatrix} < C_6H_4NH_2 \\ < C_6H_4NH_2 \end{smallmatrix} \cdot HR$. Diese Salze färben Wolle und Seide violett, indessen unlöslich. — Beim Behandeln mit Zinkstaub und Salzsäure geht das Carbinol in Diamidotriphenylmethan über. Mit Jodalkylen liefert Diamidotriphenylcarbinol grüne Farbstoffe (s. Malachitgrün, Bd. IV, S. 417). Mit Anilinchlorhydrat auf 180° bis 200° erhitzt, entsteht aus dem Carbinol ein blaugrüner Farbstoff von der Formel: $C_6H_5C(OH)(C_6H_4NHC_6H_5)_2$.

Chlorhydrat des Diamidotriphenylcarbinols $C_{19}H_{16}N_2 \cdot HCl$ ⁶²⁾. Kleine dunkelblaue Krystalle, löslich in Alkohol, Eisessig und heissem Wasser mit rothvioletter Farbe. Ein Theil des Salzes zersetzt sich beim Auflösen in heissem Wasser, wobei sich das Carbinol in geschmolzenem Zustande ausscheidet.

Dioxytriphenylmethan (Leukobenzaurin), Dioxytriphenylcarbinol (Benzaurin), Trioxytriphenylmethan, Leukaurin s. unter Phenol (Bd. V, S. 130) und Rosolsäuren.

Tetraoxytriphenylmethan $C_{19}H_{16}O_4 = C_6H_5CH[C_6H_4(OH)_2]_2$ entsteht beim Behandeln einer alkoholischen Lösung von Resorcinbenzein (aus Resorcin und Benzotrichlorid) mit Zink und Salzsäure. Es krystallisirt aus Alkohol in langen farblosen Nadeln, die bei 171° schmelzen. Es ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Eisessig; schwer löslich in Wasser. Beim Erhitzen an der Luft färbt es sich gelb. Durch Oxydationsmittel wird es in Resorcinbenzein übergeführt.

Carboxylderivate des Triphenylmethans s. Phtaleine, Phtalide.

Phenyltolylmethane (Benzyltolyle), Diphenyltolylmethane, Phenyltolylmethan s. Art. Tolyilverbindungen.

Aethanverbindungen des Phenyls.

Phenyläthan, Aethylbenzol $C_6H_{10} = C_6H_5 \cdot C_2H_5$ findet sich neben Toluol im Knochenöl⁶⁸⁾. Es wurde von Fittig und Tollens synthetisch dargestellt aus Brombenzol, Aethylbromid und Natrium⁶⁹⁾. Es entsteht ferner beim Einleiten von Aethylen in ein erwärmtes Gemenge von Benzol und von Aluminiumchlorid⁷⁰⁾, sowie beim Erhitzen von Benzol mit Aether und Chlorzink auf 180°⁷¹⁾. Bei längerem Erhitzen von Naphtalin⁷²⁾, sowie von Styrol⁷³⁾ mit concentrirter Jodwasserstoffsäure auf 280° wird gleichfalls Aethylbenzol gebildet. Auch entsteht es neben Xylol beim Durchleiten von Styroldampf mit freiem Wasserstoff durch eine glühende Röhre⁷⁴⁾, sowie beim Einleiten von Vinylbromid in Benzol, in welchem sich Aluminiumchlorid befindet¹¹⁹⁾. Es wurde neben Styrol und Toluol, bei der Destillation von Drachenblut mit Zinkstaub erhalten⁷⁵⁾, und soll sich bilden beim Erwärmen von Kaliumbenzoat mit Kaliumäthylat⁷⁶⁾, sowie beim Erhitzen auf 300° von Benzol mit Phenol und Chlorzink⁷⁷⁾. — Um Aethylbenzol darzustellen⁷⁸⁾, bringt man absoluten Aether (etwa das Doppelte von dem Volumen der gemischten Bromüre) in einen Rundkolben, fügt auf 100 g Brombenzol 44 g blankes, dünn geschnittenes Natrium hinzu, kühlt auf 0° ab und fügt ein vorher bereitetes, entwässertes Gemisch von 100 g Brombenzol und 87 g Bromäthyl hinzu, worauf man den Kolben mit einem Rückflusskühler verbindet, und kühlt bis die Reaction vollzogen ist. Man verarbeite nie mehr als 100° Brombenzol auf einmal. Nach vollendeter Reaction wird der Aether auf dem Wasserbade entfernt und der Rückstand, durch vorsichtiges Erwärmen des Kolbens mit freier Flamme (ohne Drahtnetz) rasch abdestillirt. Durch ein- bis zweimaliges Fractioniren erhält man das Destillat rein. Aus 100 g Brombenzol lassen sich auf diese Weise 40 bis 50 g reines Aethylbenzol gewinnen. — Man kann sich zur Darstellung des letzteren auch der Friedel-Crafts'schen Methode [Einwirkung von Halogenäthyl⁷⁹⁾, oder Chlorkohlensäureäther⁸⁰⁾⁸¹⁾ auf Benzol bei Gegenwart von Aluminiumchlorid] bedienen.

Das Aethylbenzol ist eine farblose, leicht bewegliche, mit Wasser nicht mischbare Flüssigkeit. Es siedet bei 134° und besitzt bei 22,5° das specif. Gewicht 0,8664⁷⁸⁾. Mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure, oder mit verdünnter Salpetersäure oxydirt, liefert es Benzoesäure⁷⁸⁾⁸⁴⁾. Mit geringen Mengen Chromsäure und Eisessig behandelt geht es in Acetophenon über⁸⁵⁾. Beim Durchleiten seines Dampfes durch eine glühende Röhre verwandelt sich Aethylbenzol in Styrol⁷²⁾. Mit rauchender Schwefelsäure liefert es zwei isomere Monosulfosäuren⁸⁶⁾; mit Salpetersäure Mono-⁸⁷⁾ resp. Di- oder Trinitroäthylbenzol⁸⁴⁾. Brom erzeugt verschiedene Substitutionsproducte (s. unten). Mit Brenztraubensäure erzeugt Aethylbenzol α -Di-äthylphenyl-propionsäure $CH_3 \cdot C(C_6H_5)_2 \cdot CO_2H$ ⁸⁵⁾. Mit Toluylsäurechlorid und Aluminiumchlorid liefert es Aethyldeoxybenzoin $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot C_2H_5$ ⁸⁶⁾, und mit Chlorbenzoyl und Aluminiumchlorid Aethylbenzophenon⁸⁶⁾, oder Parabenzoyläthylbenzol $C_{16}H_{14}O = C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot C_2H_5$. Dieses Keton ist flüssig, destillirt unzersetzt über 300°, ist schwerer als Wasser, und leicht löslich in Alkohol, Benzol und Aether. Oxydirt liefert es Parabenzoylbenzoesäure. Mit Jodwasserstoff und Phosphor reducirt, geht das Keton in Benzyläthylbenzol $C_{15}H_{16} = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot C_2H_5$ über⁸⁶⁾. Dieser Kohlenwasserstoff ist auch direct aus Aethylbenzol durch Einwirkung von Benzylchlorid und Zink erhalten worden⁸⁷⁾. Er ist eine farblose Flüssigkeit, von schwach aromatischem Geruch, die bei 294° bis 295° siedet (764 mm Druck), und bei 18,9° das spec. Gew. 0,985 besitzt. Bei der Oxydation geht der Kohlenwasserstoff über in Parabenzoylbenzoesäure.

Derivate des Aethylbenzols.

α -Phenyläthylchlorid, α -Chloräthylbenzol $C_6H_9Cl = C_6H_5 \cdot CHCl \cdot CH_3$ ⁸⁸⁾ lässt sich darstellen durch Einleiten von Salzsäure in kalt gehaltenen, mit Chlorcalcium versetzten α -Phenyläthylalkohol (s. unten), und bildet ein farbloses, bei 194° unter theilweiser Zersetzung siedendes Oel.

β -Phenyläthylchlorid, ω -Chloräthylbenzol $C_6H_9Cl = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2Cl$ ⁸⁹⁾ entsteht beim Einleiten von Chlor in siedendes Aethylbenzol⁸⁹⁾. Es siedet bei 200° bis 204° unter Zersetzung in Salzsäure und Styrol. Mit alkoholischem Kali liefert es das Nitril der Hydrozimmtsäure.

Phenyläthylenchlorid, Styrolchlorid^{98) 99)}, α - ω -Dichloräthylbenzol⁹⁴⁾ $C_8H_8Cl_2 = C_6H_5 \cdot CHCl \cdot CH_2Cl$ entsteht beim Behandeln von Styrol mit Chlor. Dicke, nicht destillierbare Flüssigkeit, die mit alkoholischem Kali in Salzsäure und α -Chlorstyrol $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CHCl$ zerfällt.

Phenyläthylenchlorid, Acetophenonchlorid, α -Dichloräthylbenzol $C_8H_8 \cdot Cl_2 = C_6H_5 \cdot CCl_2 \cdot CH_3$ ⁹⁰⁾ entsteht bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Aceton.

β -Dichloräthylbenzol, ω -(Omega)-Dichloräthylbenzol⁹⁴⁾ $C_8H_8Cl_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CHCl_2$ entsteht aus Phenylacetaldehyd (s. Toluylsäure) und Phosphorpentachlorid. Es ist eine sehr unbeständige, stechend riechende, farblose Flüssigkeit, die, mit alkoholischem Kali behandelt, in ω -Chlorstyrol $C_6H_5CH=CHCl$ übergeht.

Phenyltetrachloräthan, Tetrachloräthylbenzol $C_8H_6Cl_4 = C_6H_5 \cdot CCl_2 \cdot CHCl_2$ ⁹¹⁾ ist eine unbeständige flüssige Verbindung, die beim Einleiten von Chlor in Dichlorstyrol entsteht, und bei der Destillation in Salzsäure und Phenylperchloräthylen $C_6H_5 \cdot CCl=C(Cl_2)$ zerfällt.

Para-Bromäthylbenzol $C_8H_8Br = C_6H_4BrC_2H_5$ ⁷⁸⁾ wird beim Behandeln von Aethylbenzol mit jodhaltigem⁹²⁾ Brom in der Kälte gewonnen. Es ist eine farblose, wasserhelle, aromatisch riechende Flüssigkeit, die bei 199° [nach Aschenbrandt bei 204°⁹³⁾] siedet. Ihr specif. Gewicht bei 13,5° ist 1,34. Bei der Oxydation entsteht Parabrombenzoesäure.

α -Phenyläthylbromid, α -Bromäthylbenzol $C_8H_8Br = C_6H_5 \cdot CHBr \cdot CH_3$ wird dargestellt durch Einleiten der berechneten Menge Brom mit Hilfe eines Kohlensäurestromes in siedendes Aethylbenzol⁹⁵⁾. Es entsteht ferner beim Behandeln des Kohlenwasserstoffs in der Kälte mit 2 At. Brom⁹²⁾, aus Methylphenylcarbinol (s. unten) und Bromwasserstoffsäure^{96) 98)}, sowie beim allmählichen Eintragen von Aluminiumchlorid (20 g) in ein Gemisch von Vinylbromid (500 g) und Benzol (230 g)¹²⁰⁾. Das Bromid bildet eine farblose Flüssigkeit von durchdringendem, zu Thränen reizendem Geruch. Bei 500 mm Druck destillirt es unzersetzt bei 148° bis 152°⁹²⁾. Bei gewöhnlichem Druck gekocht, zerfällt es in Bromwasserstoff und Styrol⁹⁶⁾. Es liefert mit essigsaurem Silber und Kalisalzen Ester des Methylphenylcarbinols, und mit Aethylbenzol und Zinkstaub Diphenyldimethyläthan^{96) 98)}. Bernthsen und Bender⁹⁷⁾ erhielten aus Styrol und Bromwasserstoff ein Bromäthylbenzol, von dem noch nicht entschieden ist, ob es eine α - oder eine β -Verbindung von der Formel $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2Br$ vorstellt.

α - β -Phenyläthylidibromid, Phenyläthylenbromid, Styroldibromid, α - ω -Dibromäthylbenzol $C_8H_8Br_2 = C_6H_5 \cdot CHBr \cdot CH_2Br$ entsteht aus Styrol⁹⁶⁾ 100) 101), sowie aus Aethylbenzol⁹⁶⁾ 102) beim Behandeln mit Brom, ferner neben α -Phenyläthylbromid beim Versetzen von Vinylbromid und Benzol mit Aluminiumchlorid (s. oben)¹²⁰⁾. Um es aus Styrol darzustellen¹⁰³⁾, löst man diesen Kohlenwasserstoff in dem doppelten Volum Aether und fügt unter Abkühlung auf je 10 Thle. Styrol 17 Thle. Brom hinzu. Beim Verdunsten des Aethers hinterbleibt reines Dibromid. Bei Anwendung von Aethylbenzol erhitzt man dieses auf 145° bis 150° und lässt langsam 2 At. Brom hinzutropfen. Nach dem Erkalten zerreibt man den entstandenen Krystallkuchen mit Alkohol, preest aus, und krystallisirt den Rückstand wiederholt aus heissem verdünntem Alkohol um¹⁰³⁾. — Styroldibromid krystallisirt aus 80 procentigem Alkohol in weissen Blättchen oder breiten Nadeln, welche bei 74° bis 74,5° schmelzen¹⁰³⁾. Es ist sehr leicht löslich in Aether, Benzol, Eisessig; weniger in Ligroin und in Alkohol. Beim Erwärmen mit alkoholischem Kali, sowie beim Erhitzen mit Wasser auf 190° spaltet es sich in Bromwasserstoff und ω -Bromstyrol¹⁰⁰⁾. Mit Kaliumacetat und Eisessig behandelt, liefert es Styrolenalkohol $C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CH_2OH$ ^{103) 104)} (s. Styrol).

Phenyläthylenylbromid, Bromstyroldibromid, ω -Brom- α -Dibromäthylbenzol $C_8H_7Br_3 = C_6H_5 \cdot CBr_2 \cdot CH_2Br$ ¹⁰⁵⁾ wird erhalten durch Eintragen von Brom in eine Lösung von α -Bromstyrol (neue Nomenclatur) in Schwefelkohlenstoff. Nach dem Verdunsten des Schwefelkohlenstoffs hinterbleibt das Tribromid als rasch erstarrendes Oel, das, aus Chloroform oder Ligroin umkrystallisirt, lange farblose Nadeln bildet, die bei 37° bis 38° schmelzen.

α - β -Phenyläthylidiodid, Styroldiodid, Phenyläthylenjodid, α - ω -Dijodäthylbenzol $C_8H_6J_2 = C_6H_5 \cdot CHJ \cdot CH_2J$ ¹⁰⁶⁾ entsteht beim Schütteln von Styrol mit einer concentrirten Lösung von Jod in Jodkalium. — Sehr unbeständige Krystalle, die sich leicht in Aether lösen und rasch in Jod und Metastyrol zerfallen.

Nitroäthylbenzole $C_8H_9NO_2 = C_6H_4(NO_2) \cdot C_2H_5$ ¹⁰⁷⁾ werden erhalten, wenn man Aethylbenzol unter Abkühlung allmählig mit Salpetersäure vom spec. Gew. 1,475

übergiesst und die Lösung mit Wasser fällt. Das erhaltene Oel wird mit Wasser bierauf mit Ammoniak, schliesslich wiederum mit Wasser gewaschen und fractionirt.

1) Ortho-Nitroäthylbenzol ($C_6H_5 \cdot C_2H_4 \cdot NO_2$) (1, 2) besitzt bei 24,5° das spec. Gew. 1,126; siedet bei 227° bis 228° und wird von Chromsäuregemisch nicht verändert.

2) Para-Nitroäthylbenzol ($C_6H_5 \cdot C_2H_4 \cdot NO_2$) (1, 4) ist eine gelbe Flüssigkeit vom spec. Gew. 1,124 bei 25°, die bei 245° bis 246° siedet. Beim Kochen mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure liefert es Paranitrobenzoesäure. Mit rauchender Schwefelsäure liefert die Paraverbindung eine Sulfosäure¹⁰⁷⁾, deren Bariumsalz $[(C_6H_5) \cdot C_2H_4 \cdot (NO_2)SO_3]_2Ba + 5H_2O$ in Nadeln krystallisiert.

Ortho-Amidoäthylbenzol $C_8H_{11}N = (C_2H_5)C_6H_4 \cdot NH_2$ (1, 2)¹⁰⁷⁾ entsteht bei der Reduction der entsprechenden Nitroverbindung mit Zinn und Salzsäure. Es ist flüssig, färbt sich rasch an der Luft, siedet bei 210° bis 211° und hat bei 22° das spec. Gew. 0,983.

Das Nitrat $C_8H_{11}N \cdot HNO_3$ bildet flache, unregelmässige, sechseckige, weisse Krystalle, die in heissem Wasser sehr leicht löslich sind.

Acetyl-o-amidoäthylbenzol ($C_6H_5 \cdot C_2H_4 \cdot NH(CO \cdot CH_3)$) siedet bei 304° bis 305° und ist in Wasser leichter löslich als die Paraverbindung.

Para-Amidoäthylbenzol Phenäthylamin¹⁰⁸⁾ $C_8H_{11}N = (C_2H_5)C_6H_4 \cdot NH_2$ (1, 4) wurde erhalten bei der Reduction von Paranitroäthylbenzol mit Zinn und Salzsäure¹⁰⁷⁾, sowie beim Erhitzen von salzsauerm Aethylanilin auf 300° bis 330°¹⁰⁸⁾. Um es darzustellen, bedient man sich wohl am besten der Methode von Benz¹⁰⁹⁾. — Erhitzen einer Mischung von gleichen Molekülen Weingeist, Anilin und Chlorzink im Rohr auf 280° während acht Stunden. Das Reactionsproduct wird durch Erwärmen mit verdünnter Salzsäure gelöst, die Lösung mit Ammoniak versetzt und das abgeschiedene Oel mit Aether aufgenommen. Durch wiederholtes Fractioniren des Aetherrückstandes und Behandeln der Fraction bei 210° bis 220° mit verdünnter Schwefelsäure erhält man das Sulfat der Base, das sich durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser leicht reinigen lässt. Auch Aethyläther liefert mit Chlorzinkanilin Paraamidoäthylbenzol¹⁰⁹⁾. — Die Base selbst bildet ein farbloses Oel, das sich an der Luft allmählig bräunt. Sie ist mit Wasserdämpfen flüchtig und siedet bei 213° bis 214°. Specif. Gewicht bei 22° = 0,975. In Wasser ist die Amidoverbindung wenig, in Alkohol und Aether sehr leicht löslich.

Das Chlorid $C_8H_{11}N \cdot HCl$ bildet mit Platinchlorid ein in sternförmig gruppirten Nadeln krystallisirendes Platindoppelsalz $(C_8H_{11}N \cdot HCl)_2PtCl_4$ ¹⁰⁸⁾.

Das Nitrat $C_8H_{11}N \cdot HNO_3$ ¹⁰⁷⁾¹⁰⁹⁾ krystallisiert in weissen feinen Krystallnadeln oder Prismen, die in warmem Wasser leicht löslich sind.

Das Sulfat $(C_8H_{11}N)_2H_2SO_4$ ¹⁰⁹⁾ krystallisiert in grossen, weissen, glänzenden Blättern, die schwer löslich in Wasser sind, und sich leichter in schwefelsäurehaltigem Wasser auflösen.

Trimethylamidoäthylbenzoldiodid $C_8H_9N(OH)_3J$ entsteht bei fortgesetzter Behandlung von Paraamidoäthylbenzol mit Jodmethyl¹⁰⁸⁾.

Acetyl-p-amidoäthylbenzol $C_6H_5 \cdot C_2H_4 \cdot NH(COCH_3)$ (1, 4) ist in Wasser sehr schwer löslich und krystallisiert daraus in kleinen feinen Nadeln, die bei 94° schmelzen und bei 315° bis 317° siedet.

Normaler Phenyläthylalkohol, Benzylcarbinol $C_8H_{10}O = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$ ¹¹⁰⁾ wurde erhalten durch Reduction des Aldehyds der α -Tolylsäure in alkoholischer Lösung mit Natriumamalgam. Er bildet eine farblose, schwach riechende Flüssigkeit, die bei 212° siedet und bei 21° das spec. Gew. 1,0337 besitzt. Mit Chromsäuremischung oxydirt geht der Alkohol in α -Tolylsäure über. — Das Acetat $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OCOCH_3$ ¹¹⁰⁾ entsteht beim Erwärmen des Alkohols mit Essigsäureanhydrid in Einschnmelzröhren auf 150°. Farblose Flüssigkeit von starkem unangenehmem Geruche, die bei 224° ohne Zersetzung siedet.

Secundärer Phenyläthylalkohol, Methylphenylcarbinol $C_8H_{10}O = C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CH_3$ entsteht aus ω -Bromäthylbenzol mit Silberacetat und Natronlauge⁹⁵⁾¹¹¹⁾, sowie aus Acetophenon und Natriumamalgam¹¹²⁾. Farblose stark lichtbrechende Flüssigkeit von unangenehmem Geruche. Spec. Gew. = 1,013. Der Alkohol siedet bei 202° bis 203°, ist unlöslich in Wasser, mit Alkohol und Aether in allen Verhältnissen mischbar. — Sein Aethyläther⁹²⁾ $C_6H_5 \cdot CH(OC_2H_5) \cdot CH_3$ wurde erhalten beim Erhitzen von α -Phenyläthylbromid mit alkoholischem Ammoniak auf 100°. Er bildet eine farblose, bewegliche, angenehm riechende Flüssigkeit vom specif. Gewicht 0,931 (bei 21,9°), die bei 185° bis 187° siedet, in Wasser etwas löslich ist und mit leuchtender Flamme brennt. — Das Acetat $C_6H_5 \cdot CH(OCOCH_3) \cdot CH_3$ ⁹²⁾⁹⁶⁾ entsteht aus dem Bromid $C_6H_5 \cdot CHBr \cdot CH_3$ beim Behandeln desselben mit Alkohol und essigsauerm Kalium. Er bildet eine bei 217° bis 220°

siedende Flüssigkeit vom spec. Gew. 1,65 bei 170°⁹⁶). Bei der Destillation zerfällt der Essigester zum Theil in Essigsäure und Styrol.

Diphenyläthane $C_{14}H_{14}$. 1) α -Diphenyläthan $(C_6H_5)_2CH.CH_3$ entsteht beim Behandeln eines Gemisches von α -Phenylbromäthyl und Benzol mit Zinkstaub⁹⁶); ferner bei der Einwirkung von Aluminiumchlorid auf Aethylidenchlorid und Benzol¹¹³)¹¹⁴), sowie auf Dichloräther und Benzol¹¹⁵). Der Kohlenwasserstoff wird ausserdem gebildet beim Versetzen einer Lösung von Paraldehyd oder Milchsäure in (100 Thln.) Vitriolöl mit Benzol¹¹⁶), bei der Reduction von Diphenyltrichloräthan¹¹⁷), sowie bei der Destillation von Diphenyläthandicarbonsäure mit Natronkalk¹¹⁸). — Der Kohlenwasserstoff ist ein stark lichtbrechendes, schweres Oel von sehr angenehmem Geruch. Es siedet bei 268° bis 271°¹¹⁷) (268°¹¹⁸) und erstarrt in einer Kältemischung zu einer weissen Krystallmasse, die bei gewöhnlicher Temperatur zerfliesst. Brom und rauchende Salpetersäure wirken heftig auf α -Diphenyläthan ein. Oxydationsmittel verwandeln es in Benzophenon⁹⁶)¹¹⁶)¹¹⁷).

Derivate des α -Diphenyläthans.

Diphenylchloräthan $C_{14}H_{13}Cl = (C_6H_5)_2CH.CH_2Cl$ ¹²¹) entsteht beim Digeriren einer Mischung von Dichloräther (1 Mol.) und Benzol (2 Mol.) mit concentrirter Schwefelsäure. Man hört mit dem Schwefelsäurezusatz auf, sobald keine Salzsäure mehr entweicht, lässt einen Tag stehen, giesst die Masse in Wasser, nimmt mit Aether auf und erhält nach dem Verdunsten desselben das Chlorid als Flüssigkeit, die beim Destilliren sowie beim Erwärmen mit alkoholischem Kali in Salzsäure und Stilben gespalten wird.

Diphenyltrichloräthan $C_{14}H_{11}Cl_3 = (C_6H_5)_2CH.CCl_3$ ¹²²) entsteht beim Behandeln eines Gemisches von Benzol (2 Mol.) und Chloral (1 Mol.) mit überschüssiger concentrirter Schwefelsäure. Nach dem Fällen mit Wasser wird der entstandene Krystallbrei mit heissem Wasser ausgewaschen und aus heissem Alkohol umkrystallisirt. — Glänzende weisse Blättchen, die bei 64° schmelzen und sich leicht in Aether, Schwefelkohlenstoff, Eisessig, Alkohol lösen¹²⁴). Die Verbindung ist nicht unzersetzt destillirbar und giebt beim Kochen mit alkoholischer Kalilauge Diphenyldichloräthylen $(C_6H_5)_2C=CCl_2$ ¹¹⁷), beim Glühen mit Kalk Diphenyl¹²⁴) (?). Natriumamalgam reducirt das Trichlorid zu Diphenyläthan¹¹⁷).

Dichlordiphenyltrichloräthan $C_{14}H_9Cl_5 = (C_6H_4Cl)_2CH.CCl_3$ ¹²⁵) wird erhalten aus wasserfreiem Chloral und Chlorbenzol mit Vitriolöl. — Es krystallisirt aus Aether-Alkohol in weissen verfilzten Nadeln, die bei 105° schmelzen. Beim Kochen mit alkoholischem Kali entsteht daraus Dichlordiphenyldichloräthylen $(C_6H_4Cl)_2C_2Cl_2$.

Diphenyltribromäthan $C_{14}H_{11}Br_3 = (C_6H_5)_2CH.CBr_3$ ¹²⁴) lässt sich darstellen durch Behandeln eines Gemenges von Bromal (1 Mol.) und Benzol (2 Mol.) mit dem doppelten Volumen concentrirter Schwefelsäure. Nach mehrtägigem Stehenlassen giesst man die Masse in Wasser, wäscht die Fällung mit heissem Wasser aus und krystallisirt sie aus absolutem Alkohol um. Die Verbindung schmilzt bei 89°, löst sich leicht in Aether, Schwefelkohlenstoff, heissem Eisessig und Alkohol, weniger leicht in kaltem Alkohol, Benzol und Anilin. Es zersetzt sich beim Erhitzen unter Bromwasserstoffentwicklung. Wird das Tribromid mit Kalk geglüht, so tritt Diphenylgeruch auf. Mit alkoholischem Kali liefert es Diphenyldibromäthylen $(C_6H_5)_2C=CBr_2$. — Aus Aether krystallisirt Diphenyltribromäthan in monoklinen Krystallen. Axenverhältniss: $a : b : c = 0,60708 : 1 : 0,60483$. Axenschiefe = 100° 31'. Flächen: $\alpha P, \alpha P\infty, \infty P\infty, \infty R_2, R\infty, 2P\infty$.

Dibromdiphenyltrichloräthan $C_{14}H_9Br_3Cl_3 = (C_6H_4Br)_2CH.CCl_3$ ¹²⁵) wird erhalten beim Digeriren von 1 Thl. Brombenzol mit 2 Thln. wasserfreiem Chloral und dem vierfachen Volumen concentrirter Schwefelsäure bei Wasserbadtemperatur. — Die Verbindung krystallisirt aus Alkohol in farblosen seidenglänzenden Nadeln, aus Aetheralkohol, Chloroform oder Schwefelkohlenstoff in grossen compacten Krystallen, die bei 139° bis 141° schmelzen. Der Körper ist in Benzol unlöslich, in kaltem Alkohol und in Eisessig sehr schwer, in heissem Alkohol, in Chloroform und Aether leichter, in Schwefelkohlenstoff sehr leicht löslich. Mit alkoholischem Kali behandelt, liefert er Dibromphenyldichloräthylen $(C_6H_4Br)_2C=CCl_2$.

Mononitrodiphenyläthan $C_{14}H_{13}NO_2 = (C_6H_5)_2.C_2H_3(NO_2)$ ¹¹⁴) entsteht beim Behandeln des in Eisessig gelösten Kohlenwasserstoffs mit Salpetersäure neben der Dinitroverbindung. — Es krystallisirt aus Alkohol in langen gelben Nadeln oder compacten Krystallen, die bei 79° bis 80° schmelzen.

Dinitrodiphenyläthan $C_{14}H_{12}(NO_2)_2 = (C_6H_5)_2.C_2H_2(NO_2)_2$ ¹¹⁴) krystallisirt aus Alkohol in prismatischen Nadeln, die bei 194° schmelzen, und ist in Alkohol schwerer löslich als die Mononitroverbindung. Beide geben bei der Oxydation

Benzophenon und nicht Nitrobenzophenone, weshalb sie als Derivate des Nitrothans anzusprechen sind.

Mononitrodiphenylmethylcarbinol $C_{14}H_{13}ON_2$ ¹¹⁴⁾ entsteht neben den beiden vorher erwähnten Verbindungen beim Nitriren von Diphenyläthan, und krystallisiert aus Alkohol in durchsichtigen prismatischen Krystallen, die bei 106° bis 107° schmelzen. Beim Behandeln mit Acetylchlorid entsteht daraus ein Mononitrodiphenyläthylen $(C_6H_5)_2C=CHNO_2$ oder $\begin{matrix} C_6H_5NO_2 \\ C_6H_5 \end{matrix} > C=CH_2$, welches gelbe, bei 86° schmelzende Krystalle bildet.

Dichlordinitrodiphenyltrichloräthan $C_{14}H_7Cl_5N_2O_4 = (C_6H_4ClNO_2)_2 \cdot CH \cdot CCl_3$ ¹²³⁾ wird erhalten durch Auflösen von Dichlordiphenyltrichloräthan in rauchender Salpetersäure. Es krystallisiert aus Alkohol in Nadeln, schmilzt bei 143° und giebt mit alkoholischem Schwefelammonium ein in gelben Nadeln krystallisirendes Amidoderivat.

Dibromdinitrodiphenyltrichloräthan $C_{17}H_7Cl_3Br_2N_2O_4 = (C_6H_3BrNO_2)_2 \cdot CH \cdot CCl_3$ ¹²⁵⁾ krystallisiert aus Alkohol in gelben prismatischen Nadeln, die bei 168° bis 170° schmelzen.

Diphenyläthandicarbonsäure $C_{16}H_{14}O_4 = (C_6H_4COOH)_2 \cdot CH \cdot CH_3$ (?) entsteht aus der Tricarbonsäure (s. unten) beim Erhitzen der letzteren in einer Retorte auf 280° ¹¹⁸⁾. Im Retortenhalse setzt sich die Säure in langen Nadeln an, die sich leicht in Aether, Alkohol, Eisessig und Schwefelkohlenstoff lösen. Der Körper schmilzt bei 275°, giebt ein schwer lösliches Kalksalz und liefert beim Destilliren mit Natronkalk Diphenyläthan.

Diphenyläthantricarbonsäure $C_{17}H_{14}O_6 = (C_6H_4CO_2H)_2 \cdot C \begin{matrix} < CO_2H \\ & CH_3 \end{matrix}$ ¹¹⁸⁾ entsteht bei der Oxydation von α -Ditolylpropionsäure $CH_3 \cdot C(C_6H_4CH_3)_2 \cdot CO_2H$. Man löst das Natriumsalz der letzteren in kochendem Wasser, setzt Permanganatlösung zu und entfernt den Ueberschuss des Oxydationsmittels durch Zusatz von wenig Alkohol. Hierauf wird filtrirt, das Filtrat concentrirt und angesäuert. Der ausgeschiedene Krystallkuchen wird mit Wasser gewaschen und aus Weingeist umkrystallisiert. — Die Säure bildet glänzende farblose Krystalle, die bei 253° bis 255° schmelzen, in heissem Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff leicht, in Wasser sehr schwer löslich sind. Concentrirte Salpetersäure verändert den Körper nicht. Die Säure bildet mit Ammoniak-, Baryt-, Eisen-, Zink-, Blei-, Quecksilber-, Silber-salzen neutrale Salze, mit Soda- und Silberlösung saure Salze.

2) Symmetrisches Diphenyläthan $C_6H_5CH_2CH_2C_6H_5$ s. Dibenzyl (Bd. I, S. 1177 ff.).

Aethyldiphenyläthan $C_{16}H_{18} = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$; Dimethyldiphenyläthan $C_{16}H_{18} = (C_6H_5)(CH_3) \cdot CH \cdot CH(CH_3)(C_6H_5)$ s. unter Phenylbutane.

Phenyltolyläthan $C_{15}H_{16} = C_6H_5 \cdot C_3H_4 \cdot C_7H_7$ s. Art. TolyI.

Triphenyläthan $C_{20}H_{18} = (C_6H_5)_2 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ ¹¹⁶⁾ entsteht neben Diphenyläthan beim Behandeln von Dichloräther und Benzol mit Aluminiumchlorid. Der Kohlenwasserstoff kann auf gleiche Weise gewonnen werden aus Diphenylchloräthan und Benzol ¹¹⁶⁾, sowie aus Phenylchloracetaldehyd $C_6H_5 \cdot CCl_2 \cdot COH$ und Benzol ¹²²⁾. Er bildet ein röthlich gefärbtes, violett fluorescirendes Oel, welches über 360° siedet. Dasselbe ist unlöslich in kaltem Alkohol, leicht löslich in Aether. Combes ¹²⁰⁾ beschreibt das Triphenyläthan als einen gelblichen, bei 205° schmelzenden Körper.

Tetraphenyläthan $C_{26}H_{22} = (C_6H_5)_2 \cdot CH \cdot CH(C_6H_5)_2$ ^{181) 184)} oder vielleicht $(C_6H_5)_2 \cdot C \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ ¹²⁷⁾ wurde zuerst von Linnemann ¹²⁸⁾ erhalten beim Destilliren von Diphenylcarbinol mit Bernsteinsäure. Es entsteht bei der Reduction von Benzophenon mit Zinkstaub ¹²²⁾ und beim Erhitzen von Benzpinakon $(C_6H_5)_2 \cdot C(OH) \cdot C(OH)(C_6H_5)_2$ ¹³³⁾, oder von β -Benzpinakolin $(C_6H_5)_2 \cdot C \cdot CO \cdot C_6H_5$ ¹²⁷⁾ mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor. Ferner wird der Kohlenwasserstoff gebildet beim Kochen einer essigsauren Lösung von Diphenylcarbinol resp. dessen Aether $[(C_6H_5)_2 \cdot CH]O$ ⁴⁴⁾ mit Zink und Salzsäure, sowie beim Behandeln von Diphenylcarbinolchlorid ¹³⁴⁾ $(C_6H_5)_2 \cdot CHCl$ mit Natrium. Zur Darstellung des Tetraphenyläthans eignet sich seine Bildung aus Dithiobenzpinakon ¹³⁴⁾ $(C_6H_5)_2 \cdot C(SH) \cdot C(SH)(C_6H_5)_2$ (aus Benzophenon mit alkoholischem Schwefelammonium). Man löst die Schwefelverbindung in möglichst wenig kochendem Alkohol, trägt in die Lösung einen Ueberschuss von Kupfer (erhalten durch Fällung aus Kupfervitriol mit Zink) ein, und kocht das Ganze während mehrerer Stunden am Rückflusskühler. Man filtrirt heiss ab; aus dem Filtrate scheidet sich der Kohlenwasserstoff in reinem Zustande ab. Auch beim Erhitzen des Sulfids mit dem zehnfachen Gewichte reducirter

Kupferfeile in einer Retorte erhält man den Kohlenwasserstoff rein. Ausserdem entsteht Tetraphenyläthan beim Behandeln folgender Verbindungen mit Benzol und Aluminiumchlorid: Symmetrisches Tetrabromäthan (Acetylentetrabromid) $\text{CHBr}_2 \cdot \text{CHBr}_2$ ¹³¹⁾, unsymmetrisches Tetrabromäthan (Acetylidentetrabromid) $\text{CH}_2\text{Br} \cdot \text{CHBr}_2$ ¹²⁹⁾, Phenyltribromäthan (C_6H_5) $\text{CHBr} \cdot \text{CHBr}_2$ ¹³¹⁾, Stilbenbromid (C_6H_5) $\text{CHBr} \cdot \text{CHBr}(\text{C}_6\text{H}_5)$ ¹³⁰⁾, Diphenyldibromäthylen (Tolandibromid) (C_6H_5) $\text{BrC} \cdot \text{CBr}(\text{C}_6\text{H}_5)$, sowie bei der Reduction von Tetraphenyläthylen ¹³¹⁾ (s. unten) mit Alkohol und Natrium oder mit Natriumamalgam. — Der Kohlenwasserstoff krystallisiert aus Chloroform, worin er ziemlich löslich ist, in grossen Nadeln. Aus Benzol krystallisiert er mit Krystallbenzol in rasch verwitternden Krystallen des monosymmetrischen Systems ¹³⁶⁾. Beobachtete Flächen: Symmetrieebene (010) $\propto R\infty$, Basis (001) OP und Prisma (110) $\propto P$. Axenverhältniss: $a : b : c = 0,49894 : 1 : 0,84183$, $\beta = 70^\circ 48'$. Die Krystalle sind dünn tafelförmig nach der Symmetrieebene, häufig gestreckt nach der Klinodiagonale. Tetraphenyläthan schmilzt bei 209° ¹³¹⁾ ¹³⁶⁾ und ist bei hoher Temperatur sublimierbar ¹³⁷⁾. Spec. Gew. = 1,182 ¹³⁷⁾. Es ist löslich ⁴⁴⁾ in 7 Thln. siedendem Benzol, in 21 Thln. siedender Essigsäure, in 128 Thln. kochendem 95 procentigem Weingeist, sowie in Schwefelkohlenstoff. Mit Pikrinsäure verbindet es sich nicht. Bei der Oxydation entsteht daraus Benzophenon ¹³²⁾.

Derivate des Tetraphenyläthans.

Tetranitrotetraphenyläthan $\text{C}_{26}\text{H}_{18}(\text{NO}_2)_4$ ¹³⁴⁾ entsteht beim Nitriren des Kohlenwasserstoffs in der Kälte. Es krystallisiert aus Anilin in kleinen Nadelchen und giebt, mit Zinn und Salzsäure behandelt, ein Amidoderivat, dessen Salze krystallisiren.

Octomethyltetramidotetraphenyläthan $\text{C}_{34}\text{H}_{24}\text{N}_4 = [\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4]_2\text{CH} \cdot \text{CH}[\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$ ¹³⁸⁾ wird erhalten durch achtstündiges Erwärmen auf dem Wasserbade von Acetylentetrabromid mit Dimethylanilin. Das Reactionsproduct wird mit alkalischem Wasser versetzt, eingedampft, der Rückstand mit Aether aufgenommen und der Aetherrückstand durch abwechselndes Umkrystallisiren aus Ligroin und Holzgeist gereinigt. — Aus Alkohol krystallisiert die Base in säulenförmigen Krystallen, die bei 90° schmelzen, bei 300° siedend und löslich sind in Alkohol, Aether, Methylalkohol, Benzol und Ligroin, dagegen nicht in Wasser.

Tetraphenyläthantetrasulfonsäure $\text{C}_{26}\text{H}_{18}(\text{SO}_3\text{H})_4$ ¹³⁴⁾ entsteht beim Auflösen des Kohlenwasserstoffs im achtfachen Gewichte englischer Schwefelsäure, die man auf dem Sandbade vorsichtig erwärmt. — Die freie Sulfosäure, aus dem Bariumsalz mittelst Schwefelsäure abgeschieden, ist in Wasser und in Alkohol löslich, in Aether und Chloroform kaum löslich. Aus Alkohol scheidet sie sich im Vacuum als krystallinische Masse ab, die an der Luft zerfliesst. Das krystallinische Bariumsalz $\text{C}_{26}\text{H}_{18}\text{S}_4\text{O}_{12}\text{Ba}_2$ (bei 110°) ist in Wasser leicht löslich.

Tetraoxytetraphenyläthan $\text{C}_{26}\text{H}_{22}\text{O}_4 = \text{C}_{26}\text{H}_{18}(\text{OH})_4$ ¹³⁴⁾ entsteht beim Schmelzen der Tetrasulfonsäure mit Kalihydrat. Es krystallisiert aus wässrigem Alkohol in schuppenförmigen Blättchen, die bei 248° schmelzen, sich in Alkohol und Aether, nicht in Wasser lösen.

Pentaphenyläthan $\text{C}_{33}\text{H}_{26} = (\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C} \cdot \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$. Der Kohlenwasserstoff selbst ist nicht bekannt, wohl aber die Derivate.

Pentaphenylchloräthan ¹³⁴⁾ $\text{C}_{32}\text{H}_{25}\text{Cl} = (\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C} \cdot \text{CCl}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$. Es wird gebildet beim Behandeln eines in Aether gelösten Gemisches von Benzol und Vierfach-chlorkohlenstoff mit Natrium. Es schmilzt bei 120° bis 125° , siedet über 340° und giebt mit Salpetersäure ein Nitroderivat.

Tetramethylbiamidopentaphenyläthan $[\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3\text{C} \cdot \text{CH}[\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$ ¹³⁹⁾. Es entsteht bei der Einwirkung von Chloral auf Dimethylanilin, krystallisiert in farblosen Nadeln, und liefert bei der Oxydation einen blauen Farbstoff.

Propanverbindungen des Phenyls.

Phenylpropane, Propylbenzole C_9H_{10} s. Art. Cumol, Bd. II, S. 841.

Diphenylpropan $\text{C}_{18}\text{H}_{16} = \text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ ¹⁴⁰⁾ entsteht beim Behandeln von Propylchlorid oder von Allylchlorid mit Benzol und Aluminiumchlorid. Es ist eine Flüssigkeit vom spec. Gew. 0,9956 bei 0° , die bei 277° bis 279° siedet.

Quartanverbindungen des Phenyls.

Phenylbutane, Butylbenzole $\text{C}_{10}\text{H}_{14} = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}_4\text{H}_9$. 1) Normales Butylbenzol $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$ ¹⁴¹⁾ entsteht quantitativ, wenn man ein

Gemisch von Brombenzyl und normalem Propylbromür mehrere Stunden lang mit Natrium auf einem Sandbade digerirt. Man destillirt hierauf ab und rectificirt das Destillat über Natrium. Der Kohlenwasserstoff entsteht ferner aus Brombenzol und normalem Butylbromür bei Einwirkung von Natrium¹⁴²). — Das normale Phenylbutyl ist eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit von sehr angenehmem Geruche. Spec. Gew. bei 16° = 0,8622. Siedepunkt 180°. — Mit Brom erhitzt liefert der Kohlenwasserstoff ein Substitutionsproduct, welches bei der Destillation in eine nicht näher untersuchte Verbindung und in Phenylbutylen (s. d.) zerfällt. Mit Schwefelsäure giebt er zwei Sulfosäuren¹⁴²). Bei der Oxydation entsteht Benzoesäure.

α -Chlorbutylbenzol $C_6H_5 \cdot CHCl \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$ ¹⁴³) ist eine an der Luft rauchende, nicht destillirbare Flüssigkeit. Sie wurde erhalten durch Einwirkung von Salzsäure auf α -Normalbutylbenzolalkohol $C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$ ¹⁴³), der seinerseits bei der Spaltung des Propylphenylpinakons (s. unter Phenylpropylketon) entsteht.

γ -Normalbutylbenzolalkohol $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_3$ ¹⁴⁴) entsteht bei der Reduction von Acetocinnamon $C_6H_5 \cdot CH=CH \cdot CO \cdot CH_3$ (s. Zimmtsäure) in alkoholischer Lösung mit Natriumamalgam. — Gefärbte Krystallmasse, die bei 68° schmilzt.

2) Isobutylbenzol, Phenylisobutan, Phenylisobutyl $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$ wurde von Riess¹⁴⁵) erhalten bei der Einwirkung von Natrium auf eine ätherische Lösung von Brombenzol und Isobutylbromid. Köhler und Aronheim¹⁴⁴) erhielten den Kohlenwasserstoff durch Behandlung einer Mischung von Benzylchlorid und Isopropyljodür mit Natrium. Der Körper entsteht ferner aus Brombenzol, Isobutyljodür und Natrium bei Gegenwart von Benzol¹⁴⁵) (Ausbeute: $\frac{1}{2}$ der theoretischen), sowie bei anhaltendem Erhitzen von Benzol mit Isobutylalkohol und Chlorzink¹⁴⁶). Um nach der letzteren Methode eine gute Ausbeute an Isobutylbenzol zu erzielen, ist es nothwendig, das Gemisch im Einschmelzrohre möglichst rasch auf 300° zu erhitzen und längere Zeit bei dieser Temperatur zu erhalten. Endlich soll sich die Verbindung beim Erhitzen von valeriansaurem Kalium mit Phenolkalium bilden¹⁴⁷) (?). — Isobutylbenzol ist eine wasserhelle Flüssigkeit von durchdringendem angenehmen Geruch. Spec. Gew. bei 15° = 0,89. Siedepunkt 167,5°. — Bei der Oxydation mittelst Kaliumdichromat und Schwefelsäure entsteht aus dem Kohlenwasserstoff Benzoesäure. Werden die Dämpfe von Isobutylbenzol über glühendes Bleioxyd geleitet, so bildet sich Naphtalin¹⁴⁵). Brom spaltet bei Gegenwart von Aluminiumbromid den Kohlenwasserstoff in Perbrombenzol und Bromsubstitutionsprodukte des Isobutylbromürs¹⁴⁸). Ein Nitroderivat des Isobutylbenzols, welches nicht näher untersucht worden ist, entsteht beim Nitriren des Kohlenwasserstoffs¹⁴³). Dasselbe bildet ein nicht erstarrendes und nicht destillirendes Oel, welches ein Amidoderivat liefert, dessen Salze nicht krystallisiren.

Derivate des Isobutylbenzols.

Jodisobutylbenzol $C_{10}H_{13}J = JC_6H_4 \cdot C_4H_9$ ¹⁴⁹) entsteht durch Diazotirung von Amidoisobutylbenzol (s. unten) und Behandlung des in Lösung befindlichen Reactionsproductes mit Jodwasserstoffsäure. — Nadelig-krystallinische Masse, angenehm aromatisch riechend, die bei 255° bis 256° siedet. Bei der Oxydation mit verdünnter Salpetersäure liefert die Jodverbindung Parajodbenzoesäure¹⁴⁹), wodurch nachgewiesen ist, dass die erstere, sowie das Amidoisobutylbenzol und die sich daraus durch Ersetzung der Amidogruppe ableitenden Verbindungen der Parareihe angehören.

Cyanisobutylbenzol, Phenisobutylcyanür, Isobutylbenzoesäurenitril $C_4H_9C_6H_4CN$ ¹⁴⁹) wurde erhalten durch Erhitzen von Phenylisobutylsenfö (s. unten) mit Kupferpulver in einem Strome von Kohlensäure. — Dickflüssige, farblose, angenehm riechende Flüssigkeit, die bei 238° siedet, und bei — 15° noch nicht erstarrt. Beim Erhitzen mit alkoholischem Kali entsteht daraus Isobutylbenzoesäure (s. unten).

Para-Amidoisobutylbenzol $(C_4H_9) \cdot C_6H_4 \cdot (NH_2)$ ⁽¹⁾ wird erhalten durch sechsstündiges Erhitzen von trockenem salzsauren Anilin (10 g) mit Isobutylalkohol (8 g) im Einschmelzrohre auf 230°¹⁵⁰). Der Röhreninhalt wird aus stark salzsaurem Wasser umkrystallisirt und mit Aetznatron zerlegt. Der gleiche Körper entsteht bei der Einwirkung von Isobutylalkohol auf Chlorzinkanilin¹⁵¹). Die freie Base bildet ein farbloses Oel von schwachem Geruch. Sie siedet bei 230° und ist mit Wasserdämpfen leicht flüchtig¹⁵⁰). Spec. Gew. bei 25° = 0,937. In Wasser ist die Verbindung sehr wenig löslich; mit Alkohol, Aether u. s. w. ist sie in allen Verhältnissen mischbar. Durch Einwirkung von salpetriger Säure auf das salzsaure

Salz erhält man einen in Wasser leicht löslichen Diazokörper $C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot N=NCl$, welcher mit Naphtol und Naphtolsulfosäure Orangefarbstoffe liefert. Beim Kochen mit Wasser entsteht aus der Diazoverbindung Butylphenol¹⁶⁰, beim Behandeln mit Jodwasserstoffsäure Jodisobutylbenzol¹⁴⁹ (s. oben). — Die Base bildet beständige, gut krystallisierende Salze¹⁵⁰.

Salzsaures Salz $C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot NH_2 \cdot HCl$ krystallisiert aus Wasser in weissen prismatischen Tafeln, welche luftbeständig sind, sich in Alkohol, nicht aber in Aether lösen. Das Salz lässt sich anersetzt sublimieren. Mit Platinchlorid liefert es ein rothes öliges Doppelsalz, das nach einiger Zeit zu einer schellackähnlichen Masse erstarrt.

Bromwasserstoffsäures Salz $C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot NH_2 \cdot HBr$. Glänzende weisse Blättchen oder Nadeln.

Jodwasserstoffsäures Salz $C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot NH_2 \cdot HJ$. Prachtvolle, mehrere Centimeter lange, spießförmige Nadeln, die in Alkohol und Wasser leicht löslich sind.

Sulfat $(C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot NH_2)_2 \cdot SO_4H_2$. Weisse Blättchen, schwerer löslich in Wasser als die anderen Salze.

Acetylamidoisobutylbenzol $C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot NHC_2H_5O$ ¹⁵⁰ krystallisiert aus Alkohol in weissen, bei 170° schmelzenden Blättchen.

Butylamidoisobutylbenzol $C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot NHC_4H_9$ ¹⁵⁰ entsteht neben der primären Base, besonders wenn man einen Ueberschuss von Isobutylalkohol (12 bis 14 g) auf salzsaures Anilin (10 g) einwirken lässt und den Röhreninhalt direct diazotirt. Die secundäre Base geht dadurch in eine Nitroverbindung über, die mit Aether aufgenommen und nach dem Verdunsten des letzteren mit Wasser gereinigt wird. Durch Reduction dieser Nitroverbindung mit Zinn und Salpetersäure erhält man die Base, welche zwischen 260° bis 270° siedet, und vielleicht ein Gemenge von Isomeren darstellt. Mit Chloracetyl erhält man daraus ein Acetat $C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot N(C_2H_5)_2$, welches aus Ligroin in Nadeln krystallisiert, die bei 73° bis 74° schmelzen und über 300° siedet.

Isobutylphenylharnstoff, Diphenisobutylharnstoff¹⁴⁹ ($C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot NH_2 \cdot CO$) entsteht beim Einleiten von Chlorkohlenoxyd in eine Lösung von p-Amidoisobutylbenzol in Benzol, sowie aus der Thioverbindung (s. unten) beim Erhitzen derselben in alkoholischer Lösung mit Quecksilberoxyd. — Aus Alkohol krystallisiert dieser Harnstoff in farblosen Nadeln, welche bei 283° bis 284° schmelzen.

Isobutylphenylschwefelharnstoff, Diphenisobutylthioharnstoff¹⁴⁹ ($C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot NH_2 \cdot CS$) wurde erhalten durch mehrtägiges Erwärmen von Amidoisobutylbenzol in concentrirter alkoholischer Lösung mit überschüssigem Schwefelkohlenstoff am Rückflusskühler. Aus kochendem Alkohol krystallisiert die Verbindung in feinen weissen Nadeln, die bei 192,5° schmelzen, sich in warmem Aether und Benzol leicht, in heissem Alkohol schwer, in Wasser gar nicht lösen.

Isobutylphenylguanidin, Diphenisobutylguanidin⁴⁰ ($C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot NH_2 \cdot CNH$) wurde aus der alkoholischen Lösung des Thioharnstoffs (s. oben) durch Erhitzen mit überschüssigem Ammoniak und Bleioxyd dargestellt. — Farblose, bei 173° schmelzende Krystalle, die in Alkohol und Benzol leicht löslich sind. Liefert ein gelbliches krystallinisches Platindoppelsalz $(C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot NH_2 \cdot CNH)_2 \cdot PtCl_4$.

Triphenisobutylguanidin ($C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot NH_2 \cdot CN(C_6H_5 \cdot C_6H_5)$) wurde erhalten¹⁴⁹ durch Erhitzen des Thioharnstoffs in alkoholischer Lösung mit Amidoisobutylbenzol und Bleioxyd. — Kleine weisse Nadeln, die bei 163° bis 164° schmelzen. — Gelbes Platindoppelsalz $(C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot NH_2 \cdot CN(C_6H_5 \cdot C_6H_5))_2 \cdot PtCl_4$. — Das trisubstituirte Guanidin liefert beim Erhitzen mit Schwefelkohlenstoff Isobutylphenylsulfonharnstoff.

Carbodiphenisobutylimid $C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot N=C=N \cdot C_6H_5$ entsteht¹⁴⁹ beim Erhitzen des entsprechenden Thioharnstoffs, in Benzol gelöst, mit der $2\frac{1}{2}$ -fachen Gewichtsmenge Bleioxyd. — Krystallinische, bei 189° schmelzende Masse, die sich in kochendem Benzol oder Toluol leicht, in warmem Aether nur schwer löst. Die Verbindung ist in ihren Reactionen das Analogon des Weith'schen Carbodiphenylimids $C(NC_6H_5)_2$.

Isobutylphenylsenföl $C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot NCS$ wird dargestellt¹⁴⁹ durch halbstündiges Kochen des Thioharnstoffs mit dem dreifachen Gewichte Phosphorsäure vom spec. Gew. 1,7. Die Reactionsmasse wird mit verdünnter Salzsäure versetzt und mit Wasserdampf behandelt. Aus dem Destillat scheidet sich das Senföl krystallinisch aus und wird durch Umkrystallisieren aus Ligroin gereinigt. Ferner entsteht das Senföl beim Erhitzen von Carbodiphenisobutylimid (s. oben) mit Schwefelkohlenstoff. Es bildet lange weisse Nadeln, die bei 42° schmelzen und bei 277° siedet. Beim Erhitzen mit Kupferpulver entsteht daraus Cyanisobutylbenzol.

Isobutylbenzoesäure $C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ wird erhalten durch Erhitzen von Cyanisobutylbenzol (s. oben) mit concentrirter weingeistiger Kalilauge (doppelte

Gewichtsmenge Aetzkali) unter Verschluss auf 160°. Der Röhreninhalt wird in Wasser gelöst, mit Ammoniumcarbonat gekocht, filtrirt und das Filtrat mit Salzsäure angesäuert. Durch Sublimation wurde die Säure rein erhalten in weissen, glänzenden, langen Nadeln, die bei 158° sintern, bei 161° schmelzen. Sie ist löslich in Alkohol und Benzol, unlöslich in Wasser. Bei der Oxydation wird die Säure in Terephthalsäure übergeführt und dadurch als eine Paraverbindung charakterisirt. Isobutylbenzoëssäure bildet wohl charakterisirte Metallsalze, welche sich mit Ausnahme der Alkalisalze in kaltem Wasser fast gar nicht lösen.

Methylester $C_4H_5C_6H_4COOCH_3$ ¹⁴⁹⁾. Farbloses, bei 247° siedendes Oel.

3) Secundäres Butylbenzol, β -Phenylisobutyl ¹⁴¹⁾, Phenyläthylmethylmethan $C_6H_5.CH<\begin{smallmatrix} CH_3 \\ CH_2 \end{smallmatrix}$ wird dargestellt durch Einwirkung von Zinkäthyl auf eine ätherische Lösung von α -Bromäthylbenzol $C_6H_5.CHBr.CH_3$. Die Reaction wird mitunter äusserst heftig. Der Kohlenwasserstoff ist eine farblose Flüssigkeit, die eigenthümlich riecht, bei 170° bis 172° siedet und bei 16° das spec. Gew. 0,8726 besitzt. Bei der Oxydation entsteht Benzoëssäure.

Diphenylbutane $C_{16}H_{18} = C_6H_5(C_6H_5)_2$.

Dimethyldiphenyläthan, α - β -Diphenylnormalbutan $CH_3.CH(C_6H_5).CH(C_6H_5).CH_3$ entsteht beim Behandeln von Phenylbromäthyl $C_6H_5.CHBr.CH_3$ mit Zinkstaub ⁸⁶⁾ oder mit Natrium ⁸⁸⁾. — Schneeweisse, angenehm riechende Masse, die bei 124° schmilzt ⁹⁵⁾.

Vielleicht ist mit dieser Verbindung identisch der von Körner und Zincke ¹⁵³⁾ aus α -Pinakolin erhaltene Körper, den sie als Diphenyläthylmethylmethan $[(C_6H_5)_2C(C_6H_5)C_2H_5]$ bezeichnen, und der bei 127,5° bis 128,5° schmilzt.

Pentanverbindungen des Phenyls.

Phenylpentane, Amylbenzole $C_{11}H_{16} = C_6H_5.C_5H_{11}$. 1) Normales Amylbenzol $C_6H_5.CH_2.CH_2.CH_2.CH_3$ ¹⁵⁶⁾ wurde erhalten durch Behandeln eines Gemenges von normalem Butylbromid und Benzylbromid mit Natrium unter Abkühlung. Durch wiederholtes Fractioniren des zwischen 140° und 240° übergehenden Theils des Reactionsproductes erhält man den Kohlenwasserstoff rein. Er ist eine farblose Flüssigkeit von sehr angenehmem Geruch, die bei 200,5° bis 201,5° siedet. Spec. Gew. bei 22° = 0,8602. Der Kohlenwasserstoff giebt, mit Bromdämpfen behandelt, ein öltartiges bräunliches Monobromproduct, welches beim Destilliren in Bromwasserstoff und normales Phenylamylen (s. unten) zerfällt.

2) Isoamylbenzol $C_6H_5.CH_2.CH_2.CH_2.CH(CH_3)_2$ wurde zuerst dargestellt von Fittig und Tollens ⁶⁹⁾ durch Versetzen eines mit Benzol verdünnten Gemisches von Brombenzol und Amylbromid (aus Gährungsamylalkohol) mit Natrium. Es entsteht auch aus Amylchlorid, Benzol und Aluminiumchlorid ¹⁵⁶⁾. Schramm ¹⁵⁶⁾ hat bei Benutzung der Fittig'schen Methode ⁶⁹⁾ ¹⁵⁷⁾ an Stelle des Benzols wasserfreien Aether als Lösungsmittel angewandt, und bei langsamer Einwirkung des Natriums und beständiger Abkühlung des Kolbens 34 Proc. reines Amylbenzol erhalten. — Dieses ist eine wasserhelle Flüssigkeit von eigenthümlichem Geruch, welche bei 12° das spec. Gew. 0,859 besitzt ⁶⁹⁾. Es siedet bei 193° [unter 736 mm Luftdruck] ¹⁵⁵⁾. — Isoamylbenzol absorhirt beim Erwärmen auf 150° Bromdämpfe unter Bildung eines Substitutionsproductes, welches zerfällt in Phenylisoamylendibromid und Phenylisoamylen ¹⁵⁵⁾ (s. unten). Wird der Kohlenwasserstoff mit überschüssigem Brom behandelt, so entsteht Tribromisoamylbenzol $C_{11}H_{13}Br_3$ ¹⁵⁷⁾. Dieses krystallisirt in farblosen, bei 140° schmelzenden Nadeln. Aehnlich wie Brom scheint Chlor zu wirken ⁶⁹⁾. Mit rauchender Salpetersäure liefert der Kohlenwasserstoff eine ölige Nitroverbindung $C_{11}H_{15}NO_2$, welche nicht ohne Zersetzung destillirt werden kann. Mit Chromsäure oxydirt geht er äusserst langsam in Benzoëssäure über ⁶⁹⁾, wobei gleichzeitig Isobuttersäure entsteht ¹⁵⁶⁾. Mit Jod im Rohr auf 250° erhitzt liefert der Kohlenwasserstoff Benzol und dessen Homologe ¹⁵⁶⁾.

Isoamylbenzolsulfonsäure $C_6H_{11}.C_6H_4.SO_3H$ ⁶⁹⁾ wird erhalten durch Auflösen des Kohlenwasserstoffs in rauchender Schwefelsäure, Neutralisiren mit kohlensaurem Baryt und Zerlegung des Bariumsalses mit Schwefelsäure. Im Vacuum erstarrt die Säure zu einer strahlig-krystallinischen, sehr hygroskopischen Masse, die mit Wasser eine krystallisirende Verbindung zu liefern scheint. Die Säure ist sehr beständig und zersetzt sich erst bei höherer Temperatur. Chlorcalcium giebt nur in der concentrirten Lösung der Säure einen Niederschlag. Silbernitrat erzeugt auch in verdünnten Lösungen eine weisse Fällung, die aus heissem Wasser in grossen glänzenden Nadeln krystallisirt. — Das Bariumsalsz

$(C_6H_5)_2C_6H_4SO_3Ba$ krystallisirt in langen haarfeinen Nadeln, und ist sehr schwer löslich in Wasser.

3) Amylbenzol, Diäthylphenylmethan, Diäthyltoluol (?) $C_6H_5 \cdot CH(C_2H_5)_2$ wurde von Lippmann und Longuinine¹⁸¹⁾ durch Einwirkung von Zinkäthyl auf mit Benzol verdünntes Benzalchlorid erhalten. Farblose, aromatisch riechende Flüssigkeit, welche nach der Rectification über Natrium bei 178° siedet. Spec. Gew. bei 0° = 0,8751.

Hexanverbindung des Phenyls.

Hexylbenzol, Phenylisohexan $C_{13}H_{18} = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$ (Bd. II, S. 401. Ferner Aronheim¹⁶⁰⁾, Schramm¹⁵⁵⁾). Der Kohlenwasserstoff liefert beim Behandeln mit Bromdämpfen ein öliges Substitutionsproduct, welches beim Destilliren in Bromwasserstoff und Phenylhexylen zerfällt¹⁵⁶⁾.

b) Mit Kohlenwasserstoffen der Aethylenreihe.

Aethylenverbindungen des Phenyls.

Phenyläthylen syn. Styrol, Vinylbenzol $C_6H_5 = C_6H_5CH=CH_2$ s. Art. Styrol.

Diphenyläthylen $C_{14}H_{12} = (C_6H_5)_2C=CH_2$ entsteht beim Kochen von Diphenylchloräthan mit alkoholischer Kalilauge¹⁶¹⁾, sowie bei Einwirkung von Aluminiumchlorid auf Dibromäthylen $CH_2=CHBr_2$ und Benzol¹⁶²⁾. — Farbloses, stark lichtbrechendes Oel von hohem specifischen Gewicht und angenehmem Geruch. Der Kohlenwasserstoff wird in einer Kältemischung nicht fest. Er siedet bei 277°, ist in Wasser unlöslich, mit Alkohol und Aether in allen Verhältnissen mischbar. Chromsäure oxydirt den Körper zu Benzophenon, Salpetersäure wirkt nitrend. Mit concentrirter Schwefelsäure entsteht eine Sulfosäure. Beim Destilliren durch eine glühende Böhre liefert der Kohlenwasserstoff kein Stilben, sondern Benzol und Diphenyl. Jodwasserstoffsäure und Phosphor wirken reducierend. Diphenyläthylen addirt Chlor und Brom; die entstehenden Additionsproducte sind jedoch sehr zerfliesslich und spalten Substitutionsproducte des Kohlenwasserstoffs ab. — Neben Diphenyläthylen entsteht in sehr geringer Menge ein fester hochsiedender Kohlenwasserstoff ($C_{14}H_{12}$)¹⁶¹⁾, der aus Aether in kleinen glänzenden Blättchen krystallisirt und bei 190° schmilzt. Er ist sehr schwer löslich in Alkohol und Aether, und verbindet sich nicht mit Brom.

Derivate des Diphenyläthylens.

Diphenyldichloräthylen $C_{14}H_{10}Cl_2 = (C_6H_5)_2C=CCl_2$ entsteht beim Chloriren des Kohlenwasserstoffs und Destilliren des entstandenen Additionsproductes. Die gleiche Verbindung wird gebildet bei der trocknen Destillation oder beim Erhitzen von Diphenyltrichloräthan mit alkoholischer Kalilauge¹²³⁾. — Es krystallisirt aus Alkohol in grossen, flachen, monoklinen Prismen, die bei 80° schmelzen und unzersetzt destilliren. Leicht löslich in Aether, Schwefelkohlenstoff, Chloroform; weniger leicht in Alkohol und Benzol¹²⁴⁾.

Dichlordiphenyläthylen $C_{14}H_{10}Cl_2 = (C_6H_4Cl)_2C=CH_2$ entsteht bei der Destillation von Dichlordiphenyläthylchlorid¹⁶¹⁾. — Farbloses, bei 280° bis 285° siedendes Oel, welches durch Chromsäuremischung und Brom nicht leicht verändert wird.

Dichlordiphenyldichloräthylen $C_{14}H_8Cl_4 = (C_6H_4Cl)_2C=CCl_2$ ¹²⁶⁾, durch längeres Kochen von Dichlordiphenyltrichloräthan mit alkoholischem Kali erhalten, krystallisirt aus Alkohol in glänzenden Krystallen, welche bei 89° schmelzen.

Diphenylbromäthylen $C_{14}H_{11}Br = (C_6H_5)_2C=CHBr$ ¹⁶¹⁾ wird erhalten durch Versetzen einer sehr verdünnten Lösung von Brom in Schwefelkohlenstoff mit 1 Mol. Kohlenwasserstoff. Durch Umkrystallisiren des Reactionsproductes aus Aetheralkohol erhält man das Bromid in grossen Prismen, die bei 50° schmelzen und über 300° destilliren. Es ist schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in Aether, Schwefelkohlenstoff, Aceton; verbindet sich nicht mit Brom und ist sehr schwer oxydirbar.

Diphenyldibromäthylen $(C_6H_5)_2C=CHBr_2$ ¹²⁴⁾ entsteht aus Diphenyltribromäthan beim Kochen desselben mit alkoholischem Kali. — Es krystallisirt aus Aether-Alkohol in langen Nadeln, schmilzt bei 83° und siedet unter partieller Zersetzung oberhalb 300°. Leicht löslich in Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Aether; weniger leicht in Alkohol und Benzol. Es verbindet sich nicht mit Brom.

Dibromdiphenyldichloräthylen $C_{14}H_8Cl_2Br_2 = (C_6H_4Br)_2C=CCl_2$ ¹²⁵ entsteht beim Kochen von Dibromdiphenyltrichloräthan mit alkoholischem Kali. salen, welche bei 119° bis 120° schmelzen, in heissem Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff, Chloroform leicht löslich sind.

Symmetrisches Diphenyläthylen, Stilben, Toluylen, $C_6H_5.CH=H.C_6H_5$ a. Stilben.

Tetraphenyläthylen $C_{26}H_{20} = (C_6H_5)_2C=C(C_6H_5)_2$ entsteht beim Erhitzen von Benzophenonchlorid $(C_6H_5)_2CCl_2$ mit molekularem Silber, ferner neben Diphenylmethan, aus Benzol und Chloroform bei Einwirkung von Aluminiumchlorid ⁵⁷), sowie neben Diphenylmethan und Tetraphenyläthan, beim Erhitzen von Benzophenon mit Zinkstaub ¹²⁵). Der Kohlenwasserstoff krystallisirt aus Benzol in Krystallen des asymmetrischen Systems ¹²⁶). Beobachtete Flächen: $\infty P\infty$ (100), $OP(001)$, α' , $P(110)$, $P_1(\bar{1}\bar{1}1)$. Axenverhältniss: $a:b:c = 1,187:1:1,1000$. Axenwinkel: $\alpha = 88^\circ 33'$, $\beta = 110^\circ 11'$, $\gamma = 119^\circ 51'$. Die Krystalle sind dünn tafelförmig nach der Quersfläche. — Die Verbindung schmilzt bei 221° ¹²⁷) ¹²⁸) ¹²⁹) und ist schwer löslich in Alkohol und Aether, leicht in heissem Benzol. In Benzol gelöst, mit Alkohol und Natrium behandelt, liefert der Kohlenwasserstoff Tetraphenyläthan ¹³¹) ¹³⁵). Mit Chromsäure oxydirt geht er zunächst in α -Benzpinakolin, dann in Benzophenon über ¹²⁸). Mit concentrirter Schwefelsäure erhitzt, liefert er eine Tetrasulfonsäure, welche leicht lösliche, nicht krystallisirende Salze bildet, und beim Schmelzen mit Kali das Phenol, Tetraoxytetraphenyläthylen $C_4(C_6H_4OH)_4$ bildet.

Das Tetraphenoläthylen $(C_6H_4OH)_2C=C(C_6H_4OH)_2$ krystallisirt aus heisser Essigsäure in farblosen, sehr dünnen Blättchen, die beim Trocknen eine schwach violette Farbe annehmen, und erst über 300° schmelzen und sich zum Theil verflüchtigen. In seinen Lösungen in Eisessig, Alkohol und Aether wird es leicht oxydirt. Versetzt man seine essigsaure Lösung mit einer Lösung von Eisenchlorid in Eisessig, so färbt sich die Flüssigkeit dunkelblutroth, und es scheiden sich grün

metallisch glänzende Krystalle eines Chinons $[C_6H_4(OH)_2]_2.C_2 \begin{matrix} \swarrow C_6H_4O \\ \searrow C_6H_4O \end{matrix} + 1\frac{1}{2}H_2O$ (?)

ab, welche unlöslich sind in Wasser, Aether, Chloroform und Benzol, wenig löslich in Alkohol, leicht löslich in Alkalien mit intensiv blaugrüner Farbe; es wird durch Zinkstaub und Kalilauge wieder leicht reducirt ¹²⁸).

Propylenverbindungen des Phenyls.

Phenylpropylene $C_9H_{10} = C_6H_5.C_3H_5$. 1) Allylbenzol $C_6H_5.CH:CH.CH_3$ entsteht aus Zimmtalkohol bei Behandlung desselben mit Natriumamalgam ¹⁶⁵) oder mit Jodwasserstoffsäure ¹⁶⁶), sowie beim Einleiten von Bromdämpfen in auf 150° bis 160° erhitztes Normalpropylbenzol und Destilliren des gebildeten Bromids $C_6H_5.CH_2.CHBr.CH_3$ ⁹⁶). — Farblose, leicht bewegliche, stark lichtbrechende Flüssigkeit von angenehmem Geruch, die bei 185° siedet ⁹⁵) ¹⁶⁵) (Siedepunkt 174° bis 175° ¹⁶⁸). Spec. Gew. bei 15° = 0,918 ¹⁶⁸); bei 16° = 0,924 ⁹⁶). Der Kohlenwasserstoff verändert sich nicht bei 60stündigem Erhitzen auf 160° bis 200° ¹⁶⁸), dagegen geht er beim Kochen mit Natrium in eine polymere Verbindung über, die gegen 330° ohne Zersetzung siedet ¹⁸⁴).

Allylbenzoldibromid $C_9H_{10}Br_2 = C_6H_5.CHBr.CHBr.CH_3$ ¹⁶⁶) entsteht durch vorsichtiges Eintropfenlassen von Brom in Allylbenzol, so lange sich die Flüssigkeit noch entfärbt. Es findet dabei keine Bromwasserstoffentwicklung statt. Durch Umkrystallisiren des Reactionsproductes aus Alkohol erhält man das Bromid in glänzenden Nadeln oder Blättern, die bei 86,5° schmelzen und sublimirbar sind. leicht löslich in heissem, schwer in kaltem Alkohol.

2) Isoallylbenzol $C_9H_{10}.CH_2.CH:CH_2$ will Chojnacki ¹⁶⁹) durch Erhitzen in Benzol mit Jod- oder Bromallyl und Zinkstaub auf 100° erhalten haben *). — Flüssigkeit vom Siedepunkt 155°.

Butylenverbindungen des Phenyls.

Phenylbutylene $C_{10}H_{12} = C_6H_5.C_4H_7$. 1) Phenylbutylen, Phenylbutylen $C_6H_5.CH_2.CH=CH.CH_3$ ¹⁷¹) wurde zuerst erhalten von Aronheim ¹⁶⁰) durch rasches Eintragen von Natrium (10 g) in eine Lösung von Jodallyl (14 g) und Benzylchlorid (10,6 g) in dem dreifachen Volumen Aether. Nachdem die Reaction nachgelassen, erwärmt man das Gemisch 4 bis 5 Stunden lang auf

* Vergl. Fittig, Ann. Chem. 172, S. 133.

dem Wasserbade und fractionirt nach dem Abdunsten des Aethers den Rückstand. Der Kohlenwasserstoff entsteht ferner beim Erhitzen der Phenylhomoparaconsaure $C_{12}H_{12}O_2$ ¹⁷⁰ 171). Farbloses, leicht bewegliches, stark lichtbrechendes Oel von aromatischem Geruche. Spec. Gew. bei $15,5^\circ = 0,901$. Es siedet bei 176° b 178° ¹⁶⁰ und erstarrt nicht beim Abkühlen ¹⁷¹).

Phenylbutylendibromid $C_{10}H_{12}Br_2$ ¹⁶⁰ ist ein schweres Oel, fruchtäblich riechend. Beim Kochen mit alkoholischem Kali scheidet es Bromkalium ab. Ueber glühenden Aetzkalk geleitet, liefert es Naphtalin; bei der Oxydation in verdünnter Salpetersäure scheint Bromhydrozimmtsäure zu entstehen.

Phenylbutylennitrit $C_{10}H_{12}N_2O_2$ ¹⁷² entsteht beim Eintragen einer concentrirten Kaliumnitritlösung in eine Eisessiglösung von Phenylbutylen. Bei der Reduction entsteht daraus ein Amidoalkohol $C_{10}H_{12}(OH)(NH_2)$, dessen salzsaurer Salz mit Platinchlorid das Doppelsalz $C_{10}H_{12}(OH)(NH_2HCl)_2PtCl_4$ erzeugt.

2) Phenylnormalbutylen $C_6H_5CH=CH.CH_2.CH_3$ erhielt Radszewski ¹⁴¹ durch Einwirkenlassen von Brom auf siedendes Normalbutylbenzol (s. d.) und Destillation des entstandenen Substitutionsproductes. — Der Kohlenwasserstoff siedet bei 186° und verbindet sich mit Brom zu einem Dibromid $C_{10}H_{12}Br_2$, welches aus Alkohol in weissen, seidenglänzenden Nadeln krystallisirt, die bei 70° bis 71° schmelzen. Bei der Destillation mit Aetzkalk liefert dieses Dibromid wie sein flüssiges Isomeres (s. oben) Naphtalin ¹⁴¹). — Wahrscheinlich ist das von Perkin ¹⁷³ aus Phenylangelicasäure mit Bromwasserstoff und Sodalösung erhaltene Butenylbenzol identisch ¹⁷¹) mit Phenylnormalbutylen. Perkin giebt den Siedepunkt des Kohlenwasserstoffs zu 186° bis 187° , den Schmelzpunkt des Dibromids zu 67° an.

3) Phenylisobutylen, β -Butenylbenzol $C_6H_5.CH=C(OH)_2$ ¹⁷ wurde von Perkin ¹⁷⁴ durch Erhitzen auf 150° von Bittermandelöl (4 Thln.) mit Isobuttersäureanhydrid (6 Thln.) und isobuttersaurem Natron (3 Thln.) gewonnen. Fittig und Jayne ¹⁷⁶ erhielten es beim Erwärmen von Phenylxyisobuttersäure. — Es siedet bei 184° bis 186° , wird von Chromsäure zu Benzoesäure und Essigsäure oxydirt, und verbindet sich direct mit Brom.

Das Dibromid $C_{10}H_{12}Br_2$ ¹⁷⁴) ist flüssig, und liefert mit alkoholischem Kalium öliges

Bromphenylisobutylen $C_{10}H_{11}Br$, welches mit Brom das krystallisirt Bromid $C_{10}H_{11}Br_2$ liefert. Dieses Tribromid schmilzt bei $63,5^\circ$, ist leicht löslich in Aether und Ligroin, schwer löslich in Alkohol und Eisessig.

Diphenyl- β -butylen $C_{16}H_{16} = CH_2.CH=CH.CH(C_6H_5)_2$. Der Kohlenwasserstoff selbst ist nicht bekannt, wohl aber die Derivate:

Diphenyltrichlorquarten, Diphenyltrichlor- β -butylen $C_{16}H_{12}Cl_4 = OCl_2.CH=CH.OH(C_6H_5)_2$ wurde von Hepp ¹⁷⁶) erhalten durch Condensations von Trichlorcrotonaldehyd $CCl_3.CH:CH.CO$ und Benzol mittelst Schwefelsäure. Man giebt zu 4 Thln. Benzol und 5 Thln. des Aldehyds das dreifache Volumen eines Gemisches aus gleichen Theilen gewöhnlicher und rauchender Schwefelsäure. Man lässt einen Tag lang stehen, und fällt dann mit Wasser. Die Verbindung krystallisirt aus Aether-Alkohol in nadelförmigen Krystallen des monoklinen Systems. Flächen: ∞P , $\infty P\infty$, OP . Axenverhältnisse: $a:b = 1,0865:1$. Axenwinkel $120^\circ 8' 7''$. Der Körper schmilzt bei 80° und zerfällt bei höherer Temperatur unter Salzsäureentwicklung. 1 Thl. Substanz löst sich bei 25° in 2 Thln. Aether und in 48 Thln. absolutem Alkohol. Leicht löslich in heissem Alkohol, Aceton, Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Benzol.

Dinitrodiphenyltrichlorquarten $C_{16}H_{11}Cl_3(NO_2)_2$ ¹⁷⁶), durch Eintragen von Diphenyltrichlorquarten in rauchende Salpetersäure erhalten, krystallisirt in Alkohol in kleinen gelblichen Tafeln, die sich schwer in Schwefelkohlenstoff und Alkohol, leicht in Aether, Chloroform und Benzol lösen. Mit alkoholischem Schwefelammonium entsteht daraus eine nicht untersuchte Amidverbindung.

Diphenyltrichlorquartendisulfosäure $C_{16}H_{11}Cl_3(SO_3H)_2$ ¹⁷⁶) entsteht aus Diphenyltrichlorquarten beim Erwärmen mit rauchender Schwefelsäure. Das Bariumsalz $C_{16}H_{11}Cl_3S_2O_6Ba$ ist unkrystallinisch und wird durch Alkohol aus der wässrigen Lösung gefällt.

• Amylenverbindungen des Phenyls.

Phenylamylene $C_{11}H_{14} = C_6H_5.C_5H_9$. 1) Phenylnormalamyl $C_6H_5.CH=CH.CH_2.CH_2.CH_3$ ¹⁸⁰) wird erhalten durch Destillation von Monobromamylbenzol (s. d.). — Der Kohlenwasserstoff siedet bei 210° bis 215° und verbindet sich direct mit Brom zu:

Phenylamylendibromid $C_{11}H_{14}Br_2 = C_6H_5.CHBr.CHBr.C_3H_7$, welches sich aus alkoholischer Lösung ölig abscheidet und nach einiger Zeit zu Nadeln oder Blättchen erstarrt, die bei 53° bis 54° schmelzen.

2) Phenylisoamylen $C_8H_8.CH=CH.CH(CH_3)_2$ ¹⁵⁶ entsteht beim Behandeln von Isoamylbenzol mit Bromdämpfen bei 150° bis 155° . Das entstehende Monobromproduct wird destillirt, wobei es Bromwasserstoff abspaltet und in Phenylisoamylen übergeht. Durch wiederholtes Destilliren des Rohproductes, Waschen desselben mit Wasser, Trocknen mit Chlorcalcium und Fractioniren erhält man den Kohlenwasserstoff als farblose Flüssigkeit vom spec. Gew. 0,878 (bei 16°). Dieselbe siedet bei $200,5^{\circ}$ bis $201,5^{\circ}$ (bei 737 mm Druck) und liefert beim Verzetzen mit Bromwasser das

Phenylisoamylendibromid $C_{11}H_{14}Br_2 = C_6H_5.CHBr.CHBr.CH(CH_3)_2$, welches aus heissem Alkohol in weissen, seideglänzenden, bei 128° bis 129° schmelzenden Nadeln krystallisirt. Das Dibromid ist leicht löslich in Aether, Benzol und Toluol, schwieriger in Alkohol.

Hexylenverbindung.

Phenylhexylen $C_{13}H_{16} = C_6H_5.CH:CH.CH_2.CH(CH_3)_3$ ¹⁵⁸ entsteht beim Behandeln von Hexylbenzol mit Brom und Destilliren der entstandenen öligen Flüssigkeit. Der Kohlenwasserstoff verbindet sich mit Brom zu einem Dibromid $C_6H_5.CHBr.CHBr.CH_2.CH(CH_3)_3$, welches sich leicht in Alkohol löst und daraus in sternförmig gruppirten Nadeln, oder in Blättchen, die bei 79° bis 80° schmelzen, krystallisirt.

c) Mit Kohlenwasserstoffen der Acetylenreihe.

Acetylenverbindungen.

Phenylacetylen, Acetenylbenzol $C_8H_6 = C_6H_5.C\equiv CH$ entsteht beim Erhitzen von Styrolbromid mit gepulvertem Aetzkali und Alkohol auf 120° ¹⁷⁷, bei gleicher Behandlung des Acetophenonchlorids $C_6H_5.CCl_2.CH_3$ ¹⁷⁸, sowie beim Erhitzen von Phenylpropionsäure $C_6H_5.O: C.CO_2H$ mit Wasser auf 120° oder beim Glühen von phenylpropionsaurem Barium ¹⁷⁷. Am leichtesten erhält man den Kohlenwasserstoff durch Destillation von Acetophenonchlorid über schwach rothglühenden Natronkalk bei vermindertem Druck ¹⁷⁹. — Farblose Flüssigkeit, die bei 139° bis 140° siedet. Verbindet sich mit 4 At. Brom. Salpetersäure und concentrirte Schwefelsäure wirken verharzend. Wasserhaltige Schwefelsäure erzeugt Acetophenon damit ¹⁸⁷.

Phenylacetylenatrium C_8H_5Na ¹⁷⁷, durch Eintragen von Natrium in eine Lösung von Phenylacetylen in dem 10fachen Volumen Aether erhalten, ist ein weisses, an der Luft entzündliches Pulver. Mit Wasser zerfällt es zu Natron und Phenylacetylen. Mit Kohlensäure verbindet es sich zu Phenylpropionsäure.

Phenylacetylenkupfer $(C_8H_5)_2Cu$ ¹⁷⁷ entsteht beim Fällen einer alkoholischen Lösung von C_8H_6 mit ammoniakalischer Kupferchlorürlösung. — Hellgelber flockiger Niederschlag, der beim Erhitzen verpufft. Beim Schütteln mit alkoholischem Ammoniak oxydirt es sich zu Diacetenylphenyl $C_{16}H_{10}$.

Phenylacetylen Silber $2C_8H_5Ag + Ag_2O$ ¹⁷⁷. — Gallertartiger, weisser, in Wasser und Alkohol sehr schwer löslicher Niederschlag, der bei 100° verpufft. ⁽²⁾ ⁽¹⁾

Orthonitrophenylacetylen $C_8H_5NO_2 = C_6H_4(NO_2).C\equiv CH$ entsteht bei längerem Kochen von Orthonitrophenylpropionsäure mit Wasser ¹⁸⁰. — Es krystallisirt aus verdünntem Alkohol in Nadeln, die bei 81° bis 82° schmelzen. Riecht stechend. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Mit ammoniakalischer Silberlösung liefert es einen gelblichweissen, mit Kupferchlorürlösung einen voluminösen rothen Niederschlag, der beim Erhitzen verpufft. Mit Zinkstaub und Ammoniak entsteht eine flüchtige ölige Base, Amidophenylacetylen, die ebenfalls Silber- und Kupferoxydlösungen fällt und beim Eintragen in gekühlte verdünnte Schwefelsäure Amidoacetophenon bildet ¹⁸³. ⁽⁴⁾ ⁽¹⁾

Paranitrophenylacetylen $C_8H_5NO_2 = C_6H_4(NO_2).C\equiv CH$ ¹⁸³ entsteht quantitativ aus Paranitrophenylpropionsäure beim Kochen derselben mit Wasser. Es lässt sich bequem mittelst Wasserdampf destilliren. — Zollange, bei 152° schmelzende Nadeln, die sich im Lichte bräunlich färben und zimmtähnlich riechen. Ammoniakalische Kupfer- und Silberlösungen erzeugen damit ziegelrothe resp. weisse explosive Fällungen. Das Paranitrophenylacetylen ist leicht löslich in heissem Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol und Eisessig, schwer dagegen in

Ligroin Auch in heissem Wasser löst es sich in beträchtlicher Menge und kry-
stallisirt daraus in feinen weissen Nadeln.

Aethylphenylacetylen $C_{10}H_{10} = C_6H_5 \cdot C \equiv C \cdot C_2H_5$ ¹⁷⁹⁾ entsteht beim Er-
wärmen von Phenylacetylenatrium mit Aethyljodid auf 120° bis 140°. Es siedet
bei 201° bis 203° und besitzt bei 21° das spec. Gew. 0,923. Rauchende Brom-
wasserstoffsäure erzeugt damit bei 150° ein Bromid $C_{10}H_{11}Br$, aus welchem der
Alkohol $C_{10}H_{11}OH$ mittelst Eisessig und Silberacetat als eine angenehm riechende,
zwischen 224° bis 226° siedende Flüssigkeit vom spec. Gew. 0,985 bei 19° gewon-
nen werden kann ¹⁷⁹⁾. Das Acetat $C_{10}H_{11}OCOCH_3$ siedet zwischen 223° bis 230°.

Diacetylenphenyl $C_{16}H_{10} = C_6H_5 \cdot C \equiv C \cdot O \cdot C \equiv C \cdot C_6H_5$ entsteht beim Schüt-
teln von Phenylacetylenkopper mit alkoholischem Ammoniak an der Luft. — Kry-
stallisirt aus 50 proc. Alkohol in zolllangen, sehr spröden, stark lichtbrechenden
Nadeln vom Schmelzpunkt 97°. Concentrirte Schwefelsäure verkohlt, Salpetersäure
verharzt ihn; verbindet sich mit 8 At. Brom; giebt keine Metallverbindungen ¹⁷⁷⁾.

Crotonylenverbindung.

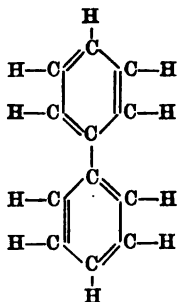
Phenylcrotonylen $C_{10}H_{10} = C_6H_5 \cdot C_4H_5$ ¹⁸⁰⁾ entsteht beim Erhitzen von
Phenyl-β-butylendibromid (s. oben) mit alkoholischem Kali auf 175° bis 180°. —
Der flüssige Kohlenwasserstoff siedet zwischen 175° bis 180° und fällt Silbernitrat-
lösung nicht.

IV. Verbindungen von Phenyl mit aromatischen Kohlen- wasserstoffen.

Diphenyl, Phenylbenzol $C_{12}H_{10}$, isomer mit Acenaphten, ist wie das
Benzol die Stammsubstanz zahlreicher Derivate. Der Kohlenwasserstoff wurde,
lange bevor man seine Formel kannte, von Chancel ¹⁾ als Nebenproduct bei der
Destillation von Calciumbenzoat, sowie beim Ueberleiten der Dämpfe von benzoë-
saurem Ammoniak über erhitzten Aetzbaryt ²⁾ erhalten. Fittig ³⁾ erhielt den
gleichen Körper synthetisch durch Einwirkung von Natrium auf Brombenzol, und
nannte ihn Anfangs Phenyl.

Diese Synthese des Diphenyls giebt Aufschluss über seine Constitution:
Zwei Moleküle Brombenzol reagieren so auf einander, dass die durch den Austritt
der beiden Bromatome freiwerdenden Valenzen sich gegenseitig binden und ein
Molekül Diphenyl gebildet wird, welches, bei Zugrundelegung der Kekulé'schen
Benzolformel, wie nebenstehend constituirt erscheint:

Diphenyl und die Derivate desselben entstehen überall da, wo durch irgend
welche Reaction Phenylgruppen in Freiheit gesetzt werden ^{4) 5)}. Dieser Entstehungs-
weise entspricht sein Vorkommen unter den Producten



der Destillation der Steinkohle. Büchner ⁶⁾ glaubt den
Kohlenwasserstoff aus Anthracenöl isolirt zu haben. [Nach
Reingruber ⁷⁾ wäre Büchner's Präparat Methylan-
thracen gewesen]. Neuerdings hat K. E. Schulze ⁸⁾
durch Fractionirung der zwischen 200° bis 300° sieden-
den Antheile des Steinkohlentheeröls Diphenyl erhalten.
Auch wurde dasselbe im Stuppfett ³⁷⁾ nachgewiesen.

Werden die Dämpfe von Benzol durch glühende Röhren
geleitet, so vereinigen sich je zwei Benzolmoleküle unter
Wasserstoffabgabe zu einem Molekül Diphenyl ^{9) 10) 11) 12) 13)}.
Bei niedrigerer Temperatur erfolgt diese Reaction, wenn
man durch ein oxydirendes Mittel (Bleioxyd) die frei-
werdenden Wasserstoffatome bindet ¹⁴⁾. So erhielt Lo-
renz ¹⁵⁾ aus Toluol Diphenyl, Merz und Weith ¹⁶⁾ erhiel-
ten dasselbe beim Ueberleiten von Benzoldampf über rothglühendes Spiessglanz-
erz. Werden Benzol und Zinntrichlorid gemeinsam durch ein glühendes Rohr destil-
lirt, so bilden sich reichliche Mengen Diphenyl ¹⁷⁾, nach der Gleichung $SnCl_4 +$
 $2 C_6H_6 = SnCl_2 + 2 HCl + C_{12}H_{10}$. Nach Watson Smith ¹⁸⁾ soll dies die beste

Diphenyl: ¹⁾ Chancel, Compt. rend. 28, p. 83; Ann. Chem. 72, S. 279; 80,
S. 287; JB. 1849, S. 326. — ²⁾ Laurent u. Chancel, J. pr. Chem. 46, S. 510;
JB. 1849, S. 327. — ³⁾ Ann. Chem. 121, S. 363. — ⁴⁾ Schultze, Chemie des Steinkoh-
lentheers, S. 768. — ⁵⁾ Gräbe, Ann. Chem. 174, S. 178. — ⁶⁾ Büchner, Ber. 1875,
S. 23. — ⁷⁾ Reingruber, Ann. Chem. 206, S. 380. — ⁸⁾ K. E. Schulze, Ber. 1884,
S. 203. — ⁹⁾ Berthelot, Ann. ch. phys. [4] 9, p. 453; [4] 12, p. 185; Compt. rend. 63,
p. 788; Ann. Chem. 142, S. 252. — ¹⁰⁾ Dübner, Ann. Chem. 172, S. 110. —

Darstellungsmethode für Diphenyl sein¹¹⁾. Wird Benzoldampf mit gasförmigem Arsentrichlorür gemengt durch eine zum Glühen erhitzte Röhre getrieben, so entsteht neben Monophenylarsenchlorür Diphenyl¹²⁾. Auch Monobromnaphthalin giebt mit Benzoldämpfen im glühenden Rohr Diphenyl, und ebenso entsteht der Kohlenwasserstoff bei gleicher Behandlung von Brombenzol und Naphthalin²⁰⁾. Kramers²¹⁾ erhielt Diphenyl neben Dichlordiphenyl und Diphenylbenzol beim Leiten von Chlorbenzol durch eine glühende Eisenröhre. Auch Azobenzol liefert beim Ueberhitzen neben Anthracen und Chrysen Diphenyl²²⁾.

Anschtz und Schultz²³⁾ erhielten den Kohlenwasserstoff beim Erhitzen von Benzoesäure mit Kalk²⁴⁾, Barth und Schreder²⁵⁾ beobachteten seine Entstehung beim Schmelzen von Benzoesäure mit Aetznatron; ferner entstand er auf gleiche Weise aus Phtalsäureanhydrid und aus Diphensäure²⁶⁾. Van't Hoff²⁶⁾ erhielt beim Schmelzen von benzoësaurem Salze mit Phenolkalium nach Pfankuch²⁶⁾ wenig Diphenyl. Wie zu erwarten stand, giebt auch Phenylbenzoesäure beim Schmelzen mit Kali Diphenyl²⁷⁾. Radziszewski und Sokolowski²⁷⁾ beobachteten das Auftreten von Diphenyl bei der Einwirkung von Schwefel auf benzoësaures Barium. Der Kohlenwasserstoff entsteht ferner bei langsamer Zersetzung von Benzokalium²⁸⁾; beim Ueberhitzen der Dämpfe von Quecksilberdiphenyl²⁹⁾; aus Zinndiäthylphenyl und Silbernitrat³⁰⁾, nach der Gleichung: $2\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{C}_6\text{H}_5 + 2\text{AgNO}_3 = 2\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NO}_3 + \text{Ag}_2 + \text{C}_{12}\text{H}_{10}$; beim Kochen der alkoholischen Lösung von schwefelsaurem Tetrazodiphenyl⁴³⁾, und beim Behandeln von Diazobenzol mit alkoholischer Kalilauge⁴⁴⁾; sowie in ganz geringen Mengen als Neben-

- 11) Schultz, *Ebend.* 174, S. 202; *Ber.* 1874, S. 52; 1876, S. 547. — 12) Hübner, *Ann. Chem.* 209, S. 339. — 13) Lüddens, *Ber.* 1875, S. 870. — 14) Behr u. van Dorp, *Ebend.* 1873, S. 754. — 15) Lorenz, *Ebend.* 1874, S. 1096. — 16) Merz u. Weith, *Ebend.* 1871, S. 394. — 17) Aronheim, *Ebend.* 1876, S. 1899. — 18) Watson Smith, *Ebend.* 1879, S. 722. — 19) Lacoste u. Michaëlis, *Ann. Chem.* 201, S. 195. — 20) Watson Smith, *Ber.* 1879, S. 1398, 2050. — 21) Kramers, *Ann. Chem.* 189, S. 138, 141. — 22) Claus, *Ber.* 1875, S. 37. — 23) Anschütz u. Schultz, *Ann. Chem.* 196, S. 48. — 24) Brönner, *Ebend.* 151, S. 50. — 25) Van't Hoff, *Ber.* 1873, S. 1107. — 26) Pfankuch, *J. pr. Chem. (N. F.)* 6, S. 97. — 27) Radziszewski, u. Sokolowski, *Ber.* 1874, S. 144. — 28) Abeljanz, *Ebend.* 1872, S. 1027. — 29) Dreher u. Otto, *Ebend.* 1869, S. 545. — 30) Ladenburg, *Ann. Chem.* 159, S. 253. — 31) Riese, *Ebend.* 164, S. 168. — 32) Schramm, *Ebend.* 218, S. 390. — 33) Gräbe, *Ber.* 1873, S. 64, 65. — 34) Fittig, *Ann. Chem.* 124, S. 275; 132, S. 202. — 35) Engelhardt u. Latschinoff, *Zeitschr. Chem.* 1871, S. 259 ff. — 36) Barth u. Schreder, *Ber.* 1879, S. 1255; *JB.* 1879, S. 674. — 37) G. Goldschmidt u. M. v. Schmidt, *Wien. Acad. Ber.* 2. Abthl., 83, S. 7; *JB.* 1881, S. 1259. — 38) R. Anschütz, *Ber.* 1878, S. 1213; *JB.* 1878, S. 631. — 39) A. Schmitz, *Ann. Chem.* 193, S. 120; *JB.* 1878, S. 814. — 40) J. Schreder, *Monatsh. Chem.* 1880, S. 431; *Wien. Acad. Ber.* 2. Abth. 81, S. 853; *JB.* 1880, S. 743. — 41) Barth u. Schreder, *Ber.* 1878, S. 1334, 1337; *JB.* 1878, S. 590. — 42) Liebermann, *Ann. Chem.* 169, S. 244; *JB.* 1873, S. 508. — 43) P. Griess, *Lond. R. Soc. Proc.* 13, p. 375; *JB.* 1864, S. 435; 1866, S. 462; *Ann. Chem.* 137, S. 39; *J. pr. Chem.* 101, S. 90. — 44) P. Griess, *Chem. Soc. J.* 5, [2] p. 36; *Ann. Chem.* 137, S. 79; *JB.* 1866, S. 448. — 45) Bodevig, *Zeitschr. Kryst.* 3, S. 411; *JB.* 1879, S. 376. — 46) Calderon, *Zeitschr. Kryst.* 4, S. 232; *JB.* 1880, S. 372. — 47) Schröder, *Ber.* 1881, S. 2516. — 48) V. Meyer, *Ebend.* 1877, S. 2073. — 49) Schmidt u. Schultz, *Ann. Chem.* 203, S. 123. — 50) G. Schultz, *Ebend.* 174, S. 205; *Ber.* 1873, S. 415. — 51) G. Schultz, Ueber Diphenyl und Diphenylbenzol, S. 2; *Inaug.-Diss.*, Königsberg 1874. — 52) Etting u. Steinhause, *Phil. Mag.* 177, p. 27; *Ann. Chem.* 53, S. 77; *J. pr. Chem.* 1845, 36, S. 262. — 53) List u. Limpricht, *Ann. Chem.* 90, S. 209. — 54) Fittig, *Ebend.* 126, S. 329. — 55) Hoffmeister, *Ebend.* 159, S. 203. — 56) Ruoff, *Ber.* 1876, S. 1491. — 57) Glaser, *J. pr. Chem.* 96, S. 439. — 58) Fittig, *Ann. Chem.* 132, S. 204 ff. — 59) Schmidt u. Schultz, *Ebend.* 207, S. 333. — 60) Schultz, Schmidt u. Strasser, *Ebend.* 207, S. 352. — 61) Schultz, *Ann. Chem.* 174, S. 221. — 62) Losanitsch, *Ber.* 1871, S. 405. — 63) Berthelot, *Bull. soc. chim.* [2] 9, p. 455; *JB.* 1867, S. 348; *Ann. Chem.* 147, S. 376. — 64) Berthelot, *Compt. rend.* 63, p. 834; *Ann. Chem.* 142, S. 262; *JB.* 1866, S. 544. — 65) Carstanjen, *Chem. Centr.* 1870, S. 505; *J. pr. Chem.* [2] 2, S. 80; *JB.* 1870, S. 559. — 66) Dreher u. Otto, *Ann. Chem.* 154, S. 93; *JB.* 1870, S. 559. — 67) Barbier, *Ann. ch. phys.* [5] 7, p. 532; *JB.* 1876, S. 422. — 68) G. Goldschmiedt, *Wien. Acad. Ber.* 2. Abthl. 84, S. 305; *JB.* 1881, S. 361. — 69) N. Wolf, *Ber.* 1881, S. 2031; *JB.* 1881, S. 364. — 70) Berthelot, *Ann. ch. phys.* [4] 12, p. 179. — 71) Baeyer, *Ber.* 1873, S. 223. — 72) Schultz, *Chemie des Steinkohlentheers.* 1. Aufl., S. 769 ff.

product der Einwirkung von Natrium auf krystallinisches Dibrombenzol⁵¹⁾, bei der Darstellung des Isoamylbenzols⁵²⁾ und der Gewinnung des Phenyläthers durch Destillation von Kupferbenzoat⁵³⁾⁵⁶⁾. Nach Gräbe⁵⁸⁾ entsteht aus Phenanthrenchinon beim Glühen desselben mit Natronkalk fast quantitativ Diphenyl, während Anthrachinon⁵⁹⁾ nur wenig liefert. Beim Erhitzen mit Zinkstaub liefern sowohl das Malin'sche Oxychinon $C_6H_4O_8$ (s. Bd. II, S. 572), nach Schreder $C_{24}H_{18}O_{11}$ ⁴⁰⁾, als auch die Diphenole⁴¹⁾ und Hexaoxydiphenyl⁴²⁾ Diphenyl.

Grössere Quantitäten des Kohlenwasserstoffs sind bisher nur nach den Methoden von Berthelot⁹⁾¹¹⁾ und Fittig³⁴⁾ gewonnen worden.

Bei der Darstellung des Diphenyls nach Berthelot bedient sich Hübner¹²⁾ eines Kohlensäurestromes, der während der ganzen Operation den Apparat erfüllt. Eine dickwandige eiserne Gasleitungsröhre wird mit Bimsteinstücken gefüllt und auf einem guten Verbrennungsafen, in der Mitte etwa, 4 dcm lang hellrothglühend gemacht. Das eine Ende der eisernen Röhre ist mit einem Kolben fest verbunden, in welchem Benzol in schwachem Sieden erhalten wird, nachdem man schon vor dem Erhitzen der Röhre und des Benzols einen langsamen Strom von Kohlensäure durch den ganzen Apparat und das Benzol hat hindurchstreichen lassen. Das andere Ende der Eisenröhre wird mit einer gut gekühlten Vorlage verbunden. Sobald alles Benzol durch die glühende Röhre hindurchgetrieben worden ist, wird der Inhalt oder Vorlage in das Destillationsgefäss zurückgegeben und die Operation wiederholt. Das Destillat wird auf dem Wasserbade von unverändertem Benzol befreit, aus dem Rückstande das Diphenyl mit Wasserdämpfen abgetrieben und aus Alkohol umkrystallisirt.

Engelhardt und Latschinoff³⁶⁾ haben die Fittig'sche Gewinnungsmethode³⁴⁾ verbessert. Sie bereiten zunächst Brombenzol, indem in eine Retorte zu 780 g Benzol und 25 g Jod 1256 g Brom auf einmal gegeben werden. Die Reaction verläuft sehr ruhig, und nur gegen das Ende erwärmt man kurze Zeit auf dem Wasserbade. Hierauf wird mit Natronlauge gewaschen, über Chlorcalcium entwässert und destillirt. Was unter 159° übergeht wird ohne Weiteres mit Kalilauge gewaschen, entwässert und einige Zeit mit trockner Kohlensäure behandelt, um die letzten Spuren Wasser und Bromwasserstoff zu entfernen. Dann giesst man die Flüssigkeit (ein Gemenge von Brombenzol und Benzol) in eine Retorte, fügt 170 g fein geschnittenes Natrium hinzu und bewirkt den Eintritt der Reaction durch gelindes Erwärmen (falls dieselbe nicht von selbst eintritt). Ist die Reaction einmal im Gange, so muss sorgfältig gekühlt werden. Zuletzt destillirt man alles Flüchtige ab, und erhält daraus durch Fractionirung Diphenyl. — Schultz¹¹⁾, der die beiden Methoden der Diphenylgewinnung verglichen hat, giebt dem Berthelot'schen Verfahren den Vorzug. Er (Schultz) lässt Benzol langsam (alle 3 Sekunden ein Tropfen) aus einem Scheidetrichter in einen erhitzten Flintenlauf tropfen, welcher in einem abwärts gerichteten Hofmann'schen Verbrennungsafen in lebhafter Rothgluth gehalten wird; und verfährt im Uebrigen so wie bei der Hübner-Berthelot'schen Methode angegeben wurde.

Aus Alkohol krystallisirt Diphenyl in grossen, vollständig farblosen und durchsichtigen spröden Blättern, die prächtig seidenglänzend sind⁵⁾. Es sind farblose monosymmetrische Krystalle⁴⁵⁾, deren ebener Winkel etwa 90°30' beträgt und deren Symmetrieebene den spitzen Winkel des Prismas halbt. Von Calderon⁴⁶⁾ wurde ein Zwilling, nach dem Hemidoma verwachsen, gemessen: für (110):(001) wurden 87° appr., für den Zwillingwinkel (001):(001) 37°5' gefunden, für den ebenen Winkel der Basis 69°. Wenn die Zwillingsebene als (101) angenommen wird, dann ist $a:b:c = 1,45:1:1,37$ und $\beta = 84,6^\circ$. Der Kohlenwasserstoff besitzt einen schwachen, aber angenehmen Geruch nach Rosen²⁴⁾. Das specif. Gewicht der festen Verbindung wurde gefunden: 1,185⁴⁷⁾. — Die Dampflichte fand Victor Meyer⁴⁸⁾ = 5,24 (berechnet 5,32); Schmidt und Schultz⁴⁹⁾ bestimmten dieselbe zu 5,38. — Der Schmelzpunkt des Diphenyls liegt nach Fittig³⁾ bei 70,5°. Sein Siedepunkt wurde mit einem Geissler'schen Thermometer (Quecksilber ganz im Dampf) bei 762 mm Bar., bei 254° gefunden⁵⁰⁾. Diphenyl ist sublimirbar und mit Wasserdämpfen flüchtig. In Wasser, selbst in siedendem, löst sich der Kohlenwasserstoff nicht; in heissem Weingeist und Aether ist er leicht löslich, weniger in kaltem⁵⁾. Diphenyl löst sich ferner mit Leichtigkeit in Eisessig, Schwefelkohlenstoff, Bromäthyl, Benzol und dessen flüssigen Homologen⁵¹⁾.

Wird Chlor in eine mit Antimonpentachlorid versetzte Lösung von Diphenyl eingeleitet²¹⁾, so entsteht hauptsächlich Para-Chlordiphenyl; ausserdem etwas von der entsprechenden Orthoverbindung. Bei anhaltendem Chloriren von Diphenyl, in Gegenwart von Jod, wird Perchlordiphenyl⁵⁶⁾ erhalten.

Brom wirkt auf Diphenyl direct unter Bromwasserstoffentwicklung ein und

bildet Dibromdiphenyl. Bringt man jedoch den Kohlenwasserstoff, in Eisessig gelöst, mit der berechneten Menge Brom zusammen und mässigt durch Abkühlung die eintretende Reaction, so gelingt es ein Monobromdiphenyl, und zwar das Paraderivat, darzustellen^{50) 57)}.

Freies Jod wirkt auf Diphenyl nicht ein. Ein Dijoddiphenyl ist erhalten worden durch Behandlung des salpetersauren Tetrazodiphenyls mit Jodwasserstoffsäure⁵⁸⁾.

Salpetersäure liefert je nach der Concentration und Art der Einwirkung Mono-, Di- und Tetrasubstitutionsproducte. Lässt man rauchende Salpetersäure, mit Eisessig verdünnt, auf eine Lösung von Diphenyl in Eisessig reagiren, so bilden sich Ortho- und Para-Nitrodiphenyle^{13) 60)}. Wird dagegen Diphenyl mit der berechneten Menge Salpeter-Schwefelsäure gekocht, so entstehen zwei isomere Dinitrodiphenyle^{34) 61)}; ein Ueberschuss des Reagens liefert Tetranitrodiphenyl⁶²⁾.

Concentrirte Schwefelsäure giebt beim Erwärmen mit Diphenyl eine Mono- und eine Disulfonsäure^{36) 38)}.

Diphenyl verhält sich Natriumamalgam und schwefliger Säure gegenüber indifferent³⁴⁾. Mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor erhitzt, sollen nach Berthelot⁶³⁾ aus Diphenyl dieselben Producte wie aus Benzol entstehen: Hexylwasserstoff, Propylwasserstoff, Benzol und Kohle. Nach Schultz¹¹⁾ bleibt jedoch der Kohlenwasserstoff bei dieser Behandlung, selbst wenn man einen halben Tag lang auf 280° erhitzt, unverändert. — Wird Diphenyl in einem mit Wasserstoff gefüllten und zugeschmolzenen Rohre rothglühend gemacht, so zerfällt es zu Benzol; daneben entsteht Chrysen⁶⁴⁾.

Durch die gewöhnlichen Oxydationsmittel: Salpetersäure, Kaliumdichromat und Schwefelsäure wird Diphenyl nicht oxydirt. Behandelt man dagegen den in Eisessig gelösten Kohlenwasserstoff mit Chromoxychlorür⁶⁵⁾ oder Chromsäure⁶⁰⁾, so entsteht daraus Benzoësäure. Ebenso verhalten sich die Substitutionsproducte des Diphenyls: Bei der Oxydation mittelst Chromsäure in eisessigsaurer Lösung wird einer der beiden Benzolkkerne zu Kohlensäure verbrannt, und es entsteht eine substituirte Benzoësäure. Man bedient sich dieser Reaction zur Ermittlung der Stellung der substituierenden Atome oder Atomgruppen im Diphenylmolekül (s. Derivate).

Nach Dreher und Otto⁶⁶⁾ destillirt Diphenyl unzersetzt durch eine 3 Fuss lange, mit Bimsteinstücken gefüllte, rothglühende Röhre. — Wird Diphenyl, mit Aethylen gemengt, durch ein rothglühendes Rohr geleitet⁶⁷⁾, so werden (neben unverändertem Diphenyl) Benzol, Styrol, Anthracen, Phenanthren erhalten. — Löst man Diphenyl bei Wasserbadtemperatur in Benzylchlorid und fügt Zinkstaub hinzu, so entstehen zwei isomere Benzylidiphenyle⁶⁸⁾ $C_{19}H_{16}$, die sich durch fractionirte Krystallisation trennen lassen.

1) Parabenzylidiphenyl $C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{OH}_2 \cdot C_6H_5 \\ \text{C}_6H_5 \end{smallmatrix} (4)$ krystallisirt aus heissem Eisessig in langen blätterigen Nadeln, die bei 85° schmelzen und (bei 650 mm Druck) bei 285° bis 286° sieden. Wird der Kohlenwasserstoff, in Eisessig gelöst, mit Chromsäure oxydirt, so entsteht daraus

Paraphenylbenzophenon $C_{19}H_{14}O = C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{CO} \cdot C_6H_5 \\ \text{C}_6H_5 \end{smallmatrix} (1)$, welches aus Alkohol in weissen, atlasglänzenden Schuppen krystallisirt und bei 104° (106°) schmilzt. Dieses Keton liefert bei der Oxydation Parabenzoylbenzoësäure.

2) Neben der oben angeführten Paranitroverbindung bildet sich stets das isomere Isobenzylidiphenyl⁶⁹⁾, welches sich aus heissen Lösungen zunächst ölig abscheidet und erst nach längerer Zeit erstarrt. Durch Umkrystallisiren aus Weingeist erhält man den Körper in nadelförmigen monosymmetrischen Krystallen. Dieser Kohlenwasserstoff schmilzt bei 54° und siedet (unter 650 mm Druck) bei 283° bis 287°. Bei der Oxydation wird er total verbrannt.

Lässt man auf Diphenyl nach N. Wolf⁶⁹⁾ Benzoylchlorid und Aluminiumchlorid einwirken, und behandelt das Reactionsproduct mit Wasser und Natronlauge, so lassen sich, durch Krystallisation aus Alkohol, daraus zwei Benzoylverbindungen isoliren: 1) Benzoyldiphenyl $C_{12}H_9 \cdot \text{CO} \cdot C_6H_5$, identisch mit dem von Guido Goldschmiedt⁶⁹⁾ durch Oxydation von Benzylidiphenyl erhaltenen Phenylbenzophenon (s. oben). Krystalle, die bei 106° schmelzen. Sehr leicht löslich in heissem Alkohol, Aether und Benzol. 2) Dibenzoyldiphenyl $C_{12}H_8 (CO \cdot C_6H_5)_2$, farblose Krystalle, welche bei 218° schmelzen, sich schwer in kaltem Alkohol und Benzol lösen. Lösen sich in concentrirter Schwefelsäure mit rother Farbe. Wird die Verbindung mit Jodwasserstoffsäure und rothem Phosphor auf 160° bis 180° erhitzt, so entsteht daraus fast quantitativ Dibenzylidiphenyl

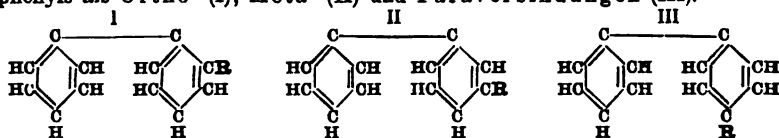
$C_{12}H_{10}(CH_3.C_6H_5)_2$, ein bei 113° schmelzender Kohlenwasserstoff, der aus Alkohol in weissen glänzenden Blättchen krystallisirt.

Zum Nachweis des Diphenyls kann man sich der bei 164° schmelzenden Dibromverbindung bedienen, welche mit Leichtigkeit erhalten wird durch Zusammenreiben von Diphenyl mit überschüssigem Brom unter Wasser; Waschen des Productes mit Natronlauge und Umkrystallisiren aus siedendem Benzol⁶⁸).

Nach Berthelot⁶⁴) geht Diphenyl in der Wärme mit Kalium eine Doppelverbindung ein.

Mit Pikrinsäure verbindet sich Diphenyl (im Gegensatz zu Naphtalin) nicht; dagegen giebt es mit Dinitroanthrachinon citronengelbe Krystallschuppen⁷⁰). Baeyer⁷¹) erhielt bei der Einwirkung von Formaldehyd auf Diphenyl einen aus Chloroform krystallisirenden Kohlenwasserstoff, der nicht näher beschrieben worden ist.

Aus der am Anfang dieses Capitels gegebenen Constitutionsformel erhellt, dass durch Ersatz eines Wasserstoffatoms im Diphenylmolekül drei isomere Monosubstitutionsproducte entstehen können, je nachdem das neu eintretende Atom (oder der Atomcomplex) sich einem Kohlenstoffatom anlagert, das entweder der Bindestelle der beiden Benzolkerne benachbart, oder von derselben durch ein resp. zwei weitere Kohlenstoffatome getrennt ist. Nach Analogie mit den entsprechenden Disubstitutionsproducten des Benzols bezeichnet man diese Monoderivate des Diphenyls als Ortho- (I), Meta- (II) und Paraverbindungen (III).



Experimentell lässt sich die Stellung des substituierenden Atoms (oder der Atomgruppe) ermitteln durch Oxydation des betreffenden Derivats (s. oben). Man erhält dadurch eine substituierte Benzoesäure, in welcher der Substituent zur Carboxylgruppe dieselbe Stellung einnimmt, welche er im Diphenylmolekül zur Bindestelle der beiden Benzolkerne innehatte. So liefert z. B. Orthochlordiphenyl Orthochlorbenzoesäure, während aus Parachlordiphenyl durch Oxydation Parachlorbenzoesäure entsteht.

Durch gemässigte Einwirkung von Chlor, Brom, Jod, Salpetersäure und Schwefelsäure auf Diphenyl entstehen, wie beim Toluol, Monoderivate, welche vorzugsweise der Parareihe oder der Para- und Orthoreihe angehören. Unter gewöhnlichen Umständen werden jedoch Disubstitutionsproducte gebildet, die unter Zugrundelegung der oben angenommenen Constitutionsformel des Diphenyls in zahlreichen isomeren Modificationen erscheinen. Bei directer Einwirkung der Reagentien entstehen hauptsächlich Dipara- oder Orthoparaverbindungen. Stets befinden sich die eingetretenen Atome oder Atomgruppen in verschiedenen Benzolresten⁷²).

Additionsproducte des Diphenyls.

Durch Aufhebung der doppelten Bindungen und Sättigung der freiwerdenden Valenzen durch hinzutretende Atome sollte Diphenyl im Stande sein, wie Benzol und Naphtalin, Additionsproducte zu bilden. Doch sind solche zur Stunde mit Sicherheit noch nicht bekannt. Gräbe und Glaser^{1a}) erhielten durch Erhitzen von Carbazolin $C_{12}H_{15}N$ mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor auf 300° bis 360° einen Kohlenwasserstoff $C_{12}H_{20}$, der vielleicht Dekahydrodiphenyl ist. J. Meunier²), sowie R. Schüpphaus³) erhielten als Nebenproduct bei der Perchlorirung von Benzol eine Verbindung, welche möglicherweise ein Diphenyl-dodekachlorid $C_{12}H_{10}Cl_{12}$ ist; jedoch noch nicht genügend untersucht wurde. Man trennt den Körper vom Hauptproduct (Hexachlorbenzol), indem man 4 Thle. des letzteren mit 3 Thln. Cyankalium verreibt, in der sieben- bis achtfachen Menge Alkohol löst und unter Rückfluss auf dem Wasserbade während 24 bis 30 Stunden erhitzt. Das gebildete Trichlorbenzol wird mit Wasserdämpfen abgetrieben und aus dem Rückstande durch Umkrystallisiren aus Alkohol der neue Körper gewonnen³). Derselbe schmilzt gegen 300° , unter Bildung eines gechlorten Benzols, wobei Salzsäure entwickelt wird. Die Verbindung ist leicht löslich in Benzol, weniger in Alkohol, und krystallisirt regulär. Beobachtete Flächen: Würfel, Octaëder, Tetraëder und Pyramidentetraëder.

Derivate des Diphenyls: ¹) s. Schultz, Ann. Chem. 207, S. 363. — ^{1a}) Gräbe u.

Substitutionsproducte des Diphenyls¹⁾.

Die zahlreichen Substitutionsproducte des Diphenyls werden in nachstehender Reihenfolge abgehandelt werden:

- 1) Halogenderivate (Chlor-, Brom- und Jodderivate).
- 2) Nitroderivate. Halogennitroverbindungen.
- 3) Amidoderivate. Halogenamidverbindungen. Nitroamidverbindungen.
- 4) Azoderivate. Azoxy-, Hydrazo-, Tetrazo-, Hydrazinverbindungen.
- 5) Sulfoderivate. Sulphhydrate, Sulfide, Sulfone, Sulfinsäure, Sulfonsäuren.
- 6) Carbonsäuren. Monocarbonsäuren, Oxycarbonsäuren, Dicarbonsäuren, Ketone, Ketonensäuren.

Diphenylimid a. Carbazol.

Oxyderivate. Oxydiphenyl, Diphenole, Diphenylenoxyd s. Art. Phenol; Trioxydiphenyle sind vielleicht die von Hodgkinson und Mathews^{3a)} aus Fluorensulfosäuren durch Kali erhaltenen isomeren, bei 180° und 205° schmelzenden Phenole $C_{12}H_{10}O_3$; Tetraoxydiphenyle sind Dibrenzcatechin, α - und β -Diresorcin, vielleicht auch das Sappanin s. d. Art.; α -Hexaoxydiphenyl s. unter Cedriret (Bd. II, S. 458); β - und γ -Hexaoxydiphenyl erhielten Barth und Goldschmidt^{3b)} beim Schmelzen der Ellagsäure mit Kali- resp. Natronhydrat; das letztere entsteht auch bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf Ellagsäure^{3c)}.

Ein Aether des Hexaoxydiphenyls ist wahrscheinlich das von Malin aus der Rufigallussäure erhaltene Oxychinon (s. Bd. II, S. 572). Es hat nach Schreder^{3d)} die Zusammensetzung $C_{24}H_{18}O_{11} = C_{12}H_4(OH)_6 \cdot O \cdot C_{12}H_4(OH)_6$.

1. Halogenderivate.

Chlorderivate.

Ortho-Chlordiphenyl $C_{12}H_9Cl$ wurde erhalten von Kramers⁴⁾ durch Einleiten von Chlor in Diphenyl, welches auf dem Wasserbade geschmolzen und mit Antimonpentachlorid versetzt worden war. Es wurde so lange Chlor eingeleitet, bis die Gewichtszunahme der Aufnahme von einem Atom Chlor entsprach. Das halbsteife Product wurde gewaschen und fractionirt, wobei vier Fractionen isolirt wurden: Diphenyl, Siedepunkt 254°, o-Chlordiphenyl, Siedepunkt 268°, p-Chlordiphenyl, Siedepunkt 282° und p-Dichlordiphenyl, Siedepunkt 315°. Die Fraction 264° bis 268° erstarrte zu farblosen Krystallen.

- Glaser, *Ebend.* 163, S. 356. — ³⁾ J. Meunier, *Compt. rend.* 98, p. 436. — ^{3a)} R. Schüpphaus, *Ber.* 1884, S. 2256. — ^{3b)} *Ebend.* 1883, S. 1103). — ^{3c)} *Ebend.* 1879, S. 1244. — ^{3d)} Coblenz. *Monatsh. Chem.* 1, S. 672. — ⁴⁾ *Monatsh. Chem.* 1, S. 432. — ⁵⁾ Kramers, *Ann. Chem.* 169, S. 143. — ⁶⁾ Pfankuch, *J. pr. Chem.* [2] 6, S. 106. — ⁷⁾ Schultz, *Ann. Chem.* 174, S. 209. — ⁸⁾ Griess, *JB.* 1866, S. 463. — ⁹⁾ Schmidt u. Schultz, *Ann. Chem.* 207, S. 341. — ¹⁰⁾ Döbner, *Ber.* 1876, S. 130. — ¹¹⁾ Ruoff, *Ebend.* 1876, S. 1491. — ¹²⁾ Merz u. Weith, *Ebend.* 1879, S. 677. — ¹³⁾ Schmidt, Schultz u. Strasser, *Ann. Chem.* 207, S. 353. — ¹⁴⁾ Schultz, *Ebend.* 174, S. 207. — ¹⁵⁾ Fittig, *Ebend.* 132, S. 204. — ¹⁶⁾ P. Griess, *Chem. Soc. J.* [2] 5, p. 91 ff.; *Lond. R. Soc. Proc.* 13, p. 382 ff.; *J. pr. Chem.* 101, S. 94; *JB.* 1864, S. 435; 1866, S. 463. — ¹⁷⁾ Schultz, *Ann. Chem.* 174, S. 216. — ¹⁸⁾ Shadwell, *Ebend.* 203, S. 123; *Zeitschr. Kryst.* 5, S. 302. — ¹⁹⁾ Schmidt u. Schultz, *Ebend.* 207, S. 333. — ²⁰⁾ Lüddens, *Ber.* 1875, S. 870. — ²¹⁾ Hübner, *Ann. Chem.* 209, S. 341. — ²²⁾ G. Schultz u. H. Strasser, *Ber.* 1881, S. 612. — ²³⁾ G. Schultz, *Ann. Chem.* 174, S. 212. — ²⁴⁾ G. Schultz, *Ebend.* 174, S. 210. — ²⁵⁾ Fock, *Ebend.* 207, S. 350. — ²⁶⁾ Fittig, *Ebend.* 124, S. 285. — ²⁷⁾ Schultz, *Ebend.* 174, S. 225. — ²⁸⁾ Fittig, *Ebend.* 124, S. 276 ff. — ²⁹⁾ Schultz, *Ebend.* 174, S. 221. — ³⁰⁾ Losanitsch, *Ber.* 1871, S. 405. — ³¹⁾ Schultz, *Ann. Chem.* 174, S. 218. — ³²⁾ Fittig, *Ebend.* 132, S. 206. — ³³⁾ Hübner, *Ebend.* 209, S. 351. — ³⁴⁾ Lüddens, *Ber.* 1875, S. 872. — ³⁵⁾ A. W. Hofmann, *Compt. rend.* 55, p. 781; *JB.* 1862, S. 344. — ³⁶⁾ Osten, *Ber.* 1874, S. 171 ff. — ³⁷⁾ A. W. Hofmann, *Lond. R. Soc. Proc.* 12, p. 389; *JB.* 1862, S. 346. — ³⁸⁾ Zimmermann, *Ber.* 1880, S. 1967 ff. — ³⁹⁾ Zimmermann, *Ebend.* 1880, S. 1965. — ⁴⁰⁾ Zimmermann, *Ebend.* 1880, S. 1963 ff. — ⁴¹⁾ Schultz, *Ebend.* 1876, S. 548. — ⁴²⁾ Schmidt u. Schultz, *Ann. Chem.* 207, S. 330 ff. — ⁴³⁾ Schultz u. Strasser, *Ber.* 1881, S. 612 ff. — ⁴⁴⁾ Schmidt, Schultz u. Strasser, *Ann. Chem.* 207, S. 348 ff. — ⁴⁵⁾ Schmidt, Schultz u. Strasser, *Ebend.* 207, S. 356 ff. — ⁴⁶⁾ Zinin, *N. Petersb. Acad. Bull.* 4, Nr. 18, 19; *J. pr. Chem.* 36, S. 93 ff. — ⁴⁷⁾ A. W. Hofmann, *Lond. R. Soc. Proc.* 12, p. 576; *Compt. rend.* 56, p. 1110; *JB.* 1863, S. 424. — ⁴⁸⁾ Hübner,

Monokline Doppelpyramiden, Grundform: $\pm P$; ferner die Flächen ∞P , $\infty P\infty$, OP . Schmelzpunkt 34° ; Siedepunkt 267° bis 268° . Zerfällt in Benzol unter starker Temperaturniedrigung. Leicht löslich in Ligroin. Giebt bei der Oxydation mit Chromsäure und Eisessig Orthochlorbenzoesäure. Löst sich in rauchender Schwefelsäure unter Bildung von Sulfonsäuren. Kann mit alkoholischem Kali über Bleioxyd oder Zinkoxyd gekocht werden, ohne sich zu verändern.

Meta-Chlordiphenyl $C_{12}H_9Cl$. Pfankuch⁵⁾ erhielt beim Erhitzen von m-chlorbenzoesäurem Calcium mit Phenolkalium eine Verbindung $C_{12}H_9Cl$, die bei 89° schmilzt. Ihre Constitution ist, da eine Oxydation nicht vorgenommen wurde, mit Sicherheit nicht festgestellt.

- Ann. Chem. 209, S. 344 ff. — ⁴⁸⁾ Zinin, Ebend. 85, S. 328. — ⁴⁹⁾ Zinin, N. Petersb. Acad. Bull. 8, p. 173; Ann. Chem. 137, S. 376. — ⁵⁰⁾ Werigo, Ann. Chem. 165, S. 202. — ⁵¹⁾ Sendziuk, Zeitschr. Chem. 1870, S. 267. — ⁵²⁾ Alexejeff, Ebend. 1867, S. 497. — ⁵³⁾ Wald, Ber. 1877, S. 139. — ⁵⁴⁾ Brunnemann, Ann. Chem. 202, S. 347. — ⁵⁵⁾ Schultz, Ebend. 196, S. 29. — ⁵⁶⁾ Schultz, Ebend. 174, S. 222, 227. — ⁵⁷⁾ Schultz, Ebend. 207, S. 330. — ⁵⁸⁾ Claus, u. Risler, Ber. 1881, S. 83 ff. — ⁵⁹⁾ Paul Julius, Monatsh. Chem. 5, S. 193; Ber. 1884, Ref. S. 287. — ⁶⁰⁾ Wójcik, Ber. 1883, S. 2874. — ⁶¹⁾ Noble, Ann. Chem. 98, S. 255. — ⁶²⁾ Roser, Ber. 1884, S. 1817 ff. — ⁶³⁾ Ostermayer u. Henrichsen, Ebend. 1884, S. 2444 ff. — ⁶⁴⁾ Otto W. Fischer, Monatsh. Chem. 2, S. 417; Ber. 1884, Ref. S. 491. — ⁶⁵⁾ Wittenstein, Ber. 1870, S. 723. — ⁶⁶⁾ Hugo Schiff, Ber. 1878, S. 830 ff. — ⁶⁷⁾ P. W. Hofmann, Ann. Chem. 115, S. 365 ff. — ⁶⁸⁾ Willgerodt, Ber. 1876, S. 981. — ⁶⁹⁾ Strakosch, Ebend. 1872, S. 236 ff. — ⁷⁰⁾ Borodin, Zeitschr. Chem. 1860, S. 642; JB. 1860, S. 356. — ⁷¹⁾ Hugo Schiff, Ann. Chem. 201, S. 361 ff. — ⁷²⁾ Strasser u. Schultz, Ebend. 210, S. 194, 195. — ⁷³⁾ Werigo, Ebend. 135, S. 176. — ⁷⁴⁾ Merz u. Weith, Zeitschr. Chem. 1869, S. 243. — ⁷⁵⁾ Glaser, Ebend. 1866, S. 310. — ⁷⁶⁾ Laubenheimer, Ber. 1875, S. 1825 ff. — ⁷⁷⁾ S. Gabriel, Ebend. 1876, S. 1407. — ⁷⁸⁾ J. Zimmermann, Ebend. 1880, S. 1960 ff. — ⁷⁹⁾ Wald, Ebend. 1877, S. 140. — ⁸⁰⁾ E. Fischer, Ebend. 1876, S. 891. — ⁸¹⁾ Gabriel u. Deutsch, Ebend. 1880, S. 386 ff. — ⁸²⁾ Gabriel u. Dambergis, Ebend. 1880, S. 1409 ff. — ⁸³⁾ Latschinow, J. russ. chem. Ges. 5, S. 50. — ⁸⁴⁾ Engelhardt u. Latschinow, Zeitschr. Chem. 1871, S. 260. — ⁸⁵⁾ Fittig, Ann. Chem. 132, S. 209 ff. — ⁸⁶⁾ Schultz, Ebend. 207, S. 313. — ⁸⁷⁾ A. Spiegel, Ber. 1885, S. 1481. — ⁸⁸⁾ P. Griess, Ebend. 1881, S. 300 ff. — ⁸⁹⁾ P. Griess, Ebend. 1885, Ref. S. 88; (Engl. Pat. 1074 v. 9. Januar 1884). — ⁹⁰⁾ Bayer u. Co., Ber. 1884, Ref. S. 366; (D. P. 25954 v. 5. December 1883). — ⁹¹⁾ Stenhouse, Ann. Chem. 156, S. 332. — ⁹²⁾ Gräbe, Ebend. 174, S. 185. — ⁹³⁾ Gräbe, Ebend. 179, S. 181. — ⁹⁴⁾ Stenhouse, Ebend. 149, S. 252. — ⁹⁵⁾ Friedel u. Crafts, Bull. soc. chim. 31, p. 464. — ⁹⁶⁾ Limpricht, Ber. 1878, S. 1048. — ⁹⁷⁾ Mahrenholtz, u. Gilbert, Ann. Chem. 202, S. 337 ff. — ⁹⁸⁾ Brunnemann, Ebend. 202, S. 344. — ⁹⁹⁾ Balentine, Ebend. 202, S. 351. — ¹⁰⁰⁾ Limpricht, Ber. 1881, S. 1360. — ¹⁰¹⁾ Limpricht, Ebend. 1881, S. 1367. — ¹⁰²⁾ Laar, Ebend. 1881, S. 1931. — ¹⁰³⁾ Limpricht, Ebend. 1882, S. 1155. — ¹⁰⁴⁾ Reiche, Ann. Chem. 203, S. 68. — ¹⁰⁵⁾ Limpricht, Ber. 1881, S. 1543. — ¹⁰⁶⁾ Jordan, Ann. Chem. 203, S. 360 ff. — ¹⁰⁷⁾ Michler u. Pattinson, Ber. 1884, S. 115. — ¹⁰⁸⁾ Fittig u. Ostermayer, Ann. Chem. 166, S. 374. — ¹⁰⁹⁾ Schmitz, Ebend. 193, S. 115 ff. — ¹¹⁰⁾ Suida, Ber. 1879, S. 1403. — ¹¹¹⁾ Schmidt u. Schultz, Ann. Chem. 203, S. 132. — ¹¹²⁾ Barth u. Schreder, Wien. Acad. Ber. 86, 2. Abthl. S. 767 ff. — ¹¹³⁾ Schultz, Ann. Chem. 174, S. 213. — ¹¹⁴⁾ Carnelley, Ber. 1875, S. 1467. — ¹¹⁵⁾ Döbner, Ann. Chem. 172, S. 109 ff. — ¹¹⁶⁾ Fittig u. Ostermayer, Ebend. 166, S. 361 ff. — ¹¹⁷⁾ Anschütz u. Schultz, Ebend. 196, S. 48 ff. — ¹¹⁸⁾ Schultz, Ebend. 203, S. 96 ff. — ¹¹⁹⁾ JB. 1879, S. 727; Zeitschr. Kryst. 3, S. 413. — ¹²⁰⁾ Hummel, Ann. Chem. 193, S. 128 ff. — ¹²¹⁾ Anschütz, Ber. 1877, S. 326, 1884. — ¹²²⁾ Gräbe u. Mensching, Ebend. 1880, S. 1302. — ¹²³⁾ Schultz, Ann. Chem. 196, S. 1 ff. — ¹²⁴⁾ Calderon, Zeitschr. Kryst. 5, S. 301. — ¹²⁵⁾ Ostermayer, Ber. 1874, S. 1091. — ¹²⁶⁾ Struve, Ebend. 1877, S. 75. — ¹²⁷⁾ Griess, Ebend. 1874, S. 1609 ff. — ¹²⁸⁾ Fittig u. Gebhardt, Ann. Chem. 193, S. 142 ff. — ¹²⁹⁾ Fittig u. Liepmann, Ebend. 200, S. 1 ff. — ¹³⁰⁾ Döbner, Ber. 1876, S. 271. — ¹³¹⁾ Weiler, Ebend. 1874, S. 1188. — ¹³²⁾ Baeyer, Ebend. 1877, S. 125. — ¹³³⁾ Friedländer, Ebend. 1877, S. 534. — ¹³⁴⁾ Barbier, Ann. ch. phys. [5] 7, p. 504. — ¹³⁵⁾ Anschütz u. Japp, Ber. 1878, S. 211. — ¹³⁶⁾ Fittig, Ebend. 1873, S. 187. — ¹³⁷⁾ Fittig u. Schmitz, Ann. Chem. 193, S. 134. — ¹³⁸⁾ Barth u. Goldschmiedt, Ber. 1879, S. 1247. — ¹³⁹⁾ Strassburger, Ebend. 1883, S. 2346. — ¹⁴⁰⁾ Beilstein, Handb. d. organ. Chem. 1. Aufl. S. 1231. — ¹⁴¹⁾ Wittenberg u. Meyer, Ber. 1883, S. 502. — ¹⁴²⁾ Spiegler, Ebend. 1884, S. 807. — ¹⁴³⁾ Friedländer, Ebend. 1877, S. 536. — ¹⁴⁴⁾ Merz u. Weith, Ebend. 1883, S. 2872 ff. — ¹⁴⁵⁾ Holm, Ber. 1883, S. 1081.

Para-Chlordiphenyl $C_{12}H_9Cl$ erhielt Schultz⁶⁾ durch Erwärmen von p-Oxydiphenyl (5 Thle.) mit Fünffach-Chlorphosphor (7 Thle.). Es entsteht auch beim Chloriren von Diphenyl, sowie beim Durchleiten von Chlorbenzol durch ein glühendes Rohr⁴⁾. Aus Ligroin krystallisirt der Körper in dünnen Blättchen, welche bei 75° schmelzen. Siedepunkt 282°. Riecht angenehm, ähnlich dem Bromdiphenyl. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Giebt bei der Oxydation p-Chlorbenzoesäure.

Para-Dichlordiphenyl $C_{12}H_8Cl_2$ entsteht nach Griess⁷⁾ durch Destillation von salzsaurem Tetrazodiphenylplatinchlorid $\begin{matrix} C_6H_4N=NCl \\ | \\ C_6H_4N=NCl \end{matrix}$ $PtCl_4$ mit Soda.

Es wird ferner gebildet beim Durchleiten von Chlorbenzol durch ein glühendes Rohr⁴⁾, sowie beim Chloriren von Diphenyl⁴⁾. Schmidt und Schultz⁸⁾ erhielten die Verbindung aus γ -Diphenol durch Destillation mit Phosphorpentachlorid (doppelte Menge des angewandten Diphenols). Das Destillat wurde mit Wasser und Natronlauge gewaschen, dann fractionirt. Durch Umkrystallisiren der Fraction 315° aus Alkohol wurde p-Dichlordiphenyl rein erhalten. Farblose glänzende Prismen oder kleine Nadeln. Schmelzpunkt 148°. Siedepunkt 315° bis 319°⁸⁾. — Giebt bei der Oxydation Parachlorbenzoesäure. Wird von rauchender Salpetersäure beim Erwärmen leicht gelöst, wobei Dinitrodichlordiphenyl entsteht (s. d.).

Pentachlordiphenyl $C_{12}H_5Cl_5$ wurde erhalten von Döbner⁹⁾ durch Erhitzen von γ -Diphenol mit Phosphorpentachlorid, und von ihm als eine Dichlorverbindung beschrieben. Schmidt und Schultz⁸⁾ erkannten es als fünffach-gechlortes Diphenyl. Lange seidenglänzende Nadeln, welche bei 179° schmelzen. Es siedet hoch über 360° und ist sublimirbar. Es ist unlöslich in Wasser; fast unlöslich in Alkohol, Aether, Benzol; löslich in Eisessig.

Perchlordiphenyl $C_{12}Cl_{10}$. Durch Einleiten von Chlor in mit Jod versetztes, auf dem Wasserbade geschmolzenes Diphenyl und Erhitzen des Products mit Chlorjod im Einschmelzrohr auf 350° erhielt Ruoff¹⁰⁾ diese Verbindung in grossen tafelförmigen und prismatischen Krystallen. In hoher Temperatur sublimirbar; bei 270° noch nicht geschmolzen. Kaum löslich in Alkohol und Aether; löslich in siedendem Benzol und Toluol. Lässt sich nicht in Perchlorbenzol überführen. Nach Merz und Weith¹¹⁾ liefert auch Ditolyol $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ bei erschöpfender Chlorirung neben Perchlormethan Perchlordiphenyl.

Bromderivate.

Ortho-Bromdiphenyl, Isobromdiphenyl¹²⁾ $C_{12}H_9Br$ wird erhalten aus Isonitrodiphenyl durch Ueberführung desselben in Isodiazodiphenylperbromid (s. d.) und Zersetzen dieser Verbindung durch Kochen mit Alkohol. Reinigung durch Destillation mit Wasserdampf. — Helles, nach Orangen riechendes Oel, welches bei 296° bis 298° siedet und bei — 20° noch nicht erstarrt. — Bei der Oxydation entsteht Orthobrombenzoesäure.

Para-Bromdiphenyl $C_{12}H_9Br$ ¹³⁾ lässt sich darstellen durch Auflösen von Diphenyl (4 Thle.) in Schwefelkohlenstoff und Zugeben von Brom (5 Thle.). Der Kolben, in welchem man die Reaction vornimmt, wird zu deren Mässigung mit Rückflusskühler versehen und in ein Kühlgefäss eingesenkt. Man lässt so lange stehen, bis keine Bromwasserstoffentwicklung mehr wahrnehmbar ist, was einige Tage dauert, und erwärmt zuletzt auf dem Wasserbade, behufs Beendigung der Reaction. Man destillirt dann den Schwefelkohlenstoff ab, entfernt die letzten Reste von freiem Brom durch Schütteln mit Natronlauge bis zur Entfärbung, fällt mit Wasser, filtrirt und wäscht den Rückstand mit Wasser aus. Hierauf wird über Schwefelsäure getrocknet und fractionirt. Durch mehrmaliges Fractioniren des zwischen 310° bis 315° Uebergehenden und Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man das p-Bromdiphenyl rein. — Es krystallisirt aus Alkohol in Lamellen, welche bei 89° schmelzen, und siedet bei 310° (Quecksilberfaden ganz im Dampf). Riecht angenehm nach Orangen. Unlöslich in Wasser; ziemlich löslich in kaltem, leichter in heissem Alkohol und Eisessig; leicht löslich in Aether, Schwefelkohlenstoff, Bromäthyl und Benzol. In geschmolzenem Zustande ist es stark lichtbrechend. p-Bromdiphenyl ist sublimirbar und mit Wasserdämpfen flüchtig. — Mit concentrirter Salpetersäure entstehen zwei Nitrokörper (s. unten). Bei der Oxydation wird Parabrombenzoesäure gebildet.

Para-Dibromdiphenyl $C_{12}H_7Br_2$ wird erhalten durch Zusammenreiben von überschüssigem Brom mit Diphenyl unter Wasser¹⁴⁾. Das teigige Reactionsproduct wird nach dem Entfernen des überschüssigen Broms mittelst Natronlauge fest und kann durch einmaliges Umkrystallisiren aus Benzol ganz rein erhalten werden. Auch Monobromdiphenyl liefert bei gleicher Behandlung die Diparaver-

bindung¹⁶⁾. Griess¹⁵⁾ erhielt die gleiche Verbindung beim Erhitzen von Tetrazodiphenylperbromid $\text{C}_6\text{H}_4\text{NNBr}_2$ (aus Benzidin mit salpetriger Säure und Brom) (s. unten) in alkoholischer Lösung oder mit Soda. — Dibromdiphenyl krystallisiert aus Benzol in dünnen, farblosen, monosymmetrischen Prismen. Flächen: (110) ∞P ; am Ende entweder nur (011) — $P\infty$, oder häufiger noch (101) $P\infty$ und (101) + $P\infty$. Die Krystalle besitzen Diamantglanz und starkes Lichtbrechungsvermögen¹⁷⁾. Die Verbindung schmilzt bei 164° und siedet ohne Zersetzung bei 355° bis 360°. Unlöslich in Wasser und kaltem Alkohol; schwer löslich in siedendem Alkohol, leicht in Benzol. — Wird weder durch Kochen mit alkoholischem Kali, noch mit metallischem Natrium verändert¹⁴⁾. Bei der Oxydation mit Chromsäure entsteht Parabrombenzoesäure¹⁶⁾. Da der Körper aus einer Diparaverbindung, dem Benzidin, dargestellt worden ist, ist er gleichfalls als Diparaderivat des Diphenyls aufzufassen. — Dibromdiphenyl kann seiner leichten Darstellbarkeit und charakteristischen Eigenschaften wegen zur Erkennung des Diphenyls benutzt werden¹⁶⁾.

Jodderivat.

Para-Dijoddiphenyl $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{J}_2$ ¹⁸⁾ entsteht beim Behandeln von salpetersaurem Tetrazodiphenyl (aus salpetersaurem Benzidin und salpetriger Säure) mit Jodwasserstoffsäure. Gelbe Blättchen, welche bei 202° schmelzen, sich schwer in kaltem, leicht in heissem Eisessig lösen. — Bei der Oxydation wird Parajodbenzoesäure gebildet.

2. Nitroderivate.

Ortho-Nitrodiphenyl, Isonitrodiphenyl $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{NO}_2$ wurde von H. Lüdens¹⁹⁾ als Nebenproduct bei der Nitrirung von Diphenyl erhalten. Man löst 50 g Diphenyl unter Erwärmung in 60 g Eisessig²⁰⁾, lässt auf etwa 60° abkühlen und giebt zu der Lösung nach und nach ein ungefähr 30° warmes Gemisch von 48 g rauchender Salpetersäure und 48 g Eisessig und kühlt durch Eintauchen des Gefässes in Wasser. Aus der erkaltenden Mischung scheiden sich Nadeln von Paranitrodiphenyl ab. Man filtrirt davon ab, und setzt zu dem Filtrat nach und nach kleine Mengen Wassers, so lange noch ein krystallinischer Niederschlag entsteht, giesst dann die Flüssigkeit ab und fällt mit viel kaltem Wasser ein Oel aus. Letzteres trennt man von der wässrigen Flüssigkeit, löst es in kochendem Alkohol, woraus beim Erkalten wieder Krystalle der isomeren Paraverbindung ausgeschieden werden. Von diesen wird abgessogen und die Lauge zur Krystallisation über Schwefelsäure gestellt, wobei sich derbe Krystalle, oft vermisch mit solchen der Paraverbindung, ausscheiden, welche man durch Aussuchen trennt und nochmals aus Alkohol umkrystallisiert. — Orthonitrodiphenyl krystallisiert aus Alkohol in grossen dünnen Blättern oder dicken Tafeln¹²⁾, welche bei 87° schmelzen und gegen 320° ohne Zersetzung siedend. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol. — Die Verbindung wird von Oxydationsmitteln entweder gar nicht angegriffen oder vollständig zerstört¹²⁾²¹⁾. Bei der Reduction mit Zinn und Eisessig entsteht Ortho- (Iso-) Amidodiphenyl¹²⁾²¹⁾¹⁹⁾. Mit Zinn und Salzsäure entsteht aus Orthonitrodiphenyl Chloramidodiphenyl $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{ClNH}_2$ (Siedepunkt 48°).

Meta-Nitrodiphenyl $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{NO}_2$? Pfankuch⁶⁾ erhitze metanitrobenzoesauren Kalk mit Phenolkalium und erhielt ein Destillat, das nach Behandlung mit Natronlauge einen aus Alkohol krystallisirenden Körper hinterliess, der bei 87° schmelzen soll. Schultz²²⁾ fand den Schmelzpunkt des Reactionsproducts bei 157°. Vielleicht ist das so erhaltene Nitrodiphenyl eine Metaverbindung.

Para-Nitrodiphenyl $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{NO}_2$ bildet sich nach Schultz²³⁾, wenn man Diphenyl, in wenig Alkohol gelöst, mit einem grossen Ueberschuss von concentrirter Salpetersäure nitrirt. Man stellt es dar¹⁹⁾²⁰⁾ durch Auflösen von 1 Gewthl. Diphenyl in 8 Gewthln. Eisessig und allmählichem Zusatz von etwas mehr als 1 Gewthl. Salpetersäure vom spec. Gew. 1,5 unter Abkühlung. Die Salpetersäure wird durch ihr elfaches Gewicht Eisessig verdünnt. Man versetzt nach dem Erkalten mit dem gleichen Volum Wasser und krystallisiert das ausgeschiedene Rohproduct aus Alkohol um. Dasselbe Mononitrodiphenyl entsteht auch, wenn man die aus dem Amidonitrodiphenyl erhaltene Diazoverbindung durch Kochen mit Alkohol zersetzt²³⁾. — Lange farblose glänzende Nadeln, welche bei 113° schmelzen und bei 340° (corr.) siedend. Die Verbindung ist unlöslich in Wasser; löslich in kaltem Alkohol, leicht löslich in kochendem Alkohol, sowie in Chloroform und Aether. — Beim Behandeln von Paranitrodiphenyl mit concentrirter Salpetersäure entstehen Dinitrodiphenyl und Isodinitrodiphenyl. — Mit Chromsäure in essigsaurer Lösung oxydirt liefert der Körper Paranitrobenzoesäure.

Ortho-Nitro-Para-Nitrodiphenyl, **Isodinitrodiphenyl** $C_{12}H_8(NO_2)_2$ wurde von Fittig²⁶⁾ durch Behandeln von Diphenyl mit rother rauchender Salpetersäure unter Abkühlung erhalten. Man lässt einige Zeit stehen, wobei sich die isomere Diparaverbindung (s. unten) ausscheidet, von der man abfiltrirt. Auf Zusatz von Wasser scheidet sich aus dem Filtrat eine gelblichweisse Masse ab, welche durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Weingeist in einen flüssigen und einen gut krystallisirenden Theil zerlegt werden kann. Durch zehn- bis zwölfmaliges Umkrystallisiren der krystallinischen Verbindung erhält man zolllange, farblose, stark glänzende, harte und spröde Spiesse von Isodinitrodiphenyl. Der Körper krystallisirt monosymmetrisch; Axenverhältniss: 1,0819 : 1 : 0,9060. $\beta = 87^\circ 30' 24)$. Er schmilzt bei $93,50^{26) 26)}$, löst sich leicht in heissem Weingeist, nicht in Wasser. — Die Verbindung giebt, in essigsaurer Lösung mit Zinn reducirt, durch Diazotirung und Bromirung p-Brom-o-Nitrodiphenyl²¹⁾.

Dipara-Dinitrodiphenyl $C_{12}H_8(NO_2)_2$ erhielt Fittig²⁷⁾ neben der eben erwähnten isomeren Verbindung beim Nitriren von Diphenyl. Man stellt es dar durch Uebergiessen von Diphenyl (3 Thle.) mit concentrirter Salpetersäure (6 Thle.) von 1,45 spec. Gew. und concentrirter Schwefelsäure (1 Thl.). Sobald die Reaction nachlässt, wird kurze Zeit bis zum Sieden erhitzt, nach dem Erkalten der ausgeschiedene Krystallbrei mit Wasser gekocht, filtrirt, mit heissem Wasser ausgewaschen und mit Alkohol (behufs Entfernung des leichter löslichen Isodinitrodiphenyls) ausgekocht. — Aus Alkohol krystallisirt der Körper in langen, feinen, farblosen Nadeln. Er schmilzt bei $233^\circ 28)$ und zersetzt sich bei stärkerem Erhitzen. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, auch beim Erwärmen. Beim Behandeln mit alkoholischem Schwefelammonium werden Amidonitrodiphenyl und Benzidin gebildet²⁷⁾. Diparadinitrodiphenyl löst sich beim Erwärmen in concentrirter Schwefelsäure, und krystallisirt beim Erkalten unverändert heraus²⁸⁾. Von Chromsäure wird die Verbindung nicht angegriffen.

Tetranitrodiphenyl $C_{12}H_6(NO_2)_4$ ²⁹⁾ entsteht aus Diphenyl direct durch Lösen des Kohlenwasserstoffs in einem grossen Ueberschuss von Salpeter-Schwefelsäure; sowie beim Auflösen von Dinitrodiphenyl in rauchender Salpetersäure und Fällen mit Wasser. Amorphe zerreibliche Masse, welche bei 140° schmilzt und sich in Alkohol und Aether etwas löst.

Halogen-Nitroderivate.

Dichlordinitrodiphenyl $C_{12}H_6Cl_2(NO_2)_2$ ⁸⁾ wird erhalten beim Auflösen von Diparadichlordiphenyl in rauchender Salpetersäure. Es krystallisirt aus Alkohol in kleinen Nadeln, aus Benzol in langen prismatischen, durchsichtigen, etwas gelblich gefärbten Krystallen, welche bei 140° schmelzen. Schwer löslich in kaltem, leicht in heissem Alkohol und Benzol. — Krystallisirt asymmetrisch; Schwingungsrichtung annähernd parallel den Prismenkanten. Die Prismenzone besteht aus drei parallelen Flächenpaaren, deren Messung folgende Winkel gab: $67^\circ 56'$, $36^\circ 2'$ und $76^\circ 8'$.

Para-Brom-Para-Nitrodiphenyl $C_{12}H_8BrNO_2$ ⁸⁰⁾ entsteht beim Erwärmen von gleichen Theilen Parabromdiphenyl und concentrirter Salpetersäure (von 1,45 spec. Gew.). Nachdem vollständige Lösung eingetreten ist, kocht man noch einige Zeit, versetzt mit Wasser und entfernt die Salpetersäure durch Auskochen mit Wasser. Das hellgelbe Rohproduct wird mehrmals aus kochendem Alkohol umkrystallisirt und zuletzt aus Toluol rein erhalten. — Dasselbe Bromnitrodiphenyl erhält man auch aus dem Perbromid der Diazoverbindung des Amidonitrodiphenyls durch Kochen mit Alkohol. — Es krystallisirt aus Toluol in langen, weissen Nadeln, welche bei 173° schmelzen und über 360° unzersetzt flüchtig sind. — Die Verbindung ist unlöslich in Wasser, fast unlöslich in kaltem Alkohol, schwer löslich in heissem Weingeist, leichter löslich in kochendem Toluol. — Bei der Oxydation mit Chromsäure in eisessigsaurer Lösung werden Parabrombenzoesäure und Paranitrobenzoesäure gebildet, woraus erhellt, dass dieses Bromnitrodiphenyl eine Diparaverbindung ist.

Para-Brom-Ortho-Nitrodiphenyl, **Isobromnitrodiphenyl** $C_{12}H_8BrNO_2$ ^{28) 24)} kann aus den Mutterlaugen von der Darstellung der isomeren Diparaverbindung durch Concentriren und Umkrystallisiren des Rohproducts aus Alkohol gewonnen werden. Es wird auch gebildet aus dem Perbromid der Diazoverbindung des Isamidonitrodiphenyls durch Kochen mit Alkohol. — Krystallisirt aus Alkohol in schiefen, bei 65° schmelzenden Krystallen. Siedet ohne Zersetzung bei etwa 360° . — Bei der Oxydation entsteht Parabrombenzoesäure.

Dibromdinitrodiphenyl $C_{12}H_6Br_2(NO_2)_2$ entsteht nach Fittig³¹⁾ beim gelinden Erwärmen von Dibromdiphenyl mit rauchender Salpetersäure. Das gebildete krystallinische Rohproduct wird nach dem Waschen mit Wasser aus Benzol um-

krystallisirt. Man erhält es in prachtvollen, zolllangen, schwach gelblich gefärbtem, haarfeinen Nadeln. In Wasser ist es vollständig unlöslich, ebenso in Alkohol, leichter löslich in heissem Benzol. — Bei der Reduction mit Zinn und Salzsäure entsteht Dibrombenzidin. — Von Oxydationsmitteln wird der Körper nicht angegriffen.

3. Amidoderivate.

Monoamidodiphenyle.

Ortho-Amidodiphenyl, Isoamidodiphenyl^{32) 33)} $C_{12}H_9NH_2$ wird erhalten durch Erhitzen von Isonitrodiphenyl mit Zinn und Eisessig. Die mit Wasser verdünnte breiige Masse wird mit Schwefelwasserstoff behandelt. Man filtrirt vom Schwefelzinn ab, und fällt durch Zusatz von Natronlauge aus dem Filtrat die bei 44° bis 45° schmelzende, krystallisirte Base aus.

Salzsaures Salz $C_6H_5C_6H_4NH_2HCl$ ³²⁾. Lange, farblose, flüchtige Nadeln.

Platinchloriddoppelsalz³²⁾ $(C_6H_5C_6H_4NH_2HCl)_2PtCl_4 \cdot 4H_2O$. Orangefarbene, kleine, glänzende, in Wasser schwer lösliche Blätter.

Das Nitrat bildet grosse farblose Krystalle.

Das schwefelsaure Salz scheidet sich aus gesättigten Lösungen in dünnen, leicht löslichen Blättern ab.

Para-Amidodiphenyl³²⁾, Xenylamin³⁴⁾, Martylamin³⁵⁾ $C_{12}H_9NH_2$ wurde erhalten von Schultz³²⁾ durch Reduction des Paranitrodiphenyls mit Zinn und Salzsäure. Man entfernt das Zinn mit Schwefelwasserstoff und erhält aus dem Filtrate vom Schwefelzinn durch Eindampfen das salzsaure Salz des p-Amidodiphenyls. Man kann daraus durch Ammoniak oder Natronlauge³⁵⁾ die Base in Freiheit setzen. — Schon früher hatte Hofmann³⁴⁾ dieselbe Verbindung erhalten und als Xenylamin beschrieben. Er stellte sie dar aus dem in Wasser unlöslichen Theil des schwefelsauren Salzes, welches sich neben schwefelsaurem Paranilin aus der über 330° siedenden Portion der „*queues d'aniline*“ (basische Oele, welche von ungefähr 180° an bis nahe zur Rothgluthtemperatur übergehen) bildet. Aus dem durch Kochen mit Weingeist und Umkrystallisiren aus viel siedendem Wasser gereinigten Salz schied Hofmann die Base durch Aetznatron ab. Schultz³²⁾ und Osten³⁵⁾ wiesen ihre Identität mit p-Amidodiphenyl nach. — Farblose glänzende Blättchen, welche bei 49° schmelzen³²⁾ und sich schwierig in kaltem, leichter in heissem Wasser, Alkohol und Aether lösen. — Hofmann, der den Schmelzpunkt der Verbindung bei 45° angiebt, fand deren Siedepunkt 322°. Chlor, Brom oder oxydirend wirkende Körper erzeugen aus Xenylamin schwarze, unkrystallisirbare Substanzen; die alkoholische Lösung erstarrt beim Einleiten von salpetriger Säure zu einer Masse rother Krystalle, welche sich nicht in Wasser, schwer in Alkohol und leicht in Aether lösen³⁴⁾. Die so erhaltene Verbindung wurde nicht näher untersucht.

Salzsaures Salz $C_6H_5C_6H_4NH_2HCl$ ³⁵⁾, durch Behandeln der reinen Base mit Salzsäure erhalten, krystallisirt in kleinen farblosen Blättchen oder Nadeln³⁴⁾, welche sowohl in kaltem, als auch in heissem Wasser löslich sind. Wird eine wässrige Lösung dieses Salzes mit Platinchlorid versetzt, so entsteht das Platinchloriddoppelsalz³⁵⁾ $(C_{12}H_9NH_2HCl)_2PtCl_4 \cdot 2H_2O$, welches aus der Lösung in gelben glänzenden Blättchen ausfällt. Nach dem Trocknen wird das Doppelsalz graugelb. Es löst sich schwer in kaltem Alkohol, leichter beim Kochen.

Salpetersaures Salz $C_{12}H_9NH_2HNO_3$ ^{34) 35) 47)} bildet farblose, perlmutterartig glänzende Blättchen, welche sich leicht in Wasser lösen.

Schwefelsaures Salz $(C_{12}H_9NH_2)_2SO_4H_2$ ^{34) 35)} wird erhalten durch Auflösen der Base in verdünnter Schwefelsäure. Farblose, glänzende Blättchen oder Nadeln, sehr schwer löslich in Wasser, etwas leichter löslich in Alkohol. — Kaliumnitrit erzeugt mit einer wässrigen Lösung dieses Salzes Para-Hydroxydiphenyl⁴⁷⁾.

Oxalsaures Salz $(C_{12}H_9NH_2)_2C_2O_4H_2$ ^{35) 47)} ist erhältlich durch Behandeln der reinen Base mit in Wasser gelöster Oxalsäure. — Lange, weisse, in Wasser und Alkohol lösliche Nadeln.

Diäthylamidodiphenyl, Diäthylxenylamin $C_6H_5C_6H_4N(C_2H_5)_2$ erhielt Hofmann³⁴⁾ bei wiederholter Behandlung von p-Amidodiphenyl mit Jodäthyl und Silberoxyd. Diese Base krystallisirt in langen weissen Nadeln; ist unlöslich in Wasser, ziemlich löslich in Alkohol, leicht löslich in Aether; schmilzt unter 100° und ist ohne Zersetzung flüchtig. Platindoppelsalz $(C_{16}H_{19}NHCl)_2PtCl_4$. Das Bromür $C_{16}H_{19}NHBr$ krystallisirt in Prismen, die sich leicht in Alkohol lösen. Ferner wurde ein Jodür $C_{16}H_{19}NHJ$ dargestellt, welches tafelförmige Krystalle bildet.

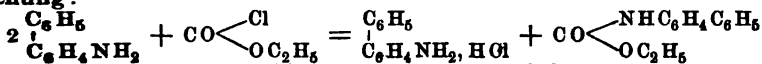
Methyldiäthylamidodiphenyljodür $C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot N(C_2H_5)_2 \cdot CH_3 \cdot J$ stellte Hofmann³⁴⁾ aus Diäthylxenylamin dar durch Einwirkung von Jodmethyl. Mit Silberoxyd entsteht daraus eine stark alkalische Lösung einer Ammoniumbase, deren schwer lösliches, nadelförmiges Platindoppelsalz nach $(C_{17}H_{22}NCl)_2PtCl_4$ zusammengesetzt ist.

Formylamidodiphenyl $C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot NHCOH$ ³⁷⁾ wird erhalten durch mehrstündiges Digeriren von Amidodiphenyl mit Ameisensäureäthyläther im Einschmelzrohr bei 100°. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol oder Wasser erhält man farblose, mikroskopische Nadeln. Der Körper schmilzt bei 172°; ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, leicht in Aether.

Acetylamidodiphenyl $C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot NHCOCH_3$ ^{35) 47)} entsteht bei längerem Kochen von p-Amidodiphenyl mit Eisessig. Es bildet lange, glänzende, farblose Nadeln, welche bei 167° schmelzen und sich leicht in Alkohol lösen.

Benzoylamidodiphenyl $C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot NHCO \cdot C_6H_5$ ^{35) 47)} wird erhalten durch Erhitzen von Amidodiphenyl mit etwas mehr als der berechneten Menge Benzoylchlorid in einer zugeschmolzenen Röhre. Es schmilzt bei 230°³⁷⁾ und löst sich schwer in heissem Alkohol und Eisessig.

Diphenylurethan $C_{12}H_9NHCOC_2H_5$ ³⁸⁾ bildet sich bei der Einwirkung von Chlorkohlensäureäthyläther auf in Aether gelöstes p-Amidodiphenyl, nach der Gleichung:



Man filtrirt vom ausgeschiedenen salzsauren Amidodiphenyl ab, dunstet das ätherische Filtrat ein und krystallisirt den Rückstand aus Alkohol und Aether um. Mikroskopisch kleine Nadelchen, welche sich an der Luft rothbraun färben und bei 110° schmelzen.

Diphenylisocyanat $C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot NCO$ ³⁸⁾ wird gebildet beim Destilliren von Diphenylurethan mit Phosphorsäureanhydrid, krystallisirt aus wasserfreiem Aether in kleinen, sich leicht röthenden Nadelchen. Eine Analyse der Substanz liegt nicht vor.

Didiphenylthioharnstoff $\begin{array}{c} C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot NH \\ C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot NH \end{array} > CS$ ³⁹⁾ entsteht aus trockenem p-Amidodiphenyl durch Auflösen desselben in absolutem Alkohol, Zufügen eines Ueberschusses von Schwefelkohlenstoff und einiger Cubikcentimeter verdünnter Natronlauge, und mehrstündiges Erhitzen am Rückflusskühler. Man filtrirt ab, wäscht den Rückstand mit Alkohol, und reinigt ihn durch Auskochen mit Alkohol und Waschen mit Aether. — Farblose, glänzende, dem Sulfocarbamid ähnliche Blättchen, welche bei 228° schmelzen. Der Körper ist unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln.

Diphenylsenföhl $C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot NCS$ ³⁹⁾ wird erhalten beim Destilliren von Didiphenylharnstoff mit Phosphorperoxyd. Durch Umkrystallisiren des krystallinisch erstarrenden Destillats aus Aether erhält man zolllange, weisse Krystallnadeln, die beim Stehen an der Luft sich allmählig gelb färben, den charakteristischen Geruch der Senföle besitzen, und bei 58° schmelzen.

Phenylphenylenglycocoll³⁷⁾, **Phenylphenylenglycin**¹⁴⁰⁾ $C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot NHCH_2 \cdot CO_2H$ entsteht beim Digeriren von p-Amidodiphenyl (2 Mol.) mit Monochloressigsäure (1 Mol.) in ätherischer Lösung auf dem Wasserbade. Man dunstet den Aether ab, fügt zu dem Rückstande kochendes Wasser hinzu, kocht damit kurze Zeit und erhält aus dem heissen Filtrate beim Abkühlen farblose Blättchen der reinen Verbindung. Dieselbe ist schwer löslich in heissem Wasser, leicht in Alkohol und Aether.

Aethylester $C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot NHCH_2 \cdot COOC_2H_5$ ³⁷⁾, durch Erhitzen von 2 Mol. p-Amidodiphenyl mit 1 Mol. Monochloressigsäureäthyläther und Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol erhalten, bildet weisse, verfilzte Nadeln, welche bei 95° schmelzen.

Diamidodiphenyl.

Ortho-Para-Diamidodiphenyl, **Diphenylin**, **β-Diamidodiphenyl**, **Iso-diamidodiphenyl**, **Isobenzidin** $C_{12}H_8(NH_2)_2$ wurde zuerst erhalten von Schultz⁴⁰⁾ durch Reduction von Isoamidonitrodiphenyl (s. d.) mit Zinn und Salzsäure. Man stellt es dar⁴¹⁾ durch Behandeln von Azobenzol (70 g) in alkoholischer Lösung mit Zinnchlorür und Salzsäure (53 g Zinn, in concentrirter Salzsäure gelöst). Es findet heftige Reaction statt, wobei das primär entstandene Hydrazobenzol sich zu zwei isomeren Diamidodiphenyl umlagert^{42) 43)}. Nach beendiger Einwirkung wird der Alkohol entfernt, der Rückstand mit Schwefelsäure versetzt und vom ausgeschiedenen Benzidinsulfat abfiltrirt. Man versetzt das eingedampfte Fil-

trat mit überschüssiger Kalilauge und extrahirt mit Aether. Nach dem Abdampfen des letzteren hinterbleibt ein Oel, welches fractionirt wird. Aus der über 360° siedenden Fraction erhält man durch Behandeln mit Schwefelsäure und Zersetzen des Filtrats mit Ammoniak die Base rein.

Sie krystallisirt aus verdünntem Alkohol oder viel Wasser in langen Nadeln, die leicht an der Luft und im Sonnenlichte verharzen. Die Verbindung schmilzt bei 45° und destillirt ohne Zersetzung bei 363°; löst sich schwer in Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Beim Kochen mit Salzsäure wird Diphenylin nicht verändert. Von Oxydationsmitteln wird es wie Benzidin leicht angegriffen. Kaliumdichromat, übermangansaures Kalium, Chlorwasser, Chlorkalklösung fällen aus den Lösungen seiner Salze braunschwarze, amorphe Niederschläge. — Aethylnitrit erzeugt aus Diphenylin Diphenyl. — Beim Behandeln einer Lösung von Diphenylinsulfat mit salpetriger Säure entsteht o-p-Dioxydiphenyl (*δ*-Diphenol⁴³).

Diphenylinchlorhydrat $C_{12}H_8(NH_2)_2HCl$ ⁴⁴) krystallisirt aus Wasser in Blättchen. Gibt mit Quecksilberchlorid und Zinnchlorid keine Fällungen.

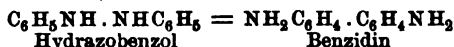
Diphenylindichlorhydrat $C_{12}H_8(NH_2)_2 \cdot 2HCl$?⁴⁴) bildet sich bei mehrwöchentlichem Stehen der wässrigen Lösung mit einem grossen Ueberschuss von rauchender Salzsäure. — Lange, farblose Nadeln, die sich sehr leicht in Wasser lösen, jedoch mit Platinchlorid keinen Niederschlag erzeugen.

Diphenylinsulfat $C_{12}H_8(NH_2)_2 \cdot H_2SO_4$ ⁴⁴) krystallisirt aus Wasser in derben, wasserhellen, concentrisch gruppirten Prismen, die sich leicht in Wasser lösen, während das Sulfat des isomeren Benzidins in kaltem Wasser fast unlöslich ist. Bei vorsichtigem Zusatz von Alkali zu der wässrigen Lösung fällt ein basisches, in Säuren leicht lösliches Salz: $2[C_{12}H_8(NH_2)_2]H_2SO_4$ ⁴⁴) aus.

Diphenylinphosphat⁴⁰) ist in Wasser schwer löslich und krystallisirt daraus in langen bei 202° schmelzenden Nadeln, welche auch aus Alkohol krystallisiren.

Diacetyldiphenylin $C_{12}H_8[NH(C_2H_3O)]_2$ ⁴⁴) entsteht aus Diphenylin und Essigsäure, und bildet bei 202° schmelzende, aus Alkohol krystallisirende Nadeln.

Dipara-Diamidodiphenyl, Benzidin, Xenylendiamin $C_{12}H_8(NH_2)_2$ wurde von Zinin⁴⁵) entdeckt. Er erhielt es durch Auflösen von Azobenzol in Alkohol, der zuvor mit Ammoniak gesättigt worden war, und Einleiten von Schwefelwasserstoff. Hofmann⁴⁶) zeigte, dass bei der Darstellung des Benzidins durch Einwirkung reducirender Agentien auf Azobenzol zuerst ein mit dem Benzidin isomerer, aber neutraler oder nur schwach basischer Körper, das Hydrazobenzol, gebildet wird. Wird dieses Hydrazobenzol mit Mineralsäuren behandelt, so wandelt es sich zu Benzidin um:



Benzidin entsteht wie aus Azobenzol, aus Azoxybenzol, wenn dasselbe in alkoholischer Lösung mit Reduktionsmitteln behandelt⁴⁸), oder mit rauchender Salzsäure⁴⁹), Bromwasserstoff⁵⁰) oder Jodwasserstoffsäure⁵¹) im Einschmelzrohre erhitzt wird. Es ist unnöthig zuerst Azobenzol darzustellen; man kann direct aus Nitrobenzol durch Behandeln mit Natriumamalgam⁷³), oder mit Schwefelwasserstoff bei Gegenwart von Kupfer oder Blei⁷¹), oder mit Zinkstaub und alkoholischer Natronlauge Benzidin erhalten⁶²). Es wird ferner gebildet bei der Einwirkung von Natrium auf eine ätherische Lösung von Bromanilin⁷⁶), aus Paradinitroazoxydiphenyl durch Einwirkung von Zinn und Salzsäure, oder durch Erhitzen mit alkoholischem Schwefelammonium auf 115°⁶³); durch Erhitzen von Hydrazosulfobenzolsäure $C_{12}H_{12}N_2S_2O_6 \cdot 3H_2O$ mit verdünnter Salzsäure auf 230°⁵⁴), sowie durch Destillation von diamidodiphensaurem Barium mit Aetzbaryt⁵⁵). Endlich entsteht Benzidin beim Reduciren von Amidonitrodiphenyl⁵⁷) oder Diparadinitrodiphenyl⁵⁷) mit Zinn und Salzsäure⁵⁶), und ist somit als eine Diparaverbindung⁵⁶) aufzufassen. — Man stellt die Verbindung dar, indem man nach Schultz⁵⁷) Azobenzol (70 g) in heissem Alkohol löst und allmählig am Rückflusskühler mit einer Lösung von Zinn (53 g) in concentrirter Salzsäure zersetzt. Nach beendeter Reaction wird von der grün gewordenen, öfters schon mit Krystallen von salzsäurem Benzidin angefüllten Lösung der Alkohol möglichst abdestillirt, der Rückstand mit Schwefelsäure versetzt und filtrirt. Das auf dem Filter bleibende schwefelsaure Benzidin wird durch Auswaschen mit Salzsäure von den Zinnverbindungen getrennt. Durch Kochen mit Ammoniak und Umkrystallisiren aus Wasser erhält man die Base rein (42 Proc. des angewendeten Azobenzols). — Benzidin krystallisirt aus Wasser in grossen glänzenden Blättchen, welche bei 122° schmelzen⁵³) und oberhalb 360° unter theilweiser Zersetzung sieden⁴⁵). Der Körper ist geruchlos; seine Auflösungen haben einen starken, pfefferartig bittern

den Geschmack. In kaltem Wasser ist die Base fast unlöslich, in heissem Wasser löst sie sich in ziemlicher Menge, weit leichter noch in Weingeist und Aether. Charakteristisch für Benzidin ist die Schwerlöslichkeit seines Sulfats (s. unten) in Wasser. — Benzidin ist eine zweisäurige Base und geht dem entsprechend Verbindungen ein mit den Halogenen, Salzsäure, Salpetersäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure, Essigsäure, Weinsäure, Oxalsäure, Cyan, Aldehyden, Senfölen u. a. w. — Mit Phtalsäureanhydrid⁶⁰) giebt Benzidin beim Erwärmen auf 110° bis 120° eine krystallinische, nicht näher untersuchte Verbindung. Mit oxydierbaren Substanzen liefert es sehr empfindliche Farbenreactionen⁶⁰). Von übermangansaurem Kalium wird es blau gefärbt; mit Chromsäure liefert es einen schwarzen, mit Chlor einen rothen Körper (vom Aussehen des Eisenoxydhydrats), unlöslich in Wasser und Säuren, löslich in Alkohol. Wird eine kalt gesättigte Lösung von salzsaurem Benzidin mit wenig Chlorwasser versetzt⁶⁸), so tritt vorübergehend Blaufärbung ein. Auf ferneren Zusatz von Chlorwasser geht die Farbe in grün über, bis schliesslich der flockige rothe Niederschlag entsteht. Auch Chlorkalk erzeugt mit Benzidin die gleiche Fällung. Nach Claus und Eisler⁶⁰) verpufft die Verbindung beim Erhitzen; und schon beim Stehen über Schwefelsäure im Exsiccator verwandelt sie sich leicht in eine schwarze Masse. In dünnen Schichten, im luftverdünnten Raume über Schwefelsäure getrocknet, stellt sie ein sammtglänzendes, rothes Pulver dar, welches in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Eisessig leicht löslich ist und beim Erhitzen auf dem Platinblech verpufft. Sie besitzt die Zusammensetzung $C_{12}H_8Cl_2N_2O$, giebt mit Reductionsmitteln farblose, krystallisirte Verbindungen, während Salpetersäure eine gelbe, krystallinische Fällung erzeugt. — Als äusserst empfindliche Reaction auf Benzidin kann man sich seines Verhaltens zu Brom bedienen. Wird Benzidin, in Schwefelkohlenstoff gelöst, mit ganz verdünntem Bromwasser übergossen, so färbt sich dieses blau; auf Zusatz von mehr Bromwasser grün, und plötzlich entfärbt sich die wässrige Schicht vollkommen, während der Schwefelkohlenstoff eine dunkelrothe Farbe annimmt⁶⁰). Nach Paul Julius⁶⁰) liefert Benzidin (wie Diphenylin) mit Chromsäure einen in Wasser sehr schwer löslichen, tiefblauen Niederschlag eines Chromats $C_{12}H_8(NH_2)_2 \cdot H_2CrO_4$, welcher zur Erkennung von Diamidodiphenyl dienen kann.

Benzidin geht bei energischer Chlorirung⁶⁰) (Erhitzen mit Antimonpentachlorid im Einschlussrohr auf 350°) in Perchlorbenzol und Perchlordiphenyl über. — Wird es schwach im Dampfe von salpetriger Säure erwärmt, so tritt lebhaftere Reaction ein: die Substanz wird orangeroth und liefert beim Umkrystallisiren Anisobenzol⁶¹). — Wird salpetrige Säure in eine wässrige Lösung von Benzidin geleitet, so entsteht salpetersaures Tetrazodiphenyl¹⁵) (s. dieses). Wird Benzidinsulfat mit Nitrobenzol, Glycerin und Schwefelsäure gekocht, so entsteht α -Dichinolin⁶²)⁶³)⁶⁴).

Salzsaures Benzidin $C_{12}H_8(NH_2)_2 \cdot 2HCl$ ⁴⁵) krystallisirt aus Wasser oder Alkohol in weissen, silberglänzenden, dünnen, rhombischen Blättchen, die sich leicht in Wasser und Alkohol, aber nicht in Aether lösen. Mit Platinchlorid geben die Lösungen des Salzes ein Doppelsalz: $C_{12}H_8(NH_2)_2 \cdot 2HCl \cdot PtCl_4$, ein gelbes Krystallpulver, fast unlöslich in Alkohol und Aether, schwer löslich in Wasser. — Ebenso entsteht mit Quecksilberchlorid⁴⁵) ein in Wasser und Alkohol leicht lösliches Doppelsalz, das in weissen glänzenden Blättchen oder flachen Nadeln krystallisirt.

Benzidinmonochlorhydrat⁴¹) $C_{12}H_8(NH_2)_2HCl$ entsteht aus dem Dichlorhydrat durch Behandeln desselben mit einem grossen Ueberschusse von Wasser. Es krystallisirt in langen Nadeln, welche schwer in Wasser, leicht in verdünnter Salzsäure löslich sind.

Salpetersaures Benzidin $C_{12}H_8(NH_2)_2 \cdot 2HNO_3$ ⁴⁵) wird durch Auflösen der Base in verdünnter warmer Salpetersäure erhalten. Es krystallisirt aus der abgekühlten Auflösung in dünnen, vierseitigen, rechtwinkligen Blättchen, die sich in heissem Wasser lösen.

Schwefelsaures Benzidin $C_{12}H_8(NH_2)_2SO_4H_2$ ⁴⁵) bildet silberglänzende Schüppchen. Es ist in kochendem Wasser und Weingeist fast vollkommen unlöslich, so dass eine Spur der Base in kalter wässriger Auflösung durch Schwefelsäure nachgewiesen werden kann.

Phosphorsaures Benzidin⁴⁵) fällt aus verdünnten Lösungen der Base in kleinen silberglänzenden Schüppchen. Es ist beinahe ebenso schwer löslich wie das Sulfat.

Benzidinacetat⁴⁵) wird erhalten durch Auflösen der Base in kochender Essigsäure. Es krystallisirt in dünnen platten Nadeln oder in Blättchen, ist glänzend weiss, und leicht löslich in Wasser und Weingeist.

Oxalsaures Benzidin $C_{12}H_8(NH_2)_2C_2O_4H_2$ ⁴⁵) ist ein weisses, in sehr kleinen

seidenglänzenden, zu kugel- und sternförmigen Gruppen vereinigten Nadel krystallisirendes Salz. Es ist in Wasser und Weingeist ziemlich schwer löslich unveränderlich an der Luft und bei 100°.

Weinsaures Benzidin $C_{12}H_8(NH_2)_2 \cdot C_4O_6H_6$ ⁴⁵⁾ krystallisirt in ziemlich grossen, weissen, glänzenden Blättchen, ist dem äusseren Ansehen nach der Base sehr ähnlich, aber bei weitem löslicher in Wasser.

Benzoësaures Benzidin ⁴⁶⁾ bildet weisse, matte, kammartig verwachsene Nadeln, die sich leicht in Wasser lösen.

Cyanbenzidin $C_{12}H_8(NH_2)_2CN$ ⁶⁵⁾ wird erhalten durch Einleiten von Cyan gas in eine kalt gesättigte alkoholische Lösung von Benzidin. — Roth amorphes Pulver; unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether, Benzol; schwer löslich in Ligroin. Bei der Behandlung mit Säuren entstehen daraus Oxalsäure und Benzidin.

Benzidincarbamid $C_{12}H_8(NH_2)_2 + 2CO(NH_2)_2 - 2NH_3$ ⁶⁶⁾ ist eine in fast allen Lösungsmitteln unlösliche krystallinische Verbindung, welche bei Erhitze von Benzidin mit Harnstoff auf 110° bis 120° entsteht.

Tetramethylbenzidin $C_{12}H_8[N(CH_3)_2]_2$ ¹⁰⁷⁾ resp. sein Jodür wird erhalten durch Auflösen von Benzidin in Methylalkohol und mehrtündiges Erhitze der Lösung mit Jodmethyl (5 Mol.) im Einschmelzrohre auf 120°. Aus dem gereinigten Jodür gewinnt man die Base am besten durch Erhitzen des ersteren mit 2 Thln. Natronkalk in einer weiten Verbrennungsröhre, unter Durchleiten von Kohlensäure. Die überdestillirende Base fängt man in Salzsäure auf, fällt sie daraus mit Ammoniak, filtrirt und krystallisirt sie aus Alkohol um. Die gleiche Verbindung entsteht durch Einwirkenlassen von concentrirter Schwefelsäure auf Dimethylanilin bei Gegenwart von Bleisuperoxyd ¹⁰⁷⁾. Sie bildet farblose Nadeln die bei 195° schmelzen. Mit Platinchlorid liefert sie ein gelbes Doppelsalz von der Formel: $C_{12}H_8[N(CH_3)_2]_2 \cdot H_2PtCl_6$.

Tetramethylbenzidinammoniumchlorür ¹⁰⁷⁾ $\begin{matrix} C_6H_4N(CH_3)_2 \\ | \\ C_6H_4N(CH_3)_2 \end{matrix} \cdot CH_3C$ entsteht aus dem Jodür (s. unten) durch Kochen der wässrigen Lösung mit frisch gefälltem Chlorsilber. Es bildet gelbliche Krystalle, die bei 228° schmelzen, in Alkohol und Wasser leicht löslich sind. Mit Platinchlorid liefert es ein gelbes Doppelsalz $\begin{matrix} C_6H_4N(CH_3)_2Cl \\ | \\ C_6H_4N(CH_3)_2 \end{matrix} \cdot HClPtCl_4$.

Tetramethylbenzidinammoniumjodür ¹⁰⁷⁾ $\begin{matrix} C_6H_4N(CH_3)_2 \\ | \\ C_6H_4N(CH_3)_2, CH_3J \end{matrix}$ wird nach dem Verjagen des Methylalkohols (s. oben) gereinigt, durch Auflösen in Salzsäure, Fällen mit Ammoniak und mehrmaliges Umkrystallisiren aus Wasser. — Nadel förmige Krystalle, die bei 263° schmelzen; in Wasser und Alkohol ziemlich schwer löslich sind. Das Jodür zerfällt durch Destillation zu Tetramethylbenzidin und Jodmethyl.

Dinitrotetramethylbenzidin $C_{12}H_6(NO_2)_2N_2(CH_3)_4$ ¹⁰⁷⁾ entsteht als gelbrother Niederschlag, wenn man zu einer Lösung von Tetramethylbenzidin in Salzsäure eine concentrirte Lösung von Natriumnitrit zufügt. Aus Alkohol umkrystallisirt bildet dasselbe gelbrothe Nadeln, die bei 188° schmelzen. — Mit Zinn und Salzsäure bei gewöhnlicher Temperatur behandelt, wird die Verbindung reducirt zu

Diamidotetramethylbenzidin $C_{12}H_6(NH_2)_2N_2(CH_3)_4$ ¹⁰⁷⁾. Die durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigte Base bildet silberglänzende Blättchen von Schmelzpunkt 168°. In heissem Alkohol ist sie leicht, in kaltem schwer, in Wasser unlöslich. — Die Lösungen der Base färben sich: mit Eisenchlorid und Salzsäure violett; mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure braunroth, bei weiterer Verdünnung mit Wasser roth; mit Kaliumpermanganat und Salzsäure roth.

Diäthylbenzidin $C_{12}H_8(NHC_2H_5)_2$ ⁶⁷⁾ wird erhalten durch Behandeln seiner Jodüre (s. unten) mit Ammoniak. Es ist eine krystallinische Base, welche bei 65° schmilzt und bei 60° wieder erstarrt. Mit Säuren liefert es schön krystallisirte Salze. Mit Platinchlorid giebt es ein schwer lösliches krystallinisches Doppelsalz: $C_{12}H_8(NHC_2H_5)_2 \cdot 2HCl \cdot PtCl_4$.

Diäthylbenzidinjodür $C_{12}H_8(NHC_2H_5)_2 \cdot 2HJ$ ⁶⁷⁾ entsteht beim Behandeln von Benzidin mit Alkohol und Jodäthyl im Einschmelzrohre bei 100°.

Tetraäthylbenzidin $C_{12}H_8[N(C_2H_5)_2]_2$ ⁶⁷⁾ wird wie Diäthylbenzidin aus seinem Jodür gewonnen. Es bildet Krystalle, welche bei 85° schmelzen und bei 80° erstarren, giebt wohlkrystallisirende Salze, sowie ein Platindoppelsalz von der Formel $C_{12}H_8N_2(C_2H_5)_4 \cdot H_2PtCl_6$.

Tetraäthylbenzidinjodür $C_{12}H_8[N(C_2H_5)_2]_2 \cdot 2HJ$ ⁶⁷⁾ entsteht aus Diä

Methylbenzidin durch Behandeln mit Jodäthyl. Es krystallisirt in grossen vierseitigen Tafeln.

Tetraäthyldimethylbenzidinjodür $C_{12}H_8N_2(C_2H_5)_4(CH_3)_2J_2$ ⁶⁷⁾ wird erhalten durch einstündige Digestion von Tetraäthylbenzidin mit Jodmethyl. Es krystallisirt in schönen langen Nadeln, welche sich in absolutem Alkohol schwer, in Weingeist leichter, in siedendem Wasser mit Leichtigkeit lösen. Die Lösung dieses Salzes wird durch Ammoniak nicht gefällt; Silberoxyd jedoch macht die stark alkalisch reagirende Base frei, welche von Jodalkylen nicht mehr angegriffen wird. Mit Säuren bildet die Base schön krystallisirende Salze. — Das Platinsalz $C_{12}H_{14}N_2Cl_2 \cdot PtCl_4$ ist fast unlöslich in Wasser, und löst sich schwer in concentrirter heisser Salzsäure. Es krystallisirt daraus in Nadeln.

Dinitrophenylbenzidin $C_{12}H_8 \begin{smallmatrix} < NH_2^{68)} \\ < NHC_6H_3(NO_2)_2 \end{smallmatrix}$ entsteht durch Mischen concentrirter alkoholischer Lösungen von Dinitrochlorbenzol (2 Mol.) und Benzidin (3 bis 4 Mol.). — Braunblaue Nadeln, welche bei 245° schmelzen, sich in concentrirten Säuren auflösen und daraus durch Wasser gefällt werden.

Didinitrophenylbenzidin $C_{12}H_8 \begin{smallmatrix} < NHC_6H_3(NO_2)_2^{68)} \\ < NHC_6H_3(NO_2)_2 \end{smallmatrix}$ wurde erhalten durch verständiges Erhitzen der oben erwähnten alkoholischen Lösung von Dinitrochlorbenzol und Benzidin im Einschmelzrohre auf 100° bis 150° . — Gelbes Pulver, das oberhalb 330° schmilzt, in den gewöhnlichen Lösungsmitteln unlöslich ist, sich aber in concentrirter Schwefelsäure mit violetter Farbe löst.

Monoacetylbenzidin $C_{12}H_8 \begin{smallmatrix} < NH_2^{41)} \\ < NHC(=O)CH_3 \end{smallmatrix}$ findet sich in den Mutterlaugen von der Darstellung des Diacetylderivats (s. unten). Es krystallisirt aus verdünntem Alkohol in langen, sternförmig gruppirten Nadeln, welche bei 199° schmelzen. Die Verbindung ist leicht löslich in Alkohol, schwer löslich in Wasser, unlöslich in Aether. Letzterer färbt sich damit rosa. Der Körper verbindet sich mit Säuren zu sehr schwer löslichen, amorphen oder gelatinösen Verbindungen.

Diacetylbenzidin $C_{12}H_8(NHC(=O)CH_3)_2$ ⁶⁹⁾ bildet sich bei längerem Kochen von Benzidin (50 g) mit Eisessig ($\frac{1}{2}$ l) am Rückflusskühler ⁴¹⁾. Krystallisirt in Nadeln, welche bei 317° schmelzen ⁴¹⁾, und in Alkohol, Aether, Benzol, Amylalkohol nahezu unlöslich sind. Die Verbindung ist unter theilweiser Zersetzung sublimirbar; lässt sich aber nicht destilliren. Mit Salpetersäure entstehen daraus Nitroverbindungen (s. unten).

Oxalylbenzidin $C_{12}H_8 \begin{smallmatrix} < NHC(=O) \\ < NHC(=O) \end{smallmatrix}$ s. Art. Oxamid (Bd. IV, S. 958).

Sulfocarbobenzidin $C_{12}H_8N_2H_2CS$ ⁷⁰⁾ wurde von Borodin erhalten beim Kochen von Benzidin mit Schwefelkohlenstoff und Alkohol. Gelblichweisses Krystallpulver, unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln; löst sich in concentrirter Schwefelsäure und wird daraus durch Wasser gefällt ⁶⁹⁾. Giebt weder mit Salzsäure noch mit Phosphorperoxyd ein Senfö. — Eine isomere oder polymere Verbindung, welche gleichzeitig entsteht, löst sich in heissem Alkohol und krystallisirt daraus in mikroskopischen Krystallen.

Benzidinallylsulfocarbamid $C_{12}H_8(NHCSNH(C_2H_5)_2)$ ⁶⁶⁾ entsteht aus Benzidin in alkoholischer Lösung und Allylsenfö, krystallisirt aus heissem Alkohol in langen glänzenden Nadeln. Mit Schwefelsäure und Spuren von Salpetersäure giebt es vergängliche Farbenreactionen.

Diäthylidenbenzidin $C_{12}H_8(NC_2H_5)_2$ ⁶⁶⁾ entsteht durch Einwirkung von Acetaldehyd auf Benzidin. Schwer lösliches Krystallmehl. Giebt ein Chloroplatinat: $2[C_{12}H_8N_2(C_2H_5)_2HCl]PtCl_4$.

Ebenso wie Acetaldehyd reagieren auf Benzidin, Valeraldehyd, Oenanthol, Benzaldehyd, Salicylaldehyd ⁶⁶⁾. Alle diese Verbindungen lösen sich in Schwefelsäure und geben auf Zusatz von wenigen Tropfen Salpetersäure intensive Färbungen, die mit Wasser verschwinden.

Furfurobenzidin ⁶⁶⁾ ⁷¹⁾ $C_{12}H_8(NC_5H_4O)_2$ wird erhalten durch Auflösen von 1 Thl. Benzidin in 50 Thln. Weingeist und Hinzufügen von 1 Thl. Furfurol. Es krystallisirt in kleinen hellgelben Nadeln, die unlöslich in Wasser sind, sich leichter in heissem Alkohol und Benzol lösen. Mit Säuren entstehen sehr unbeständige Salze, deren Lösungen carmoisinroth gefärbt erscheinen. Dieselben entfärben sich im Sonnenlichte. In concentrirter Schwefelsäure löst sich Furfurobenzidin fast farblos auf; auf Zusatz einer Spur Salpetersäure wird die Lösung kaffeebraun.

Glyoxybenzidin $C_{12}H_8(NH_2)_2C_2O_2H_2$ ⁶⁶⁾ entsteht, wenn eine ganz verdünnte weingeistige Benzidinlösung mit einem Ueberschusse von Glyoxyl versetzt wird. — Gelbes Krystallmehl, das sich in concentrirter Schwefelsäure mit indig-

blauer Farbe auflöst, und bei 100° bis 110° unter Wasserabgabe chromgelbe Färbung annimmt.

Diortho-(?) Diamidodiphenyl $C_{12}H_8(NH_2)_2$. Diese dritte isomere Verbindung von obiger Zusammensetzung wurde von Strasser und Schultz⁷²⁾ durch monatelange Behandlung von Diamidodiparabromdiphenyl mit 5 proc. Natriumamalgam, in Form einer klaren terpentinartigen Masse, erhalten. Der Siedepunkt liegt über 360°. Diese Base scheint wie das Diphenylin basische und neutrale Salze zu bilden, die sich durch ihre Löslichkeit unterscheiden. In alkoholischer Lösung zeigt sie blaue Fluorescenz. Mit Platinchlorid giebt die salzsaure Verbindung, wie Diphenylin, keinen Niederschlag. Mit Chlorkalklösung erhält man eine rothe Fällung. Mit Chlorwasser entsteht ein schmutzgrüner, mit Bromwasser ein weisser Niederschlag.

Da im Ausgangsproducte (Diamidodiparabromdiphenyl) die beiden Bromatome die Parastellungen einnehmen, ist die Base wahrscheinlich Diorthoamidodiphenyl.

Halogen-Amidoderivate.

Chlor-Orthoamidodiphenyl $C_6H_5 \cdot C_6H_3ClNH_2$ ⁸³⁾ 47). Die Base wird erhalten durch Reduction von Isonitrodiphenyl mit Zinn und Salzsäure. Nach erfolgter Amidirung wird die Lösung mit Natronlauge stark alkalisch gemacht und mit Wasserdampf destillirt. Das Destillat liefert beim Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol die Base in langen farblosen Nadeln, die sich am Lichte bräunen. Dieser Körper schmilzt bei 48° und bildet wasserlösliche, sehr leicht zersetzliche Salze. Chlorid, Sulfat und Nitrat der einsäurigen Base krystallisiren aus Wasser in farblosen Blättern. Die Platinchloridverbindung des salzsauren Salzes bildet grosse orangerothe Tafeln.

Dichlordiamidodiphenyl, Dichlorbenzidin $\begin{matrix} C_6H_3Cl(NH_2)^{76)} \\ C_6H_3Cl(NH_2) \end{matrix}$ entsteht

aus Dichlorhydrazobenzol beim Erwärmen mit Salzsäure und Fällen der Lösung des salzsauren Salzes mit Ammoniak. Es krystallisirt aus Alkohol in kleinen, glänzenden, flachen Prismen, welche bei 163° (corr. 166,8°) schmelzen. Die Base ist in Wasser fast unlöslich, leicht löslich in Alkohol und Aether.

Salzsaures Dichlorbenzidin $C_{12}H_6Cl_2(NH_2)_2 \cdot 2HCl$ ⁷⁶⁾ ist meist violett gefärbt, wird aber bei mehrmaligem Umkrystallisiren aus Wasser farblos. — Kleine Blättchen, fast unlöslich in Salzsäure. Das Platinchloriddoppelsalz $C_{12}H_6Cl_2(NH_2)_2 \cdot H_2PtCl_6$ ist ein in Wasser schwer löslicher, dem Ammoniumplatinchlorid gleichender Niederschlag, welcher sich beim Kochen mit Wasser zersetzt. — Nitrat und Sulfat sind weisse krystallinische Salze.

Brom-Para-Acetylamidodiphenyl $C_6H_5 \cdot C_6H_3BrNHCOCH_3$ ⁴⁷⁾ wird erhalten durch Auflösen von Paracetamidodiphenyl in Eisessig und Zufügen der berechneten Menge Brom, gelöst in dem fünffachen Volumen Eisessig. Man lässt das gekühlte Gemisch 24 Stunden stehen, erwärmt und verdünnt mit Wasser und krystallisirt die ausfallende Bromverbindung aus Alkohol um. — Farblose Nadeln, welche bei 247° schmelzen. Löslich in kochendem Wasser und Alkohol.

Dibromdiamidodiphenyl, Dibrombenzidin $C_{12}H_6Br_2(NH_2)_2$ ⁸¹⁾ lässt sich darstellen durch Reduction von Dibromdinitrodiphenyl mit Zinn und Salzsäure. Man verdünnt mit Wasser, filtrirt und erhält aus dem Filtrate eine Doppelverbindung des salzsauren Salzes der Base mit Chlorzinn. Man löst sie in verdünnter Salzsäure und erhält durch Versetzen der heissen Lösung mit concentrirter Salzsäure das reine salzsaure Salz in farblosen kleinen Prismen — Dibrombenzidin krystallisirt in kleinen, harten, candiszuckerähnlichen, gelblichen Krystallen. Es schmilzt bei 88° und zersetzt sich bei höherer Temperatur. Beim Erwärmen löst es sich in verdünnter Salzsäure, fällt aber beim Erkalten theilweise unverändert wieder aus.

Meta-Dibrombenzidin $C_{12}H_6Br_2(NH_2)_2$ ⁷⁷⁾ entsteht durch Kochen von Hydrazidibrombenzol mit concentrirter Salzsäure, bis auf Zusatz von Wasser völlige Lösung erfolgt. Aus der Lösung scheidet man mit Ammoniak die Base ab. — Weisse glänzende Krystallblättchen vom Schmelzpunkte 151,5° bis 152°. Löslich in Alkohol, Aether, Benzol, Nitrobenzol; schwer löslich in Schwefelkohlenstoff. — Das Chlorid $(C_{12}H_{10}Br_2N_2)_2 \cdot 2HCl$ bildet weisse Krystallschuppen, und giebt ein Platin doppelsalz von der Formel $(C_{12}H_{10}Br_2N_2)_2 \cdot 2HCl \cdot PtCl_4$.

Tetrabrombenzidin $C_{12}H_4Br_4(NH_2)_2$ ⁸⁸⁾ wird erhalten durch Eintragen von Brom in eine Lösung von 1 Thl. Benzidin in 25 Thln. Bromwasserstoffsäure. Das Rohproduct wird durch Sublimation gereinigt. — Feine, glänzende, farblose Nadelchen; Schmelzpunkt 284° bis 286°. Es ist in Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff löslich; unlöslich in Säuren.

Nitro-Amidoderivate.

Para-Nitro-Para-Amidodiphenyl $\text{C}_6\text{H}_4(4)\text{NO}_2$ wurde erhalten von Fittig²⁷⁾ durch Uebergiessen von Dipara-Dinitrodiphenyl mit Weingeist und Schwefelammonium und Einleiten von Schwefelwasserstoff, bis sich alles klar gelöst hatte. Die Lösung wurde auf dem Wasserbad zur Trockne eingedampft, und der Rückstand so lange mit Wasser ausgekocht, bis die Auszüge mit Schwefelsäure nicht mehr gefällt wurden. Hierauf wurde die Base in kochender Salzsäure aufgenommen, mit Ammoniak daraus wieder abgeschieden und durch Umkrystallisiren aus wässrigem Weingeist rein erhalten. Sie krystallisirt in kleinen, nadelförmigen, rothen Krystallen, die in kochendem Wasser fast unlöslich, in Weingeist löslich sind. Der Schmelzpunkt der Verbindung liegt bei 198° ⁵⁶⁾. Es ist eine ganz schwache Base, die sich nur schwer mit Säuren zu unbeständigen Salzen verbindet. Bei der Reduction mit Schwefelwasserstoff wird Benzidin gebildet. — Chromsäure in essigsaurer Lösung erzeugt daraus Paranitrobenzoesäure. — Durch Diazotirung, Perbromirung des Diazokörpers und Zersetzen des Bromproductes mit Alkohol wurde Diparabromnitrodiphenyl⁵⁶⁾ erhalten; wodurch sich die Base als eine Diparaverbindung zu erkennen gab.

Acetyl-p-amido-p-nitrodiphenyl⁴¹⁾ $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{N}_2\text{O}_5$ bildet hellgelbe, bei 264° schmelzende Nadeln.

Ortho-Nitro-Para-Amidodiphenyl, Isonitroamidodiphenyl, $\text{C}_6\text{H}_4(2)\text{NO}_2$ ⁵⁶⁾ wird erhalten durch Uebergiessen von Isodinitrodiphenyl (1 Thl.) mit $\text{C}_6\text{H}_4(4)\text{NH}_2$ Schwefelammonium (5 Thln.) und Alkohol (5 Thln.) und Erwärmen bis alles gelöst ist⁴⁵⁾. Die Lösung wird auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft, der Rückstand mit Alkohol aufgenommen. Aus der concentrirten alkoholischen Lösung krystallisirt die Base in kurzen rothen Säulen des monosymmetrischen Systems. Azenverhältniss: 1,5202:1:2,1902. $\beta = 69^\circ 3'$. Flächen: (110), (001), (101) und (112) Spaltbarkeit vollkommen nach der Symmetrieebene (010). Der Schmelzpunkt liegt bei 97° bis 98° . Die Verbindung ist fast unlöslich in Wasser; leicht löslich in Alkohol. Mit Säuren entstehen gut krystallisirende Salze. — Durch Zersetzung des Perbromids der Diazverbindung entsteht Parabromorthonitrodiphenyl. — Bei der Behandlung mit salpetriger Säure wird ein bei 138° schmelzendes Isonitrooxydiphenyl gebildet.

Nitrobenzoyl-Para-Amidodiphenyl $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NHCO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4$ ^{33) 47)} wurde erhalten durch Auflösen von 2 g Benzoylparamidodiphenyl in 80 g kochendem Eisessig, Abkühlen der Lösung auf 70° und Zusatz eines Gemisches von 10 g rauchender Salpetersäure mit dem gleichen Volumen Eisessig. — Krystallisirt beim Erkalten in schönen gelben Nadeln, welche bei 142° bis 143° schmelzen. — Schwer löslich in Alkohol und Eisessig. — Durch Reduction dieser Verbindung in essigsaurer Lösung mit Zinn entsteht eine Anhydrobase, ein Amidin des Diamidodiphenyls, das Anhydrobenzdiamidodiphenyl^{33) 47)} $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N} \begin{smallmatrix} \diagup \text{N} \\ \diagdown \text{NH} \end{smallmatrix} \text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$. Letztere Base krystallisirt aus Alkohol in farblosen Blättchen vom Schmelzpunkte 197° bis 198° . Ihre Salze sind in Wasser sehr schwer löslich.

Dinitrobenzoyl-Para-Amidodiphenyl $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)_2 \cdot \text{NHCO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4$ ^{33) 47)} entsteht aus Benzoylamidodiphenyl bei obiger Behandlung unter Anwendung von mehr Salpetersäure. — Dunkelgelbe Nadeln (aus Eisessig), welche bei 206° schmelzen.

Dinitrobenzidin $\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2\text{NH}_2$ ⁶⁹⁾ bildet sich beim Kochen von Dinitroacetbenzidin (s. unten) mit concentrirter Kalilauge. Das Rohproduct wird in heisser concentrirter Salzsäure gelöst und daraus mit Ammoniak die Base gefällt. — Hellrothe mikroskopische Krystalle, welche bei 300° noch nicht schmelzen und sublimirbar sind. — Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether. — Bei der Reduction mit Zinn und Salzsäure entsteht Benzidin. — Unbeständiges Chlorhydrat: $\text{C}_{12}\text{H}_8(\text{NO}_2)_2(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{HCl}$, glänzende dunkelgelbe Krystallblättchen.

Dinitrodiacetbenzidin $\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2\text{NHCOCH}_3$ ⁶⁹⁾ entsteht beim Auflösen von Diacetylbenzidin in kalter rauchender Salpetersäure. Auf Zusatz von Wasser fällt die Verbindung als hellgelbes Pulver aus, das durch Umkrystallisiren aus

Alkohol gereinigt wird. — Schmelzpunkt über 300°. — Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether. Sublimirbar.

4. Azoderivate.

Para-Azoxydiphenyl $\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N} \\ | \quad \quad \quad | \\ \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N} \end{array} \text{O}^{79}$ wird erhalten, wenn man die heisse alkoholische Lösung von Para-Nitrodiphenyl mit alkoholischem Kali kocht. Nach wenigen Minuten scheidet sich eine röthliche Krystallmasse aus, welche abfiltrirt, mit Alkohol ausgewaschen und aus Eisessig umkrystallisirt wird. Schwach gelblich gefärbte, kleine, glänzende Schuppen, welche bei 205° schmelzen. Die Verbindung ist in Wasser und Alkohol unlöslich; schwer löslich in Eisessig.

Para-Dinitroazoxydiphenyl $\text{C}_6\text{H}_5(\text{NO}_2) \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N} \begin{array}{c} \text{O} \\ | \\ \text{N} \end{array} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_5(\text{NO}_2)^{80}$ wurde erhalten durch Erwärmen einer alkoholischen Lösung von Paradinitrodiphenyl in Portionen von 3 bis 4 g auf dem Wasserbade und allmähliches Eintragen von 5 proc. Natriumamalgam. Das Product wurde mit Alkohol, Aether, Chloroform ausgewaschen, in kochendem Anilin gelöst und filtrirt. Die Verbindung ist ein ziegelrothes krystallinisches Pulver; unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln; leicht löslich in kochendem Anilin. Der Schmelzpunkt liegt bei 255°; höher erhitzt zersetzt sich der Körper. In concentrirter Schwefelsäure löst er sich mit tieferer Farbe. Beim Erwärmen mit concentrirter Salpetersäure entsteht eine gelbe, in Alkohol und Aether unlösliche, in Benzol lösliche Verbindung. Reduktionsmittel erzeugen mit p-Dinitroazoxydiphenyl Benzidin.

Para-Azodiphenyl $\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N} \\ | \quad \quad \quad | \\ \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N} \end{array}$ kann erhalten werden durch Reduction von p-Nitrodiphenyl in ätherischer Lösung mit Natriumamalgam; oder durch trockne Destillation von Hydrazodiphenyl (s. unten). Am leichtesten lässt es sich gewinnen durch Oxydation einer heissen alkoholischen Lösung von Hydrazodiphenyl mittelst einer alkoholischen Eisenchloridlösung. Der entstehende rothe, pulverförmige Niederschlag wird abfiltrirt, mit Alkohol gewaschen und aus Benzol umkrystallisirt. — Orangerothe Blättchen, die bei 249° bis 250° schmelzen. Unlöslich in Wasser, Alkohol, Eisessig; leicht löslich in Aether.

Isodinitroazodiphenyl $\text{C}_{24}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{O}_4$ oder $\text{C}_{24}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{O}_4^{79}$. Diesen Formeln entsprechend kann die Verbindung entweder ein Azokörper: $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2) \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N} = \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)$, oder eine Hydrazoverbindung: $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2) \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)$ sein. Sie entsteht beim Behandeln einer alkoholischen Lösung von Isodinitrodiphenyl mit Natriumamalgam, Abfiltriren der sich ausscheidenden gelben Flocken, Waschen derselben mit Alkohol, und Umkrystallisiren aus siedendem Alkohol. — Gelbes Pulver, das bei 187° schmilzt, sich in Chloroform und Benzol leicht löst. In Schwefelsäure löst sich der Körper mit braunrother Farbe.

Para-Hydrazodiphenyl $\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \\ | \quad \quad \quad | \\ \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \end{array}$ wird erhalten beim Erhitzen von Azoxydiphenyl mit alkoholischem Schwefelammonium im Einschmelzrohre auf 100°. Beim Erkalten scheidet sich aus der klaren Lösung die Verbindung in weissen perlmutterglänzenden Krystallen aus, die, aus Alkohol umkrystallisirt, bei 247° schmelzen. — Es ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol und Eisessig, leichter in Aether. Beim Stehen an der Luft tritt Bräunung ein. Beim Erhitzen mit Salzsäure bis auf 280° wurde die Substanz nicht verändert.

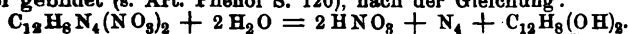
Tetrazoverbindungen.

Die von Griess¹⁵⁾ entdeckten, in diesem Abschnitte angeführten Verbindungen können auch als Diazoverbindungen der Diphenylreihe bezeichnet werden, indem dieselben, was Entstehungsweisen, chemisches und physikalisches Verhalten anbelangt, die vollkommenste Analogie mit den Diazoderivaten des Benzols zeigen. Die Grundsatz dieser Reihe, das Tetrazodiphenyl $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_4$, konnte ebenso wenig wie das ihm entsprechende Diazobenzol in freiem Zustande erhalten werden.

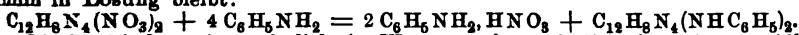
Tetrazodiphenylchlorid $\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N} = \text{NCl} \\ | \quad \quad \quad | \\ \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N} = \text{NCl} \end{array}$. Das Platindoppelsalz dieser Verbindung $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_4\text{Cl}_2 \cdot \text{PtCl}_4^{15)}$ entsteht durch Fällung einer verdünnten Lösung von Tetrazodiphenylnitrat oder -sulfat mit Platinchlorid. Es bildet kleine, gelbe, hexagonale Tafeln, die in Wasser, Alkohol und Aether fast unlöslich sind, und sich am Lichte bräunen. — Mit dem vier- bis sechsfachen Gewichte Soda erhitzt, liefert das Platindoppelsalz Para-Dichlordiphenyl.

Tetrazodiphenylperbromid $\begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_4\text{N}=\text{NBr}_3 \\ \text{C}_6\text{H}_4\text{N}=\text{NBr}_3 \end{matrix}$ ¹⁵⁾ fällt auf Zusatz von Bromwasser zu einer wässrigen Auflösung von Tetrazodiphenylnitrat in Form runder rötlicher Krystalle aus, die durch rasches Auswaschen mit Wasser und Trocknen über Schwefelsäure analysenrein erhalten werden. Der Körper ist sehr zersetzlich: entwickelt bei gewöhnlicher Temperatur Brom und giebt beim Kochen mit Alkohol, sowie beim Erhitzen mit Soda Paradibromdiphenyl.

Tetrazodiphenylnitrat $\begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_4\text{N}=\text{N}.\text{NO}_3 \\ \text{C}_6\text{H}_4\text{N}=\text{N}.\text{NO}_3 \end{matrix}$ ¹⁵⁾ wird mit Leichtigkeit erhalten beim Einleiten von salpetriger Säure in kalte, concentrirte, wässrige Lösung von salpetersaurem Benzidin. Man filtrirt von einem braunen Nebenproducte ab, setzt zu dem Filtrat das doppelte Volumen Alkohol und fügt Aether hinzu, so lange noch weisse Krystalle ausgefällt werden. Durch Auflösen der letzteren in wenig Wasser und Fällen mit Aether-Alkohol werden sie vollkommen rein ausgeschieden und bilden weisse oder schwach gelblich gefärbte Nadeln. Beim Erhitzen explodirt die Verbindung wie das ihr analog zusammengesetzte Diazobenzolnitrat. Beim Kochen mit Wasser wird unter Freiwerden von Salpetersäure und Stickstoff γ-Diphenol gebildet (s. Art. Phenol S. 120), nach der Gleichung:



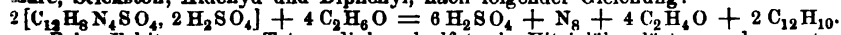
Tetrazodiphenyl-amidobenzol $\begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_4\text{N}=\text{N}.\text{NHC}_6\text{H}_5 \\ \text{C}_6\text{H}_4\text{N}=\text{N}.\text{NHC}_6\text{H}_5 \end{matrix}$ ¹⁵⁾ fällt als gelbe krystallinische Masse aus, wenn Anilin zu einer wässrigen Auflösung von Tetrazodiphenylnitrat hinzugefügt wird; während das nebenbei gebildete salpetersaure Anilin in Lösung bleibt:



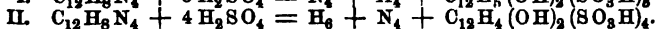
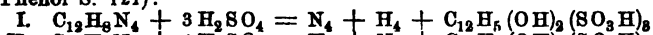
Die Verbindung ist unlöslich in Wasser; schwer löslich in heissem, Alkohol und Aether, aus welchen sie in lanzettartigen, sternförmig gruppirten, gelben Krystallen erhalten werden kann. Sie explodirt beim Erhitzen, und wird durch Mineralsäuren unter Stickstoffentwicklung zersetzt.

Tetrazodiphenylimid $\begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_4\text{N}=\text{N}.\text{N} \\ \text{C}_6\text{H}_4\text{N}=\text{N}.\text{N} \end{matrix}$ ¹⁵⁾ entsteht nach der Gleichung: $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_4\text{Br}_2 + 8\text{NH}_3 = 6\text{NH}_4\text{Br} + \text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_6$ beim Behandeln von Tetrazodiphenylperbromid mit Ammoniak. Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus heissem Alkohol wird die Verbindung rein erhalten, in Form kleiner, glänzender, weisser oder schwach gelblich gefärbter Tafeln. Bei 127° schmilzt es zu einem gelben Oel, das bei weiterem Erhitzen sich explosionsartig zersetzt. Der Körper ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol und Aether, leichter löslich in heissem Alkohol. Er reagirt vollkommen neutral und verbindet sich weder mit Säuren noch mit Alkalien. Durch concentrirte Salpetersäure oder Schwefelsäure wird er zersetzt.

Tetrazodiphenylsulfat $\begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_4\text{N}=\text{N} \\ \text{C}_6\text{H}_4\text{N}=\text{N} \end{matrix} \begin{matrix} \text{SO}_4 \\ \text{SO}_4 \end{matrix}$ ¹⁵⁾ wird erhalten durch Vermischen einer concentrirten wässrigen Lösung von Tetrazodiphenylnitrat mit der genügenden Menge kalter, mit ihrem gleichen Volum Wasser verdünnter, Schwefelsäure. Auf Zusatz von Aether-Alkohol fällt das Sulfat als weisses krystallinisches Pulver, oder in weissen Nadeln aus, die beim Erhitzen mit Heftigkeit explodiren. Es entsteht auch beim Einleiten von salpetriger Säure in eine gut gekühlte wässrige Lösung von Diphenylsulfat ⁴⁴⁾ und Zusetzen von Aether-Alkohol; wobei es als braunes Oel sich ausscheidet, das beim Kochen mit Wasser γ-Diphenol liefert. Beim Kochen mit Alkohol zerfällt die Verbindung zu Schwefelsäure, Stickstoff, Aldehyd und Diphenyl, nach folgender Gleichung:



Beim Erhitzen von Tetrazodiphenylsulfat, in Vitriolöl gelöst, werden unter Stickstoffentwicklung Diphenoltrisulfosäure und Diphenoltetrasulfosäure gebildet (s. Art. Phenol S. 121):



In aller neuester Zeit haben die Farbenfabriken, vormals Fr. Bayer & Co. in Elberfeld ^{*)}, ein Patent auf die Herstellung von Farbstoffen genommen, die sie erzeugen durch Einwirkung von Tetrazodiphenylsulfat auf Oxybenzoesäuren. Benzidinsulfat wird in Wasser suspendirt und mittelst Salzsäure und Natriumnitrit

^{*)} D. P. 31658 vom 14. Juni 1884; Ber. 1885, Ref. S. 394.

diazotirt. Die entstandene Tetrazodiphenylsulfatlösung wird in eine Auflösung von einer der Oxybenzoesäuren in ganz verdünnter Natronlauge einfließen gelassen. Es fällt ein in Wasser fast unlöslicher Niederschlag aus, der abgepresst und neutral gewaschen wird. Die in der Presse zurückbleibende Paste eignet sich direct zum Färben und Drucken; sie färbt ungebeizte Baumwolle im kochenden Seifenbade echt schwefelgelb.

Diphenyldihydrazinsulfonsaures Kalium⁸⁰⁾ $C_{12}H_9(N_2H_2SO_3K)_2 + 2H_2O$ wurde von E. Fischer aus Benzidin dargestellt und daraus durch Kochen mit Salzsäure: Diphenyldihydrazinhydrochlorat $C_{12}H_9(N_2H_3.HCl)_2$ erhalten.

5. Sulfoderivate.

Diphenylmonosulphydrat, Diphenylmercaptan⁸¹⁾ $C_{12}H_9SH$ wurde erhalten durch Reduction von Diphenylsulfonchlorid (s. Diphenylsulfonsäure) mit Zinn und Salzsäure, und Behandeln des Reductionsproductes mit Wasserdämpfen. Im Kühlrohre verdichtet sich das Mercaptan zu einer schneeweißen Masse, die sich vollständig in Alkalien löst. Der Schmelzpunkt liegt bei 110° bis 111° . Der Körper ist löslich in Alkohol, Aether und Eisessig, leichter in Benzol und Schwefelkohlenstoff. Der Luft ausgesetzt geht er in Diphenyldisulfid über.

Das Bleisalz $(C_{12}H_9S)_2Pb$ wird erhalten durch Zusammengiessen heisser essigsaurer Lösungen von Mercaptan und Bleiacetat, und bildet dunkel rothbraune mikroskopische Krystalle.

Quecksilberdiphenylmercaptid $(C_{12}H_9S)_2Hg$, weisse krystallinische Fällung.

Diphenylmonosulfacetsäure $C_{12}H_9S.CH_3.CO.OH$ ⁸¹⁾ entsteht durch Vermischen der Lösungen von Diphenylmercaptan und Chloroessigsäure in Natronlauge und Ansäuern mit Salzsäure. Durch Umkrystallisiren der Fällung aus Alkohol erhält man die Säure in Krystallen, die bei 169° bis 170° schmelzen, schwer löslich in Wasser und Alkohol, leichter in Aether, Benzol, Schwefelkohlenstoff sind.

Amidodiphenylmercaptan $(NH_2)C_{12}H_9SH$ ⁸²⁾, Paramidodiphenylparasulphydrat $NH_2 \langle \rangle \langle \rangle SH$ wird gebildet beim Kochen von Nitrodiphenylsulfonsäurechlorid (s. Nitrodiphenylsulfonsäure) mit Zinn und Salzsäure. Auf Zusatz von Wasser zu der Reductionslösung scheidet sich ein gelblicher Niederschlag aus, der in Natronlauge gelöst, filtrirt, mit Salzsäure gefällt und aus salzsäurehaltigem Wasser umkrystallisirt, das reine Chlorhydrat des Mercaptans $SH.C_{12}H_9NH_2.HCl$ liefert. — Kleine perlmutterglänzende Blättchen, die durch Wasser unter Abscheidung einer amorphen, gelb werdenden Masse zersetzt werden. — Wird die alkalische Lösung des Amidodiphenylmercaptans mit chloressigsäurem Kali versetzt, so scheidet sich ein Salz der

Amidodiphenylsulfacetsäure $(NH_2)C_{12}H_9S.CH_3.CO.OH$ ⁸²⁾ ab. Die Säure bildet körnige, schwach krystallisirte Massen, oder Blättchen; schmilzt über 200° , und ist in heissem Wasser schwer löslich.

Diphenyldisulphydrat $C_{12}H_9(SH)_2$ ⁸¹⁾ entsteht aus Diphenyldisulfonsäurechlorid durch Behandeln mit Zinn und Salzsäure, Auflösen des Reductionsproductes in Natronlauge, Füllen mit Salzsäure und Umkrystallisiren aus kochendem Alkohol. Es bildet farblose Blättchen vom Schmelzpunkt 170° , löst sich in Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff, leichter in Benzol. Mit Bleisalzen giebt es ein braunrothes Mercaptid.

Diphenyldisulfacetsäure⁸¹⁾ $C_{12}H_9 \begin{smallmatrix} SCH_2.CO_2H \\ SCH_2.CO_2H \end{smallmatrix}$ wird wie die entsprechende Monoverbindung erhalten. Sie bildet schiff förmige Krystalle, die bei 252° schmelzen, sich schwer in Wasser und Alkohol, fast gar nicht in Schwefelkohlenstoff, Benzol, Aether lösen.

Amidodiphenyldisulphydrat $(SH)C_6H_4.C_6H_5(NH_2)(SH)$ ⁸³⁾ wird erhalten durch Kochen von Mononitrodiphenyldisulfonsäurechlorid mit Zinn und Salzsäure. Beim Erkalten scheiden sich aus der filtrirten Lösung lange seilenglänzende Nadeln eines Zinndoppelsalzes aus, welches mit Wasser ausgekocht eine gelbe krümlige Masse hinterlässt. Diese, mit siedendem Alkohol extrahirt, liefert auf Zusatz von Wasser lange farblose Nadeln der Amidoverbindung, die bei 153° schmelzen.

Diphenylsulfid $C_{12}H_9 \begin{smallmatrix} C_{12}H_9 \\ >S \end{smallmatrix}$ ⁸¹⁾ wird erhalten bei der trocknen Destillation von Bleidiphenylmercaptid, wobei es sich im Retortenhalse als ein bald erstarrendes Oel verdichtet. Die Verbindung krystallisirt aus Eisessig in grossen glänzenden Blättchen, die bei 171° bis 172° schmelzen, und in Alkohol, Aether, Benzol, Eisessig und Schwefelkohlenstoff mässig löslich sind.

Diphenylensulfid $\begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_5 \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{matrix} \text{S}$, von Stenhouse⁹¹⁾ aufgefunden und Paraphenylsulfid benannt, entsteht beim Durchleiten von Schwefelphenyl durch eine glühende Verbrennungsröhre⁹²⁾. Durch Fractioniren des Productes und Umkrystallisiren des zwischen 300° bis 330° Uebergelenden aus Alkohol erhält man den Körper rein. Krystallisirt aus Alkohol in langen seidenglänzenden Nadeln oder Blättchen, die bei 97° schmelzen und bei 332° bis 333° sieden. Die Verbindung ist sehr leicht löslich in heissem Alkohol, Aether und Benzol. Bei der Oxydation entsteht Diphenylensulfon. Gegen Reductionsmittel ist Diphenylensulfid sehr beständig.

Diphenyldisulfid $\begin{matrix} \text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{S} \\ | \\ \text{C}_{12}\text{H}_9\text{S} \end{matrix}$ ⁸¹⁾ bildet sich durch Einwirkung des atmosphärischen Sauerstoffs auf Diphenylmercaptan und wird am besten erhalten durch Oxydation des Mercaptans mittelst verdünnter Salpetersäure. Durch Umkrystallisiren des Rohproductes aus Eisessig erhält man das Disulfid in farblosen flachen Nadeln, welche bei 148° bis 150° schmelzen, in Alkohol und Schwefelkohlenstoff ziemlich leicht, in Aether und Eisessig schwieriger löslich sind. Im Gegensatz zu Diphenylmercaptan löst sich die Verbindung nicht in Alkalien.

Diphenyldisulfid $\text{C}_6\text{H}_5 < \text{S} > \text{C}_6\text{H}_5$ ist ein Benzolderivat und kein Abkömmling des Diphenyls⁹³⁾. Es entsteht neben Schwefelphenyl und Phenylsulfhydrat bei der trocknen Destillation von benzolsulfosaurem Natrium⁹⁴⁾, sowie beim Behandeln von Benzol mit Chlorschwefel in Gegenwart von Aluminiumchlorid. Gräbe stellt die Verbindung dar durch Erhitzen von 100 g Phosphorpentasulfid und 200 g Phenol in einer nur zu einem Drittel mit der Mischung angefüllten Retorte. Man erhitzt ganz allmählig, bis sich schliesslich der Retorteninhalt in eine schwarze poröse Masse verwandelt hat. Durch Fractionirung trennt man die hochsiedenden Theile des Destillates vom Schwefelphenyl, und krystallisirt das beim Erkalten sich Ausscheidende aus Alkohol und Benzol um. — Diphenyldisulfid krystallisirt in grossen, farblosen, glänzenden Prismen. Es schmilzt bei 154° bis 155°⁹⁵⁾, sublimirt in Nadeln und siedet ungefähr bei 360°. Es ist in Wasser nicht, in kaltem Alkohol schwierig, etwas besser in siedendem Alkohol löslich; von Benzol, Aether, Schwefelkohlenstoff wird es in der Kälte ziemlich leicht und von siedendem Benzol noch reichlicher gelöst. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit violetter Farbe; Wasser scheidet das Disulfid wieder unverändert aus. Concentrirte Salpetersäure liefert ein krystallinisches Nitroproduct⁹⁶⁾. — Bei der Oxydation mittelst Chromsäure entsteht Diphenyldisulfon. Durch Reductionsmittel wird das Disulfid nicht verändert⁹⁷⁾.

Tetrabromid $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{S}_2\text{Br}_4$, von Stenhouse⁹⁴⁾ Phenylensulfobromid benannt, entsteht durch Einwirkung eines Ueberschusses von wasserfreiem Brom auf eine kalte gesättigte Lösung von Diphenyldisulfid in wasserfreiem Schwefelkohlenstoff. Die sich ausscheidenden schwarzen Prismen werden mit kaltem Schwefelkohlenstoff gewaschen, abgepresst und im Vacuum getrocknet. Die Verbindung ist ziemlich löslich in Schwefelkohlenstoff und Tetrachlorkohlenstoff; verliert beim Stehen in trockener Luft Brom und wird von feuchter Luft unter Bromwasserstoffentwicklung zersetzt.

Diphenylsulfon $\begin{matrix} \text{C}_{12}\text{H}_9 \\ | \\ \text{C}_{12}\text{H}_9 \end{matrix} \text{SO}_2$ ⁸¹⁾ entsteht bei der Oxydation des Diphenylsulfids mittelst Kaliumpermanganat in essigsaurer Lösung, wobei man einige Tropfen Salzsäure zufügt, um den Manganniederschlag aufzulösen. — Farblose, zu Büscheln vereinte Blättchen, welche bei 214° bis 216° schmelzen, leicht in Alkohol, Schwefelkohlenstoff und Benzol, schwer in Aether löslich sind.

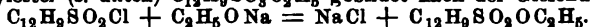
Diphenylensulfon, Parasulfobenzin von Stenhouse, $\begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_5 \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{matrix} \text{SO}_2$, entsteht bei mehrstündigem Digeriren von Diphenylensulfid mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure⁹¹⁾⁹²⁾. Durch Waschen mit Wasser und Umkrystallisiren aus siedendem Alkohol erhält man das Sulfon rein in langen, weissen, glänzenden Nadeln. Es schmilzt bei 230°; löst sich in Alkohol, Aether, Benzol, Schwefelkohlenstoff, nicht in Wasser. Es löst sich in heisser Schwefelsäure und Salpetersäure auf, und kann daraus unverändert wieder abgeschieden werden.

Diphenyldisulfon $\text{C}_6\text{H}_5 < \text{SO}_2 > \text{C}_6\text{H}_5$ ⁹³⁾. Ist wie das Diphenyldisulfid kein Diphenylderivat und entsteht aus diesem durch Oxydation mittelst Chromsäure (2½ Thle.) in eisessigsaurer Lösung. Nach dem Erkalten verdünnt

man mit Wasser und krystallisirt das Ausgeschiedene aus Benzol um. — Es krystallisirt in farblosen Säulen oder Tafeln, ist in Alkohol und Aether fast unlöslich; schwer löslich in kaltem Eisessig und Benzol, reichlicher beim Erwärmen. Es schmilzt erst über 300° , lässt sich unzersetzt sublimiren und destilliren. Säuren und Basen gegenüber verhält es sich vollkommen indifferent. Beim Glühen mit Natronkalk liefert es Benzol und etwas Diphenyl.

Diphenylmonosulfonsäure $C_{12}H_{10}SO_3H$ ⁸¹⁾ wurde erhalten bei der Reduction einer ätherischen Lösung von Diphenylmonosulfonsäurechlorid (s. unten) mittelst Natriumamalgam. Nach Entfernung des Aethers geht auf Zusatz von Wasser zu dem Rückstande die Säure in Lösung, und wird durch Fällen mit Salzsäure und Umkrystallisiren aus heissem Wasser rein, als weisses feinkörniges Krystallpulver erhalten.

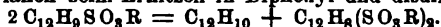
Bei Anwendung alkoholhaltigen Aethers bei der Darstellung der Säure wird deren Aethylester (s. unten) $C_{12}H_9SO_3C_2H_5$ gebildet nach der Gleichung:



Beim Kochen der Sulfonsäure mit verdünnter Salpetersäure entsteht neben der entsprechenden Sulfonsäure:

Trisulfondiphenylstickoxyd $(C_{12}H_9SO_2)_3NO$ ⁸¹⁾, welches aus Eisessig in glänzenden Nadelchen krystallisirt, die bei 178° schmelzen, und in Aether, Benzol, Schwefelkohlenstoff schwer löslich sind.

Diphenylsulfonsäure $C_{12}H_9SO_3H$ wird nach Latschinow ⁸³⁾ dargestellt*) durch Erwärmen von 1 Thl. Diphenyl mit 3 Thln. Vitriolöl auf dem Wasserbade, bis die obere Schicht verschwunden ist. Dann wird mit Wasser verdünnt und mit Kupferoxyd gekocht. Beim Erkalten scheidet sich das Kupfersalz der Monosulfonsäure aus, während alle Disulfonsäure gelöst bleibt. — Nach Engelhardt und Latschinow ⁸⁴⁾ bereitet man die Säure durch Erwärmen von 50 g Diphenyl mit 70 g Schwefelsäure auf dem Wasserbade, bis Wasser und Diphenyl zu entweichen beginnen. Man verdünnt mit Wasser, filtrirt von unverändertem Diphenyl ab, und sättigt das Filtrat unvollständig mit Potasche. Beim Erkalten krystallisirt das schwer lösliche Kaliumsalz der Monosulfonsäure. Bei weiterem Eindampfen krystallisirt ein Gemenge von mono- und disulfosauren Salzen, und zuletzt fällt das reine Kaliumsalz der Diphenyldisulfonsäure aus. — Aus einer concentrirten Lösung ihrer Salze fällt auf Zusatz von Salzsäure die Diphenylmonosulfonsäure als schneeweisser Niederschlag aus. Durch Auflösen desselben in wenig Wasser und Verdunstenlassen über Schwefelsäure erhält man die Säure in Form einer strahligen, bei etwa 130° schmelzenden Masse**). — Wird die Säure mit Kali geschmolzen, so entsteht Paraoxydiphenyl⁶⁾, weshalb der Diphenylmonosulfonsäure die Constitutionsformel: $\langle \rangle \langle \rangle \langle \rangle SO_3H$ zukommt. Die Salze der Säure zerfallen beim Erhitzen in Diphenyl und disulfosaure Salze⁸⁴⁾:



Kaliumsalz $C_{12}H_9SO_3K + H_2O$ ⁸⁴⁾ in kaltem Wasser schwer löslich, leichter in heissem. Beim Erkalten gesteht die Lösung zu einem Brei, gebildet aus zu Kugeln vereinten, äusserst feinen Haaren.

Bariumsalz $(C_{12}H_9SO_3)_2Ba$, erhältlich aus dem Kaliumsalz durch Fällen mit Chlorbarium, krystallisirt aus siedendem Wasser in kleinen Blättchen.

Calciumsalz $(C_{12}H_9SO_3)_2Ca$ krystallisirt wie das Bariumsalz aus siedendem Wasser in kleinen Blättchen.

Kupfersalz $(C_{12}H_9SO_3)_2Cu + 6 H_2O$ ⁸³⁾, hellgrüne Blättchen, löslich in 40 proc. Alkohol.

Diphenylmonosulfonsäureäthylester $C_{12}H_9SO_3C_2H_5$ ⁸¹⁾ entsteht durch Digestion von diphenylmonosulfonsaurem Silber mit Jodäthyl und Aether bei 100° , sowie als Nebenproduct bei der Darstellung der Diphenylsulfonsäure (s. oben). — Lange farblose, bei 73° bis 74° schmelzende Nadeln, welche sich in Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff, leichter in Benzol lösen.

Diphenylmonosulfonchlorid $C_{12}H_9SO_2Cl$ ⁸¹⁾, aus dem Kaliumsalze durch Einwirkung der äquivalenten Menge Phosphorpentachlorid erhalten, krystallisirt aus Eisessig in schwach gelb gefärbten Prismen, die bei 115° schmelzen, in Alkohol, Aether und Schwefelkohlenstoff löslich sind.

Diphenylmonosulfonamid $C_{12}H_9SO_2NH_2$ ⁸¹⁾ wird durch mehrstündige Digestion des Chlorids mit alkoholischem Ammoniak im geschlossenen Rohr bei 100° erhalten. Es krystallisirt aus Alkohol in kugelförmigen Aggregaten feiner Nadeln, die bei 227° bis 230° schmelzen, von Aether und Schwefelkohlenstoff leicht, von Wasser und Benzol fast gar nicht gelöst werden.

*) s. Beilstein, Handb. 1. Aufl., S. 1237. — **) Schultz, Inaug.-Diss. Königsberg 1884, S. 28.

Diphenylmonosulfocyanid $C_{12}H_9SCN^{81)}$ wird in nicht ganz reinem Zustande erhalten bei Einwirkung einer ätherischen Lösung von Jodcyan auf Diphenylmercaptanblei, Extraction des Reactionsproductes mit kochendem Eisessig, welcher beim Erkalten Diphenyldisulfid ausscheidet, während aus dem Filtrate durch Zusatz von Wasser und Umkrystallisiren aus Alkohol gegen 84^0 schmelzende Krystallmassen des Cyanids erhalten werden.

Diphenyldisulfonsäure $C_{12}H_6(SO_3H)_2$ wurde erhalten⁸⁵⁾ durch Auflösen von Diphenyl in warmer englischer Schwefelsäure und Verdünnen mit viel Wasser. Die warme verdünnte Lösung wurde mit kohlensaurem Kali neutralisirt, worauf sich beim Erkalten Krystalle von disulfosaurem Kalium ausschieden, die durch Umkrystallisiren leicht rein erhalten wurden. Durch Ueberführung derselben in das Bleisalz und -Zersetzen des letzteren mittelst Schwefelwasserstoff wurde die Säure frei gemacht, und durch Eindampfen ihrer wässerigen Lösung auf dem Wasserbade und Trocknen über Schwefelsäure rein dargestellt. Sie bildet farblose, prismatische, an der Luft zerfliessliche Krystalle, welche bei $72,5^0$ schmelzen und über 200^0 erhitzt werden können, ohne sich zu zersetzen. Die Salze der Säure sind sehr beständig. Mit Natriumamalgam behandelt, geht die Disulfonsäure in Diphenylmonosulfonsäure über⁸¹⁾. Beim Schmelzen mit Kali entsteht γ -Diphenol⁸⁴⁾, weshalb Diphenyldisulfonsäure als eine Diparaverbindung aufzufassen ist.

Kaliumsalz $C_{12}H_6(SO_3K)_2 + 2\frac{1}{2}H_2O^{84)}$ ⁸⁶⁾ krystallisirt in farblosen, durchsichtigen, zolllangen Säulen, häufig in Zwillingen mit einspringenden Winkeln. In trockner Luft verwittert es rasch. Es ist schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in heissem, unlöslich in Alkohol. Es zersetzt sich erst bei Rothgluth. — Mitunter erhielt Fittig⁸⁶⁾ ein Kaliumsalz $C_{12}H_6(SO_3K)_2 + 2H_2O$, das in grossen, stark, glänzenden Tafeln krystallisirte, die an zwei Seiten abgerundet waren. Beim Erhitzen eines Gemenges von Kaliumsalz und Cyankalium entsteht Diphenyldicyanid⁸⁴⁾. — Wird das Salz mit der dreifachen Menge Kali verschmolzen, die Schmelze in Wasser gelöst, und mit Salzsäure angesäuert, so fällt ein voluminöser Niederschlag, der nicht schmelzbar, unlöslich in Weingeist, löslich in Kalilauge und Ammoniak ist. Das entstandene Salz besitzt die Formel $C_6H_4 \cdot SO_3K^{84)}$ und

liefert, für sich erhitzt, disulfonsaures Kalium und γ -Diphenol, welches überdestillirt.

Calciumsalz $C_{12}H_6S_2O_6Ca^{86)}$ entsteht beim Erhitzen einer Lösung des Kaliumsalzes mit Chlorcalciumlösung. Der entstehende krystallinische Niederschlag ist in kaltem wie in siedendem Wasser sehr wenig löslich.

Bariumsalz $C_{12}H_6S_2O_6Ba^{86)}$, aus dem Kaliumsalz oder der mit Salzsäure versetzten Lösung der freien Säure durch Zusatz von Chlorbarium erhalten, ist in Wasser und Mineralsäuren fast so unlöslich wie Bariumsulfat, und zersetzt sich erst bei Rothgluth.

Bleisalz $C_{12}H_6S_2O_6Pb^{86)}$ fällt auf Zusatz von Bleinitrat zu der Lösung des Kaliumsalzes als schwerer krystallinischer Niederschlag, unlöslich in Wasser, löslich in Säuren.

Silbersalz $C_{12}H_6S_2O_6Ag_2^{86)}$ krystallisirt, wenn man die heiss gesättigte Lösung des Kaliumsalzes mit Silbernitrat versetzt, beim Erkalten in kleinen farblosen Blättchen. Leicht löslich in heissem und kaltem Wasser.

Diphenyldisulfonsäurechlorid $C_{12}H_6(SO_2Cl)_2^{81)}$ wird aus diphenyldisulfonsaurem Kalium bei Anwendung eines Ueberschusses von Phosphorpentachlorid gewonnen. Es krystallisirt aus Eisessig in glasglänzenden Prismen; schmilzt bei 203^0 ; löst sich in Alkohol, Aether, Benzol, schwieriger in Schwefelkohlenstoff.

Diphenyldisulfamid⁸¹⁾ $C_{12}H_6(SO_2NH_2)_2$ (dem Monosulfamid analog gewonnen) krystallisirt aus siedendem Wasser in weissen Nadeln, die über 300^0 schmelzen, in Alkohol und Benzol wenig, in Schwefelkohlenstoff und Aether leicht löslich sind.

Para-Nitrodiphenyl-parasulfonsäure $C_{12}H_6(NO_2)SO_3H^{82)}$ wird in Form ihrer Salze erhalten durch Auflösen von Paranitrodiphenyl in seinem doppelten Gewichte warmer concentrirter Schwefelsäure, Eingiessen der Masse in Wasser und Zusetzen von Kupfervitriollösung, wobei das schwer lösliche Kupfersalz ausfällt. Auch durch Auflösen von Diphenylmonosulfonchlorid (s. oben) in rauchender Salpetersäure, Ausgiessen der Lösung in Wasser, und Umkrystallisiren der Fällung aus Eisessig ist das Chlorid der Säure erhältlich. Diese beiden Entstehungsarten charakterisiren die Säure als Diparaverbindung.

Natriumsalz $C_{12}H_6(NO_2)SO_3Na^{82)}$ wird erhalten durch Kochen des Kupfersalzes mit Sodälösung in kleinen perlmutterglänzenden Blättchen. Schwer löslich in Wasser.

Bariumsalz $[C_{12}H_6(NO_2)SO_3]_2Ba + 4H_2O^{82)}$, feine, weisse, glänzende Nadeln.

Kupfersalz $[C_{12}H_8(NO_2)SO_3]_2Cu + 4H_2O$, kleine, rhomboëdrische, blaue Krystalle.

Nitrodiphenylsulfonchlorid $C_{12}H_8(NO_2)SO_2Cl$ ⁸²⁾ entsteht aus dem Natriumsalz mit Phosphorpentachlorid, und krystallisirt aus Eisessig in bei 178° schmelzenden Nadeln.

Nitrodiphenylsulfamid $C_{12}H_8(NO_2)SO_2NH_2$ ⁸³⁾ entsteht durch zwei-stündige Digestion des Chlorids mit alkoholischem Ammoniak, und schmilzt bei 228°.

Nitrodiphenylsulfonsäureäthylester $C_{12}H_8(NO_2)SO_3C_2H_5$ ⁸²⁾, aus einer ätherischen Lösung des Sulfonchlorids bei Einwirkung von Natriumamalgam sowie aus dem Silbersalze mit Jodmethyl erhalten, schmilzt bei 168° bis 169°.

Nitrodiphenyldisulfonsäure $C_{12}H_7(NO_2)(SO_3H)_2$ ⁸²⁾. Das Chlorid dieser Säure entsteht durch Auflösen des Diphenyldisulfonchlorids in dem zehnfachen Gewichte rother rauchender Salpetersäure unter gelindem Erwärmen. Hierauf setzt man zu der Lösung 10 Thle. concentrirte Schwefelsäure hinzu, lässt die Temperatur nicht über 60° steigen, und giesst die Flüssigkeit in kaltes Wasser. Der entstehende Niederschlag wird getrocknet und liefert nach dem Umkrystallisiren aus heissem Eisessig schwach gelbe, dicke, glänzende Krystalle des Chlorids, welche bei 130° bis 131° schmelzen. — Bei der Reduction mit Zinn und Salzsäure liefert dieses Chlorid Amidodiphenyldisulphydrat (s. oben).

Dinitrodiphenyldisulfonsäure $C_{12}H_6(NO_2)_2(SO_3H)_2$ ⁸²⁾. Das Chlorid entsteht beim Digeriren von 1 Thl. Diphenyldisulfonchlorid mit 10 Thln. rauchender Salpetersäure und 10 Thln. Vitriolöl bei 90° bis 95°. Weitere Behandlung wie oben. — Das Chlorid $C_{12}H_6(NO_2)_2(SO_3Cl)_2$ schmilzt bei 166°.

Benzidinsulfonsäure, Benzidinschwefelsäure, richtiger Hydrazobenzolsulfonsäure s. Bd. I, S. 1119. Da die Azobenzolsulfonsäure, aus welcher sie entsteht, ein Paraderivat ist ⁸⁶⁾, diese aber meist keinen molekularen Umlagerungen unterliegen, so ist die Säure wahrscheinlich folgendermaassen constituirte: $C_6H_5NH.NHC_6H_4SO_3H$, und demgemäss kein Diphenylderivat.

Amidodiphenylsulfaminsäure $(NH_2)C_6H_4.C_6H_4NH.SO_3H$ ⁸⁷⁾, eigentliche Benzidinsulfonsäure, wurde in neuester Zeit erhalten durch Erwärmen von Azobenzol mit einem beträchtlichen Ueberschuss von Ammonbisulfit und Alkohol in einer Druckflasche auf dem Wasserbade. Nach einigen Stunden wird filtrirt, der Rückstand mit Wasser und Alkohol gewaschen und in heisser verdünnter Soda gelöst. Aus der filtrirten Lösung wird auf Zusatz von Säuren die Benzidinsulfonsäure als gelatinöse, fast amorphe Masse gefällt. Die Säure verwandelt sich auf Zusatz von concentrirter Schwefelsäure in schwefelsaures Benzidin. — Sie bildet farblose krystallinische Alkalisalze.

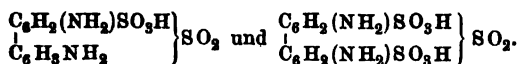
Benzidindisulfonsäure $C_{12}H_6(NH_2)_2(SO_3H)_2$ ⁸⁸⁾ entsteht, wenn Benzidin mit der doppelten Menge rauchender Schwefelsäure kurze Zeit im Oelbade auf etwa 170° erhitzt wird. Man reinigt sie durch Waschen mit heissem Wasser, Auflösen in verdünntem Ammoniak und Wiederausfällen mit Salzsäure. — Sie krystallisirt in sehr kleinen, weissen, vierseitigen Blättchen, die in kochendem Wasser sehr wenig, in Alkohol und Aether fast gar nicht löslich sind. Die wässrige Lösung wird durch Bromwasser grün gefärbt; beim Erhitzen verschwindet die Färbung. Mit Nitrophenol, Glycerin und Schwefelsäure ⁸⁹⁾ behandelt, liefert Benzidindisulfonsäure eine Dichinolyldisulfosäure $C_{18}H_{10}N_2(SO_3H)_2$. Beim Diazotiren ⁸⁹⁾ entsteht Tetrazodiphenyldisulfonsäure, s. unten.

Bariumsalz $C_{12}H_6(NH_2)_2(SO_3)_2Ba + 5H_2O$ krystallisirt in dünnen, glänzend weissen, vier- bis sechsseitigen Blättchen. Wird das Salz auf 150° erhitzt, und mit einer, zur Lösung unzureichenden Menge Wasser behandelt, so verwandelt es sich in kurze dicke Nadeln, denen die Formel $C_{12}H_6(NH_2)_2(SO_3)_2Ba + 2H_2O$ zukommt.

Silbersalz $C_{12}H_6(NH_2)_2(SO_3Ag)_2$ fällt als weisses krystallinisches Pulver nieder, wenn die ammoniakalische Lösung der Säure mit Silbernitrat versetzt wird.

Tetrazodiphenyldisulfosäure $C_6H_4N=NSO_3H$ ⁸⁹⁾, durch Einwirkung von salpetriger Säure auf in Wasser vertheilte Benzidindisulfonsäure erhalten, bildet mikroskopische, gelblich weisse Prismen, die in kaltem Wasser fast unlöslich sind. — Mit Naphtylaminen, Methylanilin, Methylnaphtylamin und deren Sulfosäuren combinirt, liefert die Tetrazoverbindung Farbstoffe ⁸⁹⁾. Ebenso mit Naphtionsäure einen rothen Farbstoff, der Baumwolle ohne Beizmittel färbt ⁸⁹⁾ ⁹⁰⁾.

Farbstoffe aus Sulfonsäuren des Benzidins ⁸⁹⁾ ⁹⁰⁾. Wenn man Benzidin mit einem grossen Ueberschusse an Schwefelsäure über 170° erhitzt, entstehen neben der Benzidindisulfonsäure: Tri- und Tetrasulfonsäure, sowie eine Mono- und eine Disulfosäure des Benzidinsulfons:



Die Schmelze wird in Wasser eingetragen. Hierbei lösen sich die Tri- und Tetrasulfosäure des Benzidins auf, während Benzidindisulfosäure sowie die Sulfosäuren des Benzidinsulfons sich absetzen.

Die Tri- und Tetrasulfosäure des Benzidins $\text{C}_{12}\text{H}_5(\text{NH}_2)_2(\text{SO}_3\text{H})_3$ und $\text{C}_{12}\text{H}_5(\text{NH}_2)_2(\text{SO}_3\text{H})_4$ geben mit Aminen und Phenolen rothe und violette Farben. Zur Trennung beider Körper werden die Barytsalze dargestellt; das der Trisulfosäure ist in Wasser leicht löslich, das der Tetrasulfosäure schwer löslich.

Das Gemenge der Benzidindisulfosäure und der beiden Sulfosäuren des Benzidinsulfons giebt mit Aminen und Phenolen und deren Sulfosäuren rothviolette bis violette Farben. Die beiden Sulfosäuren des Benzidinsulfons liefern rothe, violette und blaue Farbstoffe. Um sie von Benzidindisulfosäure zu trennen, kocht man das Gemenge mit Wasser auf: es löst sich die Disulfosäure des Benzidinsulfons, während die anderen beiden Körper selbst in heissem Wasser fast unlöslich sind. Durch Ueberführung in ihre Calcium- oder Bariumsalze lassen sich die beiden Säuren trennen. Das Bariumsalz der Monosulfosäure des Benzidinsulfons scheidet sich beim Erkalten der concentrirten Lösung in gelben Krystallen aus, während das der Benzidindisulfosäure in Lösung bleibt.

Zur Darstellung von Farbstoffen werden die Sulfosäuren durch Einwirkung von salpetriger Säure in Tetrazoverbindungen übergeführt, die man auf die in Lösung befindlichen Amine und Phenole resp. deren Sulfosäuren einwirken lässt.

Im Anhang an die Sulfosäuren des Benzidins sei hier derjenigen Verbindungen gedacht, die Limpricht und seine Schüler durch Reduction aus Azobenzoldisulfosäuren erhalten haben. Sie bezeichnen dieselben als Hydrazobenzolsulfosäuren. Da diese Körper jedoch mit salpetriger Säure in Diazo- resp. Tetrazoverbindungen übergehen, so sind sie vielleicht Benzidinsulfonsäuren⁹⁶⁾.

Hydrazobenzolsulfosäure $\text{C}_{12}\text{H}_9(\text{NH})_2\text{SO}_3\text{H} + 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ ⁹⁶⁾, isomer mit der sogenannten Benzidinschwefelsäure von Griess (s. Bd. I, S. 1119), entsteht beim Erhitzen von Hydrazobenzoldisulfosäure (s. unten) mit Wasser im Rohre auf 200° bis 210°. Der Röhreninhalt wird nach vollendeter Reaction mit Bariumcarbonat gekocht, das Filtrat eingedampft und nach dem Fällen des Baryts die Lösung über Schwefelsäure verdunstet. — Aus Alkohol krystallisirt die Säure in gelben Nadeln, die in Wasser leicht löslich sind.

Das Kaliumsalz $\text{C}_{12}\text{H}_9(\text{NH})_2\text{SO}_3\text{K} + 4\text{H}_2\text{O}$ und das Bariumsalz $[\text{C}_{12}\text{H}_9(\text{NH})_2\text{SO}_3]_2\text{Ba} + 4\text{H}_2\text{O}$ bilden leicht lösliche, gelbe Blätter; das Bleisalz $[\text{C}_{12}\text{H}_9(\text{NH})_2\text{SO}_3]_2\text{Pb} + 3\text{H}_2\text{O}$ leicht lösliche röthliche Nadeln.

Chlorid $\text{C}_{12}\text{H}_9(\text{NH})_2\text{SO}_3\text{Cl}$ krystallisirt aus Aether in gelben Blättchen, die erst über 240° schmelzen.

Meta-Hydrazobenzoldisulfosäure, Hydrazosulfobenzolsäure $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{N}_2(\text{SO}_3\text{H})_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ entsteht aus Meta-Azobenzoldisulfosäure durch Behandlung mit Natronlauge und Eisenvitriol und Fällen des alkalischen Filtrats mit Salzsäure; ferner bei anhaltender Digestion der Lösung des azodisulfosauren Natriums mit Natriumamalgam, oder bei Behandlung des Salzes mit Zinkstaub und Natronlauge. Am besten gelingt die Reduction bei Anwendung einer sauren Zinnchlorürlösung⁹⁷⁾. Ebenso entsteht die Säure auf Zusatz einer sauren Zinnchlorürlösung zur Lösung der freien m-Azoxybenzoldisulfosäure oder ihrer Salze⁹⁸⁾. — Farblos, monokline Prismen. Schwer löslich in kaltem und heissem Wasser, fast unlöslich in Alkohol und Aether. Bei 170° verliert die Säure ihr Krystallwasser; bei stärkerem Erhitzen verkohlt sie ohne zu schmelzen. — Von Reductionsmitteln wird die Säure nicht, von Oxydationsgemischen nur schwer angegriffen. Bei 12- bis 15 stündigem Erhitzen mit verdünnter Salzsäure auf 230° zerfällt sie in Benzidin und Schwefelsäure⁹⁹⁾. Salpetrige Säure bildet ein Diazoderivat (s. unten).

Kaliumsalz $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{S}_2\text{O}_6\text{K}_2 + 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ ⁹⁷⁾, leicht lösliche, weisse, monokline Prismen. — Natriumsalz $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{S}_2\text{O}_6\text{Na}_2 + 3\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ ⁹⁸⁾, grosse, gelbe, monokline Prismen; leicht löslich in Wasser. — Calciumsalz $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{S}_2\text{O}_6\text{Ca} + 4\text{H}_2\text{O}$ ⁹⁸⁾, durchsichtige monokline Prismen. — Bariumsalz $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{S}_2\text{O}_6\text{Ba} + 4\text{H}_2\text{O}$ ⁹⁷⁾⁹⁸⁾, farblose Prismen oder Tafeln, die an der Luft verwittern und sich bräunen; ziemlich schwer löslich in Wasser. — Bleisalz $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{S}_2\text{O}_6\text{Pb} + 4\text{H}_2\text{O}$. Schwach röthlich gefärbte rhombische Krystalle; schwer in kaltem, leichter in heissem Wasser löslich.

Diazoderivat $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{N}_4\text{S}_2\text{O}_8 + 2\text{H}_2\text{O}$ ⁹⁹⁾ wird erhalten durch Einleiten von salpetriger Säure in eine abgekühlte wässrige Lösung von m-hydrazobenzoldisulfosaurem Kalium. Wenn die Lösung lichtgelb geworden ist, hört man mit dem Einleiten auf, rührt um, und lässt 12 Stunden in der Kälte stehen. — Aus Wasser

krystallisirt die Verbindung in schmutzig-weißen, rhombischen Tafeln, aus Alkohol in feinen Nadeln. Sie löst sich ziemlich leicht in warmem Wasser, schwer in kaltem und in Alkohol. Beim Kochen mit Wasser entweicht Stickstoff. Beim Erhitzen auf 93° bis 94° verpufft der Körper. Beim Erwärmen bis gegen 90° entweicht Stickstoff, und es hinterbleibt ein braunes amorphes Pulver, das in Wasser, Alkohol, Aether, kohlen-sauren Alkalien unlöslich, in kaustischen Alkalien jedoch löslich ist. Beim Erhitzen mit Alkohol entsteht ein ähnlicher Körper. Beim Kochen mit Wasser verliert die Diazoverbindung noch Stickstoff, und es entsteht p-Phenolsulfonsäure⁹⁸⁾. Beim Erwärmen mit concentrirter Bromwasserstoffsäure entsteht eine Brombenzolsulfonsäure¹⁰⁰⁾.

Eine sogenannte α -Hydrazobenzoldisulfonsäure¹⁰¹⁾ ist als identisch mit Sulfanilsäure erkannt worden¹⁰²⁾ 103).

α -Hydrazobenzoltetrasulfonsäure, α -Hydrazodisulfobenzolsäure¹⁰⁴⁾ $C_{12}H_6(NH_2)_2(SO_3H)_4$ wird gebildet beim Vermischen concentrirter Lösungen von α -Azobenzoltetrasulfonsäure und Zinnchlorür. Die Säure bildet einen dem Ausgangsproduct gleichenden Syrup. Beim Einleiten von salpetriger Säure in eine kalt gehaltene, concentrirte, wässrige Lösung der Säure und Eindampfen der Lösung entsteht Benzolmetadisulfonsäure.

Kaliumsalz $C_{12}H_8N_2S_4O_{12}K_4 + 2H_2O$ ¹⁰⁴⁾. Concentrisch gruppirte kleine Blätter. Auf Zusatz von mehr Säure entsteht aus diesem das saure Salz $C_{12}H_{10}N_2S_4O_{12}K_2 + 2\frac{1}{2}H_2O$, welches seidenglänzende, schwach röthliche Schuppen bildet. Es ist etwas schwerer löslich als die übrigen Salze, und verwittert an der Luft.

Bariumsalz $C_{12}H_8N_2S_4O_{12}Ba_2 + 7\frac{1}{2}H_2O$ ¹⁰⁴⁾? — Weisse, an der Luft verwitternde Nadeln, die sich leicht in Wasser, nicht in Alkohol lösen.

Bleisalz $C_{12}H_8N_2S_4O_{12}Pb_2 + 4H_2O$ ¹⁰⁴⁾. Körnig krystallinische, an der Luft verwitternde Krusten. Leicht löslich in Wasser. Färbt sich bei 200° dunkel.

β -Hydrazobenzoltetrasulfonsäure, β -Hydrazodisulfobenzolsäure¹⁰⁴⁾ wird wie die α -Säure aus der β -Azobenzoltetrasulfonsäure gewonnen, und gleicht vollkommen der α -Hydrazosäure. — Das saure Kaliumsalz, mit salpetriger Säure behandelt, liefert diazobenzoldisulfonsaures Kalium.

Das Kaliumsalz krystallisirt in kleinen farblosen, zu Rosetten vereinigten Prismen, und ist leicht löslich in Wasser¹⁰⁴⁾.

Bariumsalz $C_{12}H_8N_2S_4O_{12}Ba_2 + 7\frac{1}{2}H_2O$ ¹⁰⁴⁾? Leicht lösliche, dachziegelartig über einander gelagerte Blätter.

Meta-Hydrazobenzoltetrasulfonsäure $C_{12}H_6(NH_2)_2(SO_3H)_4$ ¹⁰⁵⁾ entsteht durch starkes Erhitzen (10 Minuten lang) von Meta-Hydrazobenzoldisulfonsäure (s. oben) mit rauchender Schwefelsäure. Die aus ihren Salzen freigemachte Säure hinterbleibt beim Verdunsten ihrer Lösung als brauner Syrup, aus welchem sich beim Stehen über Schwefelsäure zuweilen mikroskopische Krystalle abscheiden. Mit Ausnahme des Bleisalzes sind alle Salze dieser Säure leicht löslich in Wasser, schwer löslich in Weingeist, und besitzen geringes Krystallisationsvermögen.

Kaliumsalz $C_{12}H_8N_2S_4O_{12}K_4$ ¹⁰⁶⁾ (bei 150° getrocknet). Gelbliche kleine Nadeln. — Das Natriumsalz gleicht dem Kaliumsalz. — Bariumsalz $C_{12}H_8N_2S_4O_{12}Ba_2 + 14H_2O$ ¹⁰⁶⁾. Grosse farblose, oder schwach gelblich gefärbte Säulen; verliert bei 190° sein Krystallwasser.

Dibromhydrazobenzoldisulfonsäure, Dibromhydrazosulfobenzolsäure $C_{12}H_8N_2(SO_3H)_2Br_2 + H_2O$ ¹⁰⁶⁾. In weite Probirröhrchen bringt man 5 bis 10 g fein zerriebene Meta-Hydrazobenzoldisulfonsäure, übergiesst mit der doppelten Menge Wasser und setzt unter Umrühren tropfenweise Brom zu. Man hört mit dem Zusatz von Brom auf, bevor alle Hydrazosäure gelöst worden ist, erwärmt den Röhreninhalt gelinde und filtrirt von der ungelösten Säure ab. Aus dem concentrirten Filtrate scheiden sich zunächst Krystalle der Tetrabromsäure (s. unten) ab, die durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser, unter Zusatz von Thierkohle, gereinigt werden. Die letzten syrupösen Mutterlaugen werden zur Trockne gebracht; der Rückstand in Wasser gelöst, mit basisch-essigsaurem Blei gefällt, und der in Wasser suspendirte Niederschlag durch Schwefelwasserstoff zerlegt. Die vom Schwefelblei abfiltrirte, rothe Lösung giebt beim Eindampfen röthliche Nadeln der Dibromsäure, die durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser, unter Zusatz von Thierkohle, entfärbt werden. — Die Dibromsäure krystallisirt in feinen weißen Nadeln, die sich leicht in Wasser mit röthlicher Farbe, schwer in Alkohol und Aether lösen. Die Säure bildet neutrale und saure Salze.

Neutrales Kaliumsalz $C_{12}H_8N_2Br_2S_2O_6K_2 + H_2O$ ¹⁰⁶⁾ krystallisirt aus der mit Kaliumcarbonat neutralisirten, heissen, wässrigen Lösung der Säure auf Zusatz von Alkohol in kleinen, fächerförmig aneinander gelagerten, gelblichen Tafeln. In Wasser leicht, in Alkohol schwer löslich. — Saures Kaliumsalz $C_{12}H_8N_2Br_2S_2O_6K + 2H_2O$ ¹⁰⁶⁾, dem neutralen Salze sehr ähnlich. — Calcium-

salz $C_{12}H_5N_3Br_3S_2O_6Ca + 3H_2O^{106}$. Feine weisse Nadeln; schwer löslich in kaltem Wasser, fast unlöslich in Alkohol. — Bariumsalz $C_{12}H_5N_3Br_3S_2O_6Ba + 5H_2O^{106}$. Kleine weisse Tafeln, leicht löslich in heissem, schwer in kaltem Wasser, kaum löslich in Alkohol. — Bleisalz $C_{12}H_5N_3Br_3S_2O_6Pb + 4H_2O^{106}$. Glänzende, kleine, fast weisse Blätter. — Silbersalz $C_{12}H_5N_3Br_3S_2O_6Ag_2 + 3\frac{1}{2}H_2O^{106}$. Schmutzigweisse, mikroskopische Prismen; leicht löslich in Wasser; am Lichte sich schwärzend. Beim Erhitzen mit Wasser auf 220° wird das Salz zersetzt unter Abscheidung von Bromsilber, metallischem Silber und Kohle.

Diazoderivat $C_{12}H_5N_4Br_3S_2O_6 + 2H_2O(?)^{106}$ entsteht beim Einleiten von salpetriger Säure in die kalte wässrige Lösung der Säure. Es bildet kleine, gelbe, rhombische Säulen, die bei 90° verpuffen, und mit Wasser erhitzt Stickstoff entwickeln.

Tetrabromhydrazobenzoldisulfonsäure, Tetrabromhydrazosulfobenzolsäure $C_{12}H_5N_2(SO_3H)_2Br_4 + 2H_2O$ und $+ 4H_2O^{106}$ wird wie oben angegeben (s. Dibromsäure) gewonnen. Bei rascher Abscheidung krystallisiert die Säure in weissen Nadeln mit $2H_2O$, die sehr bald verwittern. Bei langsamer Krystallisation entstehen durchsichtige, fast farblose tafelförmige Krystalle, die $4H_2O$ enthalten, und sich am Sonnenlichte unter Zersetzung braun färben. Auf 100° erhitzt verliert die Säure ihr Krystallwasser, und wird bei 170° zersetzt. Sie ist in Wasser leicht, in Alkohol und Aether schwer löslich, und bildet neutrale und saure Salze. Ihre wässrige Lösung giebt beim Behandeln mit Natriumamalgam kein Brom ab.

Saures Ammoniumsalz $C_{12}H_7N_2Br_4S_2O_6NH_4 + 2\frac{1}{2}H_2O^{106}$, fast weisse, aus kleinen Prismen bestehende Krystallkrusten; leicht in heissem, weniger in kaltem Wasser, sehr schwer in Alkohol auflöslich.

Saures Kaliumsalz $C_{12}H_7N_2Br_4S_2O_6K + \frac{1}{2}H_2O$ und $+ 3H_2O^{106}$. Aus der heissen, concentrirten, wässrigen Lösung fallen beim Erkalten kleine, röthlich gefärbte Prismen mit $\frac{1}{2}H_2O$ aus; bei langsamer Ausscheidung bilden sich grössere Pyramiden mit $3H_2O$. Das Salz ist leicht in heissem, schwerer in kaltem Wasser, fast nicht in Alkohol löslich. — Neutrales Kaliumsalz $C_{12}H_5N_2Br_4S_2O_6K_2 + 3H_2O^{106}$, durch Neutralisiren der Säure mit Kaliumcarbonat, Eindampfen zur Trockne, und Umkrystallisiren des Rückstandes aus 80 proc. Weingeist erhältlich, bildet schwach röthlich gefärbte Prismen, die sich leicht in Wasser, schwer in Alkohol lösen. — Calciumsalz $C_{12}H_5N_2Br_4S_2O_6Ca + 4\frac{1}{2}H_2O^{106}$. Kleine, röthliche, nadelförmige Krystalle, die sich leicht in Wasser, sehr schwer in Alkohol lösen. — Bariumsalz $C_{12}H_5N_2Br_4S_2O_6Ba + 2H_2O$ und $+ 6H_2O^{106}$. Krystallisiert in Prismen, die bei 130° ihr Wasser verlieren. — Bleisalz $C_{12}H_5N_2Br_4S_2O_6Pb + 6H_2O^{106}$. Schwach röthlich gefärbte Prismen; leicht löslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol. — Neutrales Silbersalz $C_{12}H_5N_2Br_4S_2O_6Ag_2 + 2\frac{1}{2}H_2O^{106}$ fällt aus der mit Ammoniak neutralisirten Lösung der Säure auf Zusatz von Silbernitrat. Es bildet weisse mikroskopische Tafeln, die sich am Lichte schwärzen, in Wasser kaum, in Ammoniak leicht löslich sind. — Aus der Lösung dieses Salzes in verdünnter Salpetersäure krystallisiren beim Erkalten weisse zugespitzte Säulen des sauren Silbersalzes $C_{12}H_7N_2Br_4S_2O_6Ag + 1\frac{1}{2}H_2O$ heraus, die das Verhalten des neutralen Salzes zeigen. Das neutrale Silbersalz, mit Wasser mehrere Stunden auf 200° bis 210° erhitzt, zerfällt zu Bromsilber und Dibromhydrazobenzoldisulfonsäure.

Diazoderivat $C_{12}H_5N_4Br_4S_2O_6(?)^{106}$ scheidet sich beim Einleiten von salpetriger Säure in die kalte Lösung der freien Säure aus, und bildet nach dem Auswaschen und Trocknen gelbe Tafeln, die sich sehr schwer in Wasser und Alkohol lösen und, auf dem Platinblech erhitzt, lebhaft verbrennen.

6. Carbonsäuren.

Monocarbonsäuren des Diphenyls.

Ortho-Diphenylcarbonsäure, Phenylbenzoesäure, $C_{13}H_{12}O_2 =$

⁽¹⁾ $C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$, von Fittig und Ostermeyer¹⁰⁸ entdeckt, wird dargestellt ⁽²⁾ durch Eintragen von Diphenylketon (s. S. 202) in kleinen Portionen in schmelzendes Kalihydrat bei möglichst niedriger Temperatur. Sobald nach dem Umrühren kein Oel mehr auf dem Aetzkali schwimmt, steigert man die Temperatur und unterbricht die Operation, wenn die anfangs schwarzbraune Masse mattroth geworden ist. Nach dem Erkalten wird die Schmelze mit Wasser ausgezogen, das Extract mit Salzsäure fast neutralisirt, um allfällig unverändertes Diphenylketon wieder zu gewinnen. Beim Lösen der Schmelze in Wasser scheidet sich das Kaliumsalz der Phenylbenzoesäure als flockige weisse Verbindung ab, die mit verdünnter Salzsäure zersetzt wird. Die unreine Säure wird in ihr Bariumsalz übergeführt, dieses durch Umkrystallisiren gereinigt und durch Salzsäure zerlegt. — Die reine Säure krystalli-

sirt aus heiss gesättigter, wässriger Lösung in kleinen, farblosen, verästelten Krystallaggregaten. Im Haarröhrchen schmilzt sie bei 110° bis 111° . Mit Wasser gekocht, schmilzt sie zu einem farblosen Oel. Sie ist in kaltem Wasser unlöslich, in heissem Wasser schwer, in kochendem Alkohol leicht löslich. Ihr Calciumsalz, mit Kalkhydrat gegläht, zerfällt zu Diphenylenketon und Diphenyl. Mit Kalihydrat geschmolzen, liefert die Säure Diphenyl und Kohlensäure. Von schwachen Oxydationsmitteln wird sie nicht angegriffen, durch Chromsäuregemisch vollständig verbrannt.

Kaliumsalz $C_{18}H_9O_2K + H_2O^{109}$, aus dem gelösten Bariumsalz (s. unten) durch Zersetzung mit der äquivalenten Menge Kaliumsulfat und Eindampfen des Filtrats von $BaSO_4$ erhalten, krystallisirt in kleinen wasserhellen Prismen, die in Wasser sehr leicht löslich; in Kalilauge fast unlöslich sind.

Calciumsalz $(C_{18}H_9O_2)_2Ca + 2H_2O^{108}$, durch Kochen der Säure mit Wasser und Kalkspathpulver erhältlich, bildet kleine farblose Krystalle, die sich schwer in siedendem Wasser lösen. Bei der trocknen Destillation entsteht hauptsächlich Diphenyl; nur Spuren von Diphenylenketon.

Bariumsalz $(C_{18}H_9O_2)_2Ba + H_2O^{109}$, aus der Säure durch Erwärmen mit Wasser und Bariumcarbonat bereitet, krystallisirt beim Erhitzen seiner concentrirten Lösung in einem verschlossenen Röhrchen im Wasserbade.

Silbersalz $C_{18}H_9O_2Ag^{109}$ krystallisirt aus heissem Wasser in farblosen nadelförmigen Krystallen, die sich am Lichte bräunen.

Aethylester $C_{18}H_{19}O_2C_2H_5^{109}$ wurde dargestellt durch Auflösen der Säure in absolutem Alkohol, Sättigen der Lösung mit Salzsäuregas und kurzes Erhitzen am Rückflusskühler. Er bildet eine farblose dicke, in Wasser unlösliche, in Alkohol und Aether leicht lösliche Flüssigkeit, die bei -20° noch nicht erstarrt, und zwischen 300° bis 305° siedet.

Dibromphenylbenzoesäure $C_{12}H_7Br_2.CO_2H^{145}$ wird erhalten beim Eintragen von β -Dibromdiphenylenketon in auf 220° erhitztes, schmelzendes Kalihydrat. Die Säure krystallisirt in weissen Nadeln, schmilzt bei 212° , ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol. — Ihr Bariumsalz $(C_{12}H_7Br_2CO_2)_2Ba$ ist in Wasser, Alkohol, Aether unlöslich¹⁴⁵.

Nitrophenylbenzoesäure, Nitrodiphenylcarbonsäure*) $C_{19}H_9NO_2.CO_2H^{109}$ wird erhalten durch Eintragen von Phenylbenzoesäure in kleinen Portionen in rauchende Salpetersäure, wobei umgerührt und gekühlt werden muss. Durch Eingiessen der Lösung in kaltes Wasser, Ueberführung der amorph ausgeschiedenen Säure in ihr Bariumsalz, Zersetzen des letzteren mit Salzsäure und Umkrystallisiren der pulverförmigen Nitrosäure aus Alkohol erhält man dieselbe in wasserhellen Krystallen, die bei 221° bis 222° schmelzen. Sie gehören dem monosymmetrischen Systeme an. An ihnen wurden beobachtet die Flächen: m (110) $\propto P$, c (001) $\propto P$, p (111) — P und b (010) $\propto R\infty$, nach welcher letzteren die Krystalle flach tafelförmig ausgebildet sind. $a:b:c = 0,5478:1:0,3727$. $\beta = 65^{\circ}30\frac{1}{2}'$. Auf der Fläche b (010) ist eine der Auslöschungsrichtungen unter 42° gegen die Basis (001) im stumpfen Winkel β geneigt. — Die Säure ist in Wasser fast ganz unlöslich, in Alkohol leicht löslich.

Calciumsalz $[C_{18}H_9(NO_2)O_2]_2Ca^{109}$ ist in Wasser leicht löslich und krystallisirt daraus in kleinen Warzen. — Bariumsalz $[C_{18}H_9(NO_2)O_2]_2Ba$, durch Kochen der Säure mit Wasser und Bariumcarbonat erhalten, krystallisirt in warzenförmigen Aggregaten.

Amidophenylbenzoesäureanhydrid, Carbonylcarbazon¹¹⁰) $C_{18}H_9NO$
 $= \begin{matrix} C_6H_4-CO \\ | \\ C_6H_4-NH \end{matrix}$ wird erhalten durch Zusammenschmelzen von reinem Carbazol,

in Portionen von 5 bis 10 g mit der 10fachen Menge Oxalsäure in einer Porzellanschale. Nachdem alles Krystallwasser der Oxalsäure entwichen ist, lässt man erkalten, extrahirt die blaue Schmelze mit heissem Wasser und Benzol, löst den Rückstand in heissem Alkohol, filtrirt und destillirt den Alkohol ab. — Das so gereinigte Product bildet blauviolette mikroskopische Krystallaggregate und zeigt beim Reiben Kupferglanz. Es ist unlöslich in Wasser, Benzol und Ligroin; in Alkohol ist es mit blauvioletter Farbe ziemlich leicht löslich. In alkalischen Flüssigkeiten löst sich die Verbindung unter Entfärbung auf, und wird auf Zusatz von Säuren wieder ausgefällt. Kalte concentrirte Schwefelsäure löst den blauen Körper mit rein blauer Farbe auf; auf Zusatz von Wasser bleibt er gelöst. In Salpetersäure löst er sich in der Kälte mit brauner, in der Hitze mit carminrother Farbe. In Eisessig gelöst und mit Salpetersäureanhydrid behandelt, erzeugt er einen grünen Niederschlag. Durch schmelzendes Kali wird er nicht verändert. Ver-

*) Beilstein, Handb. 1. Aufl. S. 1421.

kocht beim Erhitzen ohne zu schmelzen. Die alkoholische, mit Salzsäure versetzte Lösung giebt mit Platinchlorid Niederschläge.

Kaliumsalz $C_{15}H_{10}NO_2K = \begin{matrix} C_6H_4CO_2K \\ C_6H_4NH_2 \end{matrix}$ ⁽¹¹⁰⁾ wird durch Zusatz von alkoholischer Kalilauge zur alkoholischen Lösung des Carbonylcarbazols dargestellt. Man setzt Wasser hinzu, filtrirt den entstehenden gelblichen amorphen Niederschlag rasch ab, wäscht mit 50 proc. Alkohol aus und trocknet.

Acetylcarbonylcarbazol $C_{15}H_8(C_2H_3O)NO$ ⁽¹¹⁰⁾. Graue unlösliche Masse. Tribromderivat $C_{15}H_5Br_3NO_2$ ⁽¹¹⁰⁾, durch Eintropfen von Brom in die essigsaure Lösung erhalten. Blau, unlöslich.

Dinitroderivat $C_{15}H_9(NO_2)_2O_2$ ⁽¹¹⁰⁾. Amorphes braungelbes Pulver; unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether etc.; schwer löslich in alkoholischer Kalilauge, woraus es auf Zusatz von Säuren in gelben Flocken ausgeschieden wird.

Tetranitroderivat $C_{15}H_7(NO_2)_4NO_2$ ⁽¹¹⁰⁾. Durch Eintragen von Carbonylcarbazol in auf dem Wasserbade erwärmte Salpetersäure (spec. Gew. 1,45) und Eingiessen der erhaltenen carminrothen Lösung in Wasser entsteht ein flockiger, braunrother Niederschlag. Durch Behandlung mit Alkohol und Eisessig kann man daraus das vierfach nitrirte Product extrahiren. Der Rückstand bildet das oben erwähnte Dinitroderivat.

Meta-Diphenylcarbonsäure $C_{15}H_{12}O_2 = \begin{matrix} (1) \\ C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H \end{matrix}$ ⁽⁸⁾ entsteht nach Schmidt u. Schultz ⁽¹¹¹⁾ neben der isomeren Paraverbindung bei der Oxydation von Isodiphenylbenzol mit Chromsäure und Essigsäure. Barth u. Schreder ⁽¹¹²⁾ erhielten die gleiche Säure beim Schmelzen von Benzoesäure mit Aetzkali. Der zerkleinerte Schmelzkuchen wurde noch warm in verdünnte Schwefelsäure eingetragen, wobei sich eine bräunliche krümlige Masse ausschied, die filtrirt und 30- bis 40 mal mit siedendem Wasser ausgezogen wurde. Aus den Lösungen schieden sich beim Erkalten amorphe gelbliche Flocken aus, die filtrirt, getrocknet und mit Benzol ausgekocht wurden. Nach dem Verdampfen des Benzols hinterblieb ein bräunlicher Rückstand, welcher der Destillation unterworfen wurde. Die krystallinisch erstarrten Destillate wurden in siedendem Xylol gelöst, das beim Erkalten weisse Krystalle ausschied. Diese wurden in verdünntem Ammoniak gelöst, und der Ueberschuss des letzteren durch Erwärmen entfernt. Nach dem Verdünnen und Erkalten fiel auf Zusatz von Chlorbarium das schwer lösliche Salz der Para-Diphenylcarbonsäure aus. Aus dem Filtrate von p-diphenylcarbonsaurem Barium wurde durch Salzsäure die Meta-Diphenylcarbonsäure als flockig krystallinischer Niederschlag ausgefällt, gut ausgewaschen und mehrmals aus Alkohol umkrystallirt. Die Säure bildet blendend weisse, blättchenförmige Krystalle, die bei 160° bis 161° schmelzen. Sie ist leicht löslich in Aether, Benzol, Xylol, Ligroin, Eisessig; schwer löslich in Wasser. — Die wässrige Lösung, wird von Bleizucker weiss gefällt. Die Säure löst sich, wie die isomere Paraverbindung, in Ammoniak auf. Das entstehende Ammonsalz zerfällt jedoch beim Stehen an der Luft oder im Exsiccator. Beim Erhitzen mit Aetzkalk entsteht Diphenyl. Mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure liefert die Säure Isophthalsäure.

Natriumsalz $C_{15}H_9NaO_2 + 2H_2O$ ⁽¹¹²⁾ wird erhalten durch Eintragen der gepulverten Säure in eine Lösung von reinem Natriumcarbonat, so lange sich erstere unter Kohlensäureentwicklung auflöst. Man setzt dann noch einen kleinen Ueberschuss an Säure zu, erwärmt und schüttelt nach dem Erkalten mit Aether, den man abhebt. Die wässrige Lösung wird auf dem Wasserbade concentrirt, bis sie breiartig geworden; dann erkalten gelassen. — Das Salz bildet in lufttrocknem Zustande ein weisses, in Wasser leicht lösliches Pulver. Bei 130° verliert es sein Krystallwasser, wobei es sich schwach gelblich färbt. — In wässriger Lösung mit Aether behandelt, wird es theilweise zersetzt.

Calciumsalz $(C_{15}H_9O_2)_2Ca + 3H_2O$ ⁽¹¹²⁾. Weisses Pulver, verliert bei 200° sein Krystallwasser. — Bariumsalz $(C_{15}H_9O_2)_2Ba + 3\frac{1}{2}H_2O$ ⁽¹¹²⁾, durch Kochen der freien Säure mit Bariumcarbonat, Filtriren und Einengen des Filtrats auf dem Wasserbade erhalten, krystallisirt in zu Büscheln vereinigten Nadeln, die bei 180° ihr Krystallwasser verlieren. — Kupfersalz ⁽¹¹²⁾, aus dem Natronsalze mittelst Kupfersulfat gefällt, ist ein hell grünlichblauer, flockiger Niederschlag, der beim Kochen mit Wasser sich zusammenballt und eine schöne smaragdgrüne Farbe annimmt. — Silbersalz. Weisser flockiger, nicht sehr lichtempfindlicher Niederschlag.

Aethylester $C_{15}H_{10}O_2C_2H_5$ ⁽¹¹²⁾ wird gewonnen durch Auflösen der Säure in Alkohol und Sättigen der Lösung mit Salzsäuregas. Hierauf erwärmt man gelinde auf dem Wasserbade und fällt mit überschüssigem Wasser. Man neutralisirt mit Sodaaugment und extrahirt mit Aether. Nach dem Verjagen des Aethers

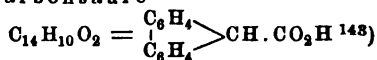
hinterbleibt ein dicker Syrup, der über Schwefelsäure getrocknet, dann destillirt wird. — Der Ester bildet ein farbloses dickliches Oel, dessen Siedepunkt nicht ermittelt wurde.

Para-Diphenylcarbonsäure $C_{18}H_{12}O_2 = C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ wird gebildet bei der Oxydation von Diphenylbenzol⁽¹¹³⁾, sowie von Isodiphenylbenzol⁽¹¹¹⁾ mittelst Chromsäure in essigsaurer Lösung; ferner beim Behandeln von Phenyltolyl⁽¹¹⁴⁾ $C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ (1,4) mit Salpetersäure. Sie entsteht neben der isomeren Metaverbindung (s. o.) beim Schmelzen von Benzoessäure mit Aetzkali⁽¹¹³⁾. Das Nitril der Säure wird erhalten, wenn scharf getrocknetes diphenylsulfonsaures Kalium mit überschüssigem Cyankalium gemengt in einer Glasröhre in einem langsamen Strome von trockener Kohlensäure vorsichtig erhitzt wird. Durch ein- bis zweimaliges Umkrystallisiren des Destillates aus Alkohol erhält man das Nitril rein, aus welchem durch mehrtägiges Kochen mit alkoholischem Kali das Kaliumsalz der Säure erhalten wird. Aus letzterem wird durch Füllen mit Salzsäure, Waschen und Umkrystallisiren aus Alkohol die Säure rein erhalten⁽¹¹⁵⁾. — Sie krystallisirt aus wässrigem Alkohol in büschelförmig gruppirten, farblosen, langen Nadeln. Sie schmilzt bei 218° bis 219°⁽¹¹⁵⁾, 216° bis 217°⁽¹¹³⁾ und sublimirt bei höherer Temperatur in langen glänzenden Nadeln. Die Säure ist in kaltem Wasser fast unlöslich, in siedendem Wasser sehr schwer, in Alkohol und Aether leicht löslich. — Beim Erhitzen mit Kalk entsteht Diphenyl⁽¹¹⁵⁾. Mit Eisessig und Chromsäure oxydirt, liefert die Säure Terephtalsäure⁽¹¹³⁾⁽¹¹⁵⁾. — Die Salze sind in Wasser schwer löslich, selbst das Ammonsalz; das Bariumsalz ist fast unlöslich⁽¹¹³⁾. In der neutralen Lösung des Ammoniumsalzes erzeugt schwefelsaures Zink einen weissen körnigen, in siedendem Wasser schwer löslichen Niederschlag; Kupfernitrat eine blaugrüne, körnige Fällung. Eisenchlorid giebt eine gelbe Fällung. Bleinitrat und Silbernitrat erzeugen amorphe weisse Niederschläge⁽¹¹⁵⁾. — Magnesiumsalz ($C_{18}H_{12}O_2$)₂Mg⁽¹¹⁵⁾, durch Neutralisiren der in siedendem Wasser suspendirten Säure mit Magnesiumcarbonat erhalten, krystallisirt in Blättchen. — Calciumsalz ($C_{18}H_{12}O_2$)₂Ca⁽¹¹⁵⁾, aus der neutralen Lösung des Ammoniumsalzes mit Chlorcalcium gefällt, bildet kleine Blättchen. — Bariumsalz ($C_{18}H_{12}O_2$)₂Ba⁽¹¹⁵⁾, wie das Calciumsalz erhältlich, krystallisirt aus heiss gesättigten Lösungen in dünnen glänzenden Blättchen.

Para-Diphenylcarbonsäure-Aethylester $C_{18}H_{20} \cdot COOC_2H_5$ ⁽¹¹⁵⁾ entsteht durch Sättigen der alkoholischen Lösung der Säure mit trockenem Salzsäuregas und gelindes Erwärmen auf dem Wasserbade. Man fällt ihn durch Zusatz von Wasser aus und krystallisirt aus Alkohol um. Er bildet grosse, farblose, harte Prismen, die bei 46° schmelzen, sich in Alkohol, nicht aber in Wasser lösen.

Das Nitril, Monocyandiphenyl $C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot CN$ ⁽¹¹⁵⁾ (s. oben), krystallisirt aus Alkohol in farblosen, harten, compacten Krystallen. Es schmilzt bei 84° bis 85° und verflüchtigt sich ohne Zersetzung. In Wasser ist es unlöslich, in Alkohol und Aether sehr leicht löslich.

Diphenylenessigsäure, Fluorencarbonsäure

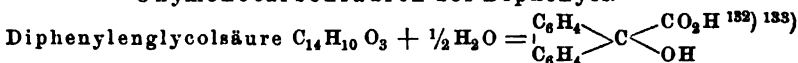


wird gebildet beim Erhitzen auf 140° von Diphenylenglycolsäure (s. unten) mit concentrirter Jodwasserstoffsäure und amorphem Phosphor im Einschmelzrohre. — Die Säure wird aus alkalischer Lösung durch Salzsäure flockig gefällt, und krystallisirt aus Alkohol in kleinen, undeutlich ausgebildeten Krystallen, die bei 220° bis 222° schmelzen. Sie ist fast unlöslich in Wasser, ziemlich leicht löslich in Benzol, Aether und Alkohol. Wird die Säure längere Zeit über ihren Schmelzpunkt erhitzt, oder mit Natronkalk erwärmt, so zerfällt sie in Kohlensäure und Fluoren. Bei der Perchlorirung entsteht Perchlorfluoren⁽¹⁴⁴⁾.

Silbersalz $C_{14}H_{10}O_2 Ag$. Weisses, leicht zersetzlicher Niederschlag.

Aethylester $C_{14}H_{12}O_2 \cdot C_2H_5$. Kleine, harte, bei 165° schmelzende Krystalle.

Oxymonocarbonsäuren des Diphenyls.



wird erhalten, wenn käufliches Phenanthrenchinon mit concentrirter Natronlauge, unter Erneuerung des verdampfenden Wassers, so lange gekocht wird, bis sich der grösste Theil des ersteren zu einer dunkelbraunen Flüssigkeit gelöst hat. Aus der mit Wasser verdünnten, abfiltrirten, braunen Lösung fällt die Säure auf Zusatz von Salzsäure in braun gefärbten Krystallen aus, die durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser gereinigt werden — Sie bildet glänzende weisse Blättchen, die

bei 80° wasserfrei werden, bei 182° schmelzen, sich sehr schwer in kaltem, leicht in heissem Wasser und den gewöhnlichen Lösungsmitteln auflösen. Beim Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure tritt indigblaue Färbung ein, die beim Verdünnen mit Wasser verschwindet, wobei Fluorenäther (C₁₃H₉)₂O gefällt wird. Derselbe Körper entsteht, wenn die Säure über ihren Schmelzpunkt erhitzt wird. Alkalien lösen die Säure farblos auf; Säuren fällen sie aus der Lösung unverändert aus. — Wird das Natriumsalz mit überschüssiger Natronlauge im zugeschmolzenen Rohr auf 160° erhitzt, so entsteht Fluorenalkohol (vergl. Bd. III, S. 274). Verdünnte Chromsäuremischung erzeugt Diphenylenketon. Wird die Säure mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor im Rohr auf 140° erhitzt, so wird Diphenylenessigsäure (s. oben) gebildet. — Die Alkalisalze sind in Wasser äusserst leicht löslich, schwerer die der alkalischen Erden, welche durch Kochen der freien Säure mit Aetzkalk oder Aetzbaryt erhalten wurden. Die Salze der schweren Metalle bilden in Wasser unlösliche Niederschläge¹⁸³⁾.

Calciumsalz (C₁₄H₉O₄)₂Ca + 2H₂O¹⁸²⁾, durch Kochen der Säure mit Kalkmilch, Entfernung des überschüssigen Kalks und Eindampfen erhalten, bildet farblose, in kaltem Wasser schwer lösliche Krystalle.

Aethylester C₁₄H₉O₃C₂H₅¹⁸³⁾, durch Einleiten von Salzsäure in die erwärmte alkoholische Lösung der Säure erhalten, krystallisirt aus verdünntem Alkohol in kleinen harten Prismen, die bei 92° schmelzen.

Dibromdiphenylenglycolsäure C₁₄H₅Br₂O₃¹⁸³⁾ wird gebildet durch allmähliges Eintragen von Brom in Diphenylenglycolsäure, die in abgekühltem Wasser suspendirt ist. Man entfernt durch Auskochen mit Wasser das unveränderte Ausgangsmaterial. Die bromirte Säure krystallisirt aus Eisessig in kleinen verworrenen Nadeln, die unter vorhergehendem Erweichen bei 225° schmelzen. — Durch verdünnte Chromsäuremischung wird die Säure in Kohlensäure und Dibromdiphenylenketon (s. S. 202) gespalten.

Aethylester C₁₄H₇Br₂O₃C₂H₅¹⁸³⁾ krystallisirt aus Aether in kleinen glänzenden Prismen, die bei 150° bis 151° schmelzen.

Dioxyphenylbenzoesäure C₁₈H₁₀O₄⁸⁾ entsteht beim Schmelzen von diphenylenketondisulfonsaurem Kalium (s. S. 202) mit Aetzkali. Nach dem Erkalten der Schmelze löst man dieselbe in Wasser, säuert mit Schwefelsäure an und extrahirt mit Aether. — Die Säure bildet harte, etwas bräunlich gefärbte Krystalle, die bei 770° schmelzen. Auf eine neutrale Lösung des Ammoniaksalzes reagieren: Kupfersulfat, blaugrüner Niederschlag, der sich beim Erwärmen auflöst; Chlorkalklösung: Grünfärbung; Eisenchlorid: chocoladefarbige Fällung; Bleiacetat: weisser Niederschlag. Mit Kalk destillirt liefert die Säure γ-Diphenol, weshalb Schmidt und

Schultz⁵⁾ sie für Diparaoxyorthocarboxyldiphenyl $\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_3(4)\text{OH} \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_4(2)\text{CO}_2\text{H} \end{array}$ halten.

Dicarbonsäuren des Diphenyls.

Diphenssäure, Diorthodiphenyldicarbonsäure^{123) 118)} C₁₄H₁₀O₄
= $\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_4(2)\text{CO}_2\text{H} \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_4(2)\text{CO}_2\text{H} \end{array}$ entsteht bei der Oxydation von Phenanthren mit Chromsäure-

mischung, neben Phenanthrenchinon¹¹⁶⁾; beim Behandeln von Phenanthrenchinon mit alkoholischem Kali¹¹⁷⁾, sowie bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf eine alkalische Lösung von Dijodidiphenssäure¹¹⁸⁾. Um die Säure darzustellen, trägt man frisch gefälltes Phenanthrenchinon in ein Oxydationsgemisch ein (auf 15 g Chinon 60 g Kaliumdichromat, 90 g concentrirte Schwefelsäure und das dreifache Volumen Wasser) und erwärmt in offenen Kochflaschen, unter Umschütteln, auf eine dem Siedepunkte nahe Temperatur. Nachdem alles pulverige Chinon verschwunden ist, lässt man erkalten, filtrirt, wäscht mit kaltem Wasser aus, nimmt in Sodälösung auf, und fällt mit Salzsäure aus. — Die Säure krystallisirt in farblosen glänzenden Blättchen, bei langsamer Abscheidung in durchsichtigen compacten Krystallen des monoklinen Systems. Nach Bodewig¹¹⁹⁾: a:b:c = 1,1389:1:1,2065; β = 88° 12'. Flächen: a = ∞ P ∞ (100), b = ∞ P ∞ (010), c = 0 P (001), p = ∞ P (110), l = ½ P ∞ (012), o = P (111), q = P ∞ (001), x = 2 P₂ (211), r = P x (101). Nach Howe¹¹⁹⁾: Flächen a, b, c, p, l, o, y = — 2 P 2 (211), i = — P (111) und s = 2 P ∞ (201). Beide Arten tafelförmig nach b. Winkel p:p = 97° 25', c:p = 88° 49', o:b = 50° 1' (49° 59'). Deutlich spaltbar nach a:c. Ebene der optischen Axen ist b; der Axenwinkel sehr gross. Mitunter wird die Säure bei langsamer Verdunstung einer wässrig-alkoholischen Lösung in grossen Krystallen, die 2 Mol. Krystallwasser enthalten, ausgeschieden¹¹⁶⁾. Die wasserfreie Säure schmilzt

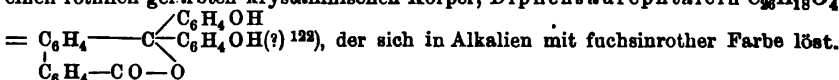
bei 228° bis 229°¹¹⁸⁾, 226°¹¹⁶⁾. Bei vorsichtigem Erhitzen sublimirt sie in langen durchsichtigen Nadeln. Ueber ihren Schmelzpunkt erhitzt zersetzt sie sich unter Gasentwicklung. Sie ist in kaltem Wasser wenig, in heissem Wasser ziemlich leicht, in Alkohol und Aether sehr leicht löslich. — Beim Glühen mit gebranntem Kalk zerfällt Diphensäure zu Kohlensäure und Diphenylenketon (s. S. 202)¹¹⁶⁾. Wird sie dagegen mit gelöschtem Kalk oder mit Natronkalk erhitzt, so wird Diphenyl gebildet¹¹⁷⁾. Von Chromsäuremischung wird sie zu Kohlensäure und Wasser oxydirt¹²⁰⁾. Durch Einwirkung von wasserentziehenden Mitteln entsteht das Anhydrid¹²¹⁾ ¹²²⁾.

Magnesiumsalz $C_{14}H_8O_4 \cdot Mg + 4 H_2O$ ¹¹⁸⁾. Farblose blätterige Krystalle. — Calciumsalz $C_{14}H_8O_4 \cdot Ca + 2\frac{1}{2} H_2O$ ¹¹⁶⁾. Undeutliche, leicht lösliche Krystalle. — Bariumsalz $C_{14}H_8O_4 \cdot Ba + 4 H_2O$ ¹¹⁶⁾. Durchsichtige, rhombische Krystalle; leicht verwitternd; in Wasser leicht löslich. — Silbersalz $C_{14}H_8O_4 \cdot Ag_2$ ¹¹⁶⁾. Weisser voluminöser, in viel heissem Wasser löslicher Niederschlag.

Methylester $C_6H_4 \cdot COOCH_3$ ¹¹⁸⁾ wird erhalten durch Auflösen von Diphenylsäure in Methylalkohol, Sättigen der Lösung mit Salzsäuregas und Erhitzen des Gemenges auf dem Wasserbade. Durch Abscheiden mit Wasser, Waschen mit Sodälösung und Umkrystallisiren aus Holzgeist gereinigt, bildet der Aether grosse, gelbe, dicktafelartige Krystalle des monosymmetrischen Systems. Axenverhältnisse: $a : b : c = 0,5514 : 1 : 1,2088$. Axenwinkel: $88^\circ 35\frac{1}{2}'$. Flächen: $(10\bar{1}) + P\infty$, $(001) \perp P$, $(101) - P\infty$, am Ende $(011) \perp P\infty$. Spaltbar nach r (101) ¹²¹⁾. Er schmilzt bei $73,5^\circ$ und siedet ohne Zersetzung.

Aethylester $C_6H_4 \cdot COOC_2H_5$ ¹²⁰⁾, wie der Methylester erhalten, bildet glänzende, farblose, durchsichtige Würfel, die bei 42° schmelzen. Beim Kochen mit Wasser wird er nicht zersetzt¹²⁵⁾.

Anhydrid $\begin{matrix} C_6H_4 \cdot CO \\ C_6H_4 \cdot CO \end{matrix} > O$ ¹²¹⁾ ¹²²⁾. Es entsteht bei der Einwirkung von Acetylchlorid¹²¹⁾, Essigsäureanhydrid¹²¹⁾, Phosphorpentachlorid¹²³⁾ oder Schwefelsäure¹²²⁾ auf Diphensäure. Am leichtesten erhält man es, indem man zu Diphensäure so viel concentrirte Schwefelsäure zusetzt, dass ein dicker Brei entsteht, und auf ungefähr 120° erhitzt. Nachdem Lösung eingetreten ist, giesst man in Wasser, wobei sich das Anhydrid ausscheidet, das aus Alkohol umkrystallisirt wird¹²³⁾. — Es bildet kleine gelbliche Nadeln, die bei 220° schmelzen¹²⁹⁾. In Wasser ist es unlöslich und wird durch anhaltendes Kochen damit nicht verändert. In Alkalien ist es leicht löslich. Auf höhere Temperatur erhitzt, zerfällt es zu Kohlensäure und Diphenylenketon. Mit Phenol und Zinnchlorid erhitzt, liefert das Anhydrid einen röthlich gefärbten krystallinischen Körper, Diphensäurephtalein $C_{26}H_{18}O_4$



Mit Resorcin wurde eine Verbindung erhalten, die sich in Alkalien mit bräunlich-gelber Farbe löst. Brom liefert Substitutionsproducte.

Chlorid $C_{28}H_{16}Cl_2O_5$ ¹²³⁾. Durch Erhitzen gleicher Moleküle Diphensäureanhydrid und Phosphorchlorid, und Umkrystallisiren des Destillates aus Ligroin wird das Chlorid in Form gelblicher Krystalle erhalten, die bei 128° schmelzen. Mit Alkalien liefert es Diphensäure. Aus Alkohol umkrystallisirt, geht es in eine chlorfreie Verbindung über, die Blättchen bildet, welche bei 96° bis 97° schmelzen und in kohlensäuren Alkalien löslich sind.

Dibromdiphensäure $C_{14}H_8Br_2O_4$ ¹²⁵⁾ wird erhalten durch längeres Erhitzen von Dibromphenanthrenchinon mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure am Rückflusskühler. Das auf der Oberfläche der Mischung sich ausscheidende Pulver wird abfiltrirt, mit Ammoniak aufgenommen, durch Salzsäure gefällt und aus Alkohol umkrystallisirt. Die Säure bildet kleine drusenartige Krystalle, die bei 295° bis 296° schmelzen. In kaltem Wasser ist sie fast unlöslich; in heissem Wasser schwer, in Alkohol und Aether etwas leichter löslich. Sie schmeckt bitter und verhält sich gegen Lösungen von salpetersaurem Quecksilberoxydul, Bleinitrat u. s. w. wie Diphensäure. Das Barium- und Calciumsalz krystallisiren in feinen schuppenförmigen Blättchen, die in Wasser und Alkohol schwer löslich sind.

Dijoddiphensäure $C_{14}H_8J_2O_4 = \begin{matrix} C_6H_4 \cdot J \cdot CO_2H \\ C_6H_4 \cdot J \cdot CO_2H \end{matrix}$ ¹²³⁾. Man behandelt eine Lösung von salzsaurer Meta-Diamidodiphensäure (s. unten) in der Kälte mit salpe-

triger Säure, filtrirt die sich ausscheidende Tetrazoverbindung ab, und behandelt die letztere, nach dem Auswaschen mit Eiswasser, mit Jodwasserstoff. Nachdem man kurze Zeit gekocht und etwas schweflige Säure zugesetzt hat, fällt aus der Lösung die jodhaltige Säure aus. Man löst dieselbe in Ammoniak, setzt Chlorbarium hinzu, filtrirt und fällt das Filtrat mit Salzsäure. — Die Säure sowie ihre Salze sind amorph. Erstere bildet gelblichweisse Flocken, die bei 262° zu einem dunkelbraunen Oel schmelzen. Sie ist leicht löslich in Alkohol, Methylalkohol, Aceton, Eisessig und Aether, sehr schwer löslich in Wasser. — Das Ammonium- und Natriumsalz sind in Wasser sehr löslich. — Das Bariumsalz bildet ein hellgelbes, leicht lösliches Pulver. — Quecksilber- und Silbersalz sind hellgelbe, in Wasser fast unlösliche Niederschläge. Letzteres bläht sich beim Erhitzen stark auf. — Durch Natriumamalgam wird die Säure in Diphensäure verwandelt.

Para-Mononitrodiphensäure $\text{C}_6\text{H}_4(\text{COOH})_2$ ^{(5) | (1) (2) 139} entsteht beim Erhitzen von Mononitrophenanthrenchinon mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure. — Aus kochendem Wasser umkrystallisirt, bildet sie schwach gelbliche, prismatische, scharf zugespitzte Nadeln, die bei 217° schmelzen.

α -Dinitrodiphensäure $\text{C}_{14}\text{H}_8(\text{NO}_2)_2\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O} = \text{C}_6\text{H}_4(\text{COOH})_2$ ^{(5) | (1) (2) 138} entsteht durch Einwirkung stark oxydirender Substanzen auf Dinitrophenanthrenchinon ¹²⁹). Man stellt sie dar durch Erwärmen von 1 Thl. Diphensäure mit 4 Thln. rauchender Salpetersäure auf dem Wasserbade. Nach dem Erkalten wird die Säure durch Wasser gefällt, in ihr Bariumsalz übergeführt und daraus durch Salzsäure abgeschieden ¹²⁹). Lange, breite, gelblichweisse Nadeln, die bei 150° bis 160° ihr Krystallwasser verlieren, wobei sie weiss werden, und bei 248° bis 249° ¹²⁹) (253° ¹³³) schmelzen. Die Säure ist in siedendem Wasser ziemlich leicht, in kaltem Wasser schwer, in Alkohol leicht löslich. — Mit Zinn und Salzsäure behandelt, geht sie in Diamidodiphensäure über ¹²³).

Bariumsalz $\text{C}_{14}\text{H}_8(\text{NO}_2)_2\text{O}_4\text{Ba} + 6\text{H}_2\text{O}$ ¹²⁰). Lange, feine, glänzende, büschelförmig gruppirte Nadeln. Leicht löslich in heissem Wasser, schwer in kaltem. Verbrennt beim Erhitzen unter Funkensprühen und hinterlässt Bariumcarbonat ¹²³).

Methylester $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_6 = \text{C}_{14}\text{H}_8(\text{NO}_2)_2\text{O}_2(\text{OCH}_3)_2$ ¹¹⁸). Krystallisirt aus Toluol in glänzenden gelblichen Prismen, die bei 177° bis 178° schmelzen, und sich schwer in Alkohol lösen. Krystallsystem monosymmetrisch. Sehr kleine gelbe Prismen: (110) ∞P , oft sehr schmal abgestumpft durch (100) $\infty P\infty$; (011) $P\infty$, (101) — $P\infty$, letzteres gekrümmt und nicht messbar ¹⁷).

β -Dinitrodiphensäure $\text{C}_{12}\text{H}_6(\text{NO}_2)_2(\text{COOH})_2$ ¹¹⁸) entsteht neben der α -Säure beim Nitriren von Diphensäure und kann von letzterer durch fractionirte Krystallisation der Bariumsalze getrennt werden. Man stellt sie dar, indem man Phenanthrenchinon mit rauchender Salpetersäure kocht, bis Dinitrophenanthrenchinon anfängt sich auszuscheiden. Man lässt erkalten, filtrirt ab, wäscht den gelben Niederschlag mit Wasser aus und trocknet denselben. Hierauf wird er mit Alkohol, dann mit Eisessig ausgekocht, wobei Dinitrophenanthrenchinon ungelöst zurückbleibt. Die alkoholischen und essigsäuren Filtrate werden nach dem Abdestilliren des grössten Theiles der Lösungsmittel mit Wasser versetzt und die entstehende Fällung, nach dem Abfiltriren, mit Chromsäuremischung oxydirt. Die so gebildeten nitrirten Diphensäuren werden in Bariumsalze übergeführt und letztere durch fractionirte Krystallisation getrennt. Das schwerer lösliche Bariumsalz der α -Säure scheidet sich zuerst aus; aus den leichter löslichen Fractionen wird durch Salzsäure die β -Säure gefällt. Am besten krystallisirt die Säure, wenn man die heisse Lösung eines ihrer Salze mit einem Ueberschusse von Salzsäure versetzt und erkalten lässt. Sie bildet alsdann feine lange Nadeln, die bei 297° schmelzen, sich sehr schwer in heissem Wasser, leicht in Alkohol lösen. — Beim Behandeln der Säure mit Zinn und Salzsäure entsteht eine Amidosäure, welche beim Versetzen der ammoniakalischen Lösung mit Essigsäure als ein gelbes unkrystallinisches Pulver ausfällt. — Die Salze der β -Säure sind in Wasser viel leichter löslich als die der α -Säure.

Bariumsalz $\text{C}_{14}\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_8\text{Ba} + 4\text{H}_2\text{O}$ ¹¹⁸). Blassgelbe durchsichtige Prismen. Asymmetrisch: (110) $\infty P'$; (110) $\infty \bar{P}\infty$; (010) $\infty \bar{P}\infty$; (001) $0P$; (021) $2'P, \infty$; (111) P ; (101), $\bar{P}, \infty$. $\infty \bar{P}\infty$ ist oft durch eine stark gekrümmte Fläche ersetzt, deren Zeichen nicht bestimmt werden konnte (Shadwell ¹⁷). Bei 110° verliert das Salz 3 Mol. H_2O , bei 200° 4 Mol. H_2O . Es ist auch in kaltem Wasser sehr leicht löslich.

Methylester $C_{16}H_{13}N_2O_5 = C_{12}H_9(NO_2)_2(COOCH_3)_2$ ¹¹⁸) krystallisiert aus Alkohol, worin er leicht löslich ist, in blassgelben, dicken, tafelförmigen Krystallen, die bei 131° bis 132° schmelzen. Krystallsystem monosymmetrisch. Krystalle tafelförmig nach $(102) \frac{1}{2} P \infty$, begrenzt von $(110) \infty P$; ganz untergeordnet $(010) \infty P \infty$ und $(011) P \infty$ (Beckenkamp ¹²⁴).

Para-Amidodiphenssäure $C_{14}H_{11}NO_3$ ¹³⁰) $\begin{matrix} C_6H_4COOH \\ | \\ NH_2C_6H_4COOH \end{matrix}$ ^{(5) | (1) (2)}; die Chlorwasserstoffverbindung $C_{14}H_{11}O_4N.HCl$ entsteht bei der Reduction von Mononitrodiphenssäure mit Zinn und Salzsäure. — Weiss, silberglänzende Blättchen. — Mit gelochtem Kalk erhitzt, liefert sie nicht Amidodiphenyl, sondern p-Amidofluoren $C_{13}H_9.NH_2$, eine in hellbraunen, bei 123° schmelzenden Nadeln krystallisierende Base.

Ortho-Diamidodiphenssäure $C_{14}H_{11}N_2O_4 = \begin{matrix} (NH_2)C_6H_3COOH \\ | \\ (NH_2)C_6H_3COOH \end{matrix}$ ^{(8) | (1) (2)} ¹²⁷) wird erhalten durch Erwärmen der isomeren Orthohydrazobenzoessäure mit Salzsäure. Man verdünnt stark mit Wasser, entfärbt mit Thierkohle, filtrirt, übersättigt das kochend heisse Filtrat mit Ammoniak und setzt dann Essigsäure zu. Sie fällt als zisigrüner, aus feinen Nadeln bestehender Niederschlag, welcher in kochendem Alkohol und Aether nur wenig löslich ist — Das Platinsalz bildet hellgelbe, in Wasser fast unlösliche Nadeln.

Meta-Diamidodiphenssäure $C_{14}H_{11}N_2O_4 + \frac{1}{2}H_2O = \begin{matrix} (NH_2)C_6H_3COOH \\ | \\ (NH_2)C_6H_3COOH \end{matrix}$ ^{(4) | (1) (2)} ¹¹⁹) entsteht bei der Reduction von α -Dinitrodiphenssäure mittelst Zinn und Salzsäure ¹²⁰) ¹²⁶), sowie beim Kochen der isomeren Hydrazobenzoessäure mit Salzsäure ¹²⁷). Man stellt sie dar durch Kochen von Meta-Azoxybenzoessäure (aus Metanitrobenzoessäure) oder Azobenzoessäure (aus Metanitrobenzoessäure) mit Zinn und Salzsäure ¹²⁸) ¹²⁷). Man fällt das Zinn mit Schwefelwasserstoff aus, dampft das Filtrat zur Trockne ein, behandelt den Rückstand mit überschüssigem verdünnten Ammoniak und setzt Essigsäure zu. Nach 24 stündigem Stehenlassen befreit man die Amidosäure durch Extrahiren mit heissem Wasser von beigemengter Amidobenzoessäure, löst den Rückstand in verdünnter Salzsäure auf, entfärbt mit Thierkohle und scheidet vermittelst Ammoniak und Essigsäure die m-Diamidodiphenssäure ab. — Sie krystallisiert in weissen, geschmacklosen, kurzen Nadeln, die in kochendem Wasser oder Alkohol sowie in Aether fast unlöslich sind ¹²⁷), von Alkalien und Salzsäure aber mit Leichtigkeit aufgenommen werden. Aus concentrirten Lösungen ihres Ammoniaksalzes scheidet sie sich auf Zusatz von Essigsäure pulverförmig aus ¹²³). Bei etwa 150° verliert die Säure ihr Krystallwasser. Auf 170° erhitzt, schmilzt sie theilweise unter Bildung eines amorphen, in allen neutralen Lösungsmitteln unlöslichen Körpers (Diamidophenylketon?). Vollständiges Schmelzen tritt erst über 300° ein ¹²³). Die Säure zerfällt beim Glühen mit Kalk oder Baryt zu Kohlensäure, Benzidin und Diamidofluoren ¹²³). Beim Glühen des Bariumsalzes mit Baryt wird fast ausschliesslich Benzidin ¹²⁷), beim Erhitzen der Säure mit Natronkalk nur Diamidofluoren gebildet ¹²³). — Durch Behandlung mit salpetriger Säure und Jodwasserstoff liefert die Säure Dijoddiphenssäure (s. oben). — Wird die Amidosäure in reiner concentrirter Schwefelsäure durch Erwärmen gelöst und eine Spur rauchende Salpetersäure hinzugefügt, so färbt sich die Lösung zuerst braun, beim Erhitzen grün, dann braun und schliesslich gelb.

Silbersalz $C_{14}H_{10}N_2O_4Ag_2 + H_2O$ ¹²⁷). Anfangs amorpher Niederschlag, dann sternförmig gruppirte Blättchen. Verliert bei 150° sein Krystallwasser.

Salzsäureverbindung $C_{14}H_{11}N_2O_4, 2HCl$ ¹²⁷). Sie krystallisiert in weissen, in heissem Wasser leicht und in kaltem ziemlich schwer löslichen Säulen. Ihre concentrirte wässrige Lösung wird durch Salzsäure gefällt. Das Platindoppelsalz $C_{14}H_{11}N_2O_4, 2HCl, PtCl_4 + 2H_2O$ ¹²⁷) bildet gelbe rhombische Tafeln oder Prismen. Es ist schwer löslich in Wasser und wird durch längeres Kochen damit zersetzt. Bei 105° ist es wasserfrei.

Salpetersäureverbindung $C_{14}H_{11}N_2O_4, 2HNO_3$ ¹²³). Lange feine Nadeln, schwer löslich in kaltem Wasser.

Isodiphenssäure, Orthometadiphenyldicarbonsäure $C_{14}H_{10}O_4 = C_6H_4.COOH$ ^{(2) | (2)} ¹²⁸) ¹²⁹) wird erhalten, indem man Kalihydrat eben zum Schmelzen erhitzt und unter beständigem Umrühren in kleinen Portionen Diphenylketon-carbonsäure einträgt. (Es ist zweckmässig, nicht mehr als 5 g der letzteren auf einmal zu verarbeiten.) Man rührt so lange um, bis alle dunkleren

Partikelchen verschwunden sind, löst den entstandenen dicken weissen Brei in Wasser und fällt mit Salzsäure. Durch Umkrystallisiren aus siedendem Wasser erhält man die Säure in kleinen farblosen Nadeln, die bei 216° schmelzen. Sie ist in kaltem Wasser fast unlöslich, in siedendem schwer, in Alkohol leicht löslich. — Sie liefert, mit Kalk geiglht, Diphenylketon und Spuren von Diphenyl¹²⁸⁾. Mit Chromsäuremischung oxydirt, entsteht Isophthalsäure¹²⁹⁾. Diese Reactionen kennzeichnen die Säure als eine Orthometaverbindung.

Calciumsalz $C_{14}H_8O_4Ca + 2H_2O$ ¹²⁸⁾. Setzt sich beim Eindampfen verdünnter Lösungen in weissen Krusten ab, die sich nur schwierig in kochendem Wasser und in Salzsäure auflösen. Undeutlich krystallinisch.

Bariumsalz $C_{14}H_8O_4Ba + 6H_2O$ ¹²⁸⁾, durch Kochen der Säure mit Wasser und kohlensaurem Barium erhalten, krystallisirt aus concentrirter Lösung im Exsiccator in dicken durchsichtigen Prismen, die sich leicht in Wasser lösen. Bei 130° verliert das Salz 5 Mol. Wasser, bei 190° bis 200° ist es wasserfrei.

Silbersalz $C_{14}H_8O_4Ag_2$ ¹²⁸⁾ fällt aus der neutralen Lösung des Ammoniumsalzes auf Zusatz von Silbernitrat als rein weisser schwer löslicher Niederschlag. Färbt sich am Licht und beim Erhitzen auf 100° nicht dunkel.

Methylester $C_{12}H_8(COOCH_3)_2$ ¹²⁹⁾ wurde dargestellt durch Auflösen der Säure in Methylalkohol und Zusetzen des gleichen Volumens concentrirter Schwefelsäure unter Abkühlung. Nach kurzem Erwärmen auf dem Wasserbade wurde die Masse in Wasser gegossen und der sich ausscheidende Aether mit Wasser und ganz verdünnter Sodaaugung gewaschen. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol wurde er in kleinen gelben Krystallen erhalten, die dem asymmetrischen Systeme angehören und dicktafelförmig nach (010) ausgebildet sind. Beobachtete Formen: $a = \infty P = (100)$; $b = \infty P = (010)$; $c = 0P = (001)$; $m = \frac{1}{2}P = (790)$; $o = P = (\bar{1}11)$. Axenverhältniss: $a:b:c = 0,9368:1:0,5634$. Axenwinkel: $\alpha = 111^{\circ}13'$; $\beta = 125^{\circ}50'$; $\gamma = 63^{\circ}9'$. Einige Krystalle Zwillinge nach (010). Schmelzpunkt $69,5^{\circ}$.

Aethylester $C_{12}H_8(COOC_2H_5)_2$. Dicke, fast farblose Flüssigkeit.

Diphenyldicarbonsäure, Diparadiphenyldicarbonsäure¹¹⁵⁾

$C_{12}H_8(COOH)_2 = \begin{matrix} C_6H_4 \cdot COOH(4) \\ (1) \\ C_6H_4 \cdot COOH(4) \end{matrix}$ wird bei der Oxydation von Ditolyl (aus Para-

bromtoluol und Natrium) mit Chromsäure und Eisessig gebildet¹³⁰⁾. Ihr Nitril wird aus Diphenyldisulfosäure auf die gleiche Weise gewonnen wie Diphenylcyanid aus der Monosulfosäure¹¹⁵⁾. Durch 12stündiges Erhitzen des Dicyanids mit concentrirter Salzsäure auf 180° erhält man die Dicarbonsäure, die man, in einem grossen Ueberschusse von Kalilauge gelöst, wiederholt in einer Silberschale auf ein kleines Volumen eindampft, um eine beigemengte Aminsäure zu zerstören. Aus den Lösungen ihrer Alkalisalze wird die Säure durch Salzsäure in dicken weissen Flocken gefällt. Getrocknet bildet sie ein weisses amorphes Pulver, welches in den gewöhnlichen Lösungsmitteln fast unlöslich ist. Sie schmilzt nicht, sublimirt nicht und zersetzt sich erst bei sehr hoher Temperatur. Beim Glühen mit Kalk zerfällt die Säure zu Kohlensäure und Diphenyl. Von Oxydationsmitteln wird sie nicht angegriffen¹¹⁵⁾. — Ihre Salze sind, mit Ausnahme der Alkalisalze, fast sämmtlich in Wasser unlöslich. — In der verdünnten neutralen Lösung des Ammoniumsalzes erzeugen Zinksulfat und Bleinitrat weisse, Kupfervitriol hellblaue, Eisenchlorid belligelbe Niederschläge. — Calciumsalz $C_{14}H_8O_4Ca$ ¹¹⁵⁾. Weisser körniger Niederschlag. — Bariumsalz $C_{14}H_8O_4Ba$ ¹¹⁵⁾. Desgleichen. — Silbersalz $C_{14}H_8O_4Ag$ ¹¹⁵⁾. Weisser körniger Niederschlag, etwas löslich in kochendem Wasser.

Aethylester $C_{12}H_8(COOC_2H_5)_2$ ¹¹⁵⁾. Erhältlich durch Erwärmen des trocknen Silbersalzes mit Jodäthyl in zugeschmolzenen Röhren im Wasserbade und Ausziehen des Productes mit heissem Alkohol. — Grosse, farblose, platte Prismen, die bei 112° schmelzen, sich in Wasser nicht, in kochendem Alkohol leicht lösen.

Nitril, Diphenyldicyanid¹¹⁵⁾ $C_{12}H_8(CN)_2$ wird durch Erhitzen der Diphenyldisulfosäure mit Cyankalium erhalten, krystallisirt aus Alkohol in dünnen farblosen Nadeln, die bei 234° schmelzen. Bei höherer Temperatur sublimirt es in glänzenden sägeförmigen Blättchen. In Wasser ist es unlöslich; in kaltem Alkohol schwer, in siedendem leicht löslich. — Von alkoholischem Kali wird es sehr schwer verseift, wobei anfänglich das schwer lösliche Amid $C_{12}H_8(CONH_2)_2$ gebildet wird.

Ketone.

Diphenylphenylketon, Diphenylbenzophenon¹³¹⁾ $C_{26}H_{18}O = (C_6H_5 \cdot C_6H_4)_2CO$ entsteht beim Kochen von Diphenylphenylenmethan (s. S. 148) mit Chromsäuremischung. Es scheidet sich aus seinen Lösungen meist in körnigen Aggre-

gaten aus. Aus Aceton wurde es in kleinen, büschelförmig gruppirten Nadeln erhalten. Es schmilzt bei 226° (uncorr.); ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Benzol, schwerer in Aceton, Eisessig, Alkohol und Aether. Mit Natriumamalgam behandelt, geht es über in Diphenylbenzhydrol¹³¹) $C_{25}H_{30}O$, welches weisse Nadelchen bildet, die bei 157° schmelzen und sich in Alkohol und Benzol leicht lösen.

Diphenylenketon $C_{15}H_{10}O = (C_6H_5)_2CO$, isomer mit Carbodiphenylen (s. Bd. III, S. 177), wurde erhalten beim Erhitzen von Diphensäure mit gebranntem Kalk¹⁰⁸); bei der Oxydation von Fluorenalkohol¹⁸⁴) und von Diphenylenmethan¹³⁷), sowie beim Behandeln von Phenanthrenchinon mit alkalischer Chamäleonlösung¹³⁹) und beim Destilliren desselben mit Natronkalk¹¹⁷) oder über erhitztes Bleioxyd¹⁴¹). Um es darzustellen¹⁰⁹), mengt man getrocknete Diphensäure mit dem gleichen Gewichte gebrannten Kalks und erhitzt sie in einer leicht knieförmig gebogenen Glasröhre in einem Verbrennungssofen bei sehr langsam gesteigerter Temperatur. Man reinigt das Destillat durch Umkrystallisiren aus kochendem 50 proc. Alkohol. — Aus Alkohol krystallisirt das Keton in grossen, hellgelben, durchsichtigen Tafeln, seltener in dicken compacten Krystallen. Aus wässrigem Alkohol, worin es schwerer löslich ist, scheidet es sich in Nadeln oder Blättchen ab¹⁰⁸). Krystallsystem: rhombisch. Combination vom Prisma mit Doma und Octaëd. Axenverhältniss: $a:b:c = 1:1,7251:1,3496$. Axenebene ab ist die Ebene der optischen Axen; die Axe b scheint Mittellinie und der Winkel der optischen Axen wenig kleiner als 90° zu sein¹⁰⁹). — Das Keton schmilzt bei $83,5^{\circ}$ bis 84° und siedet über 300° ohne Zersetzung. Mit Wasserdämpfen lässt es sich destilliren. Es ist sehr leicht löslich in Alkohol und Aether, unlöslich in Wasser. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich mit weinrother Farbe; wird daraus durch Wasser wieder abgeschieden. — Mit salzsaurem Hydroxylamin bildet das Keton ein gut krystallisirtes, bei 192° schmelzendes Acetoxim¹⁴²)

$$\begin{array}{c} C_6H_5 \\ | \\ C_6H_5 \end{array} > C=N-OH$$
, dessen salzsaures Salz gelb, in Aether unlöslich ist. Durch Eintragen in schmelzendes Kali wird das Keton zu Phenylbenzoesäure oxydirt¹⁰⁸)¹⁰⁹). Mit alkalischer Chamäleonlösung liefert es allmählig Phthalsäure¹³⁵). Chromsäuremischung verbrennt es zu Kohlensäure und Wasser¹⁰⁹). Ueber Zinkstaub destillirt wird es zu Diphenylenmethan

(s. Fluoren) reducirt. — Es ist eine Diorthoverbindung:

$$\begin{array}{c} C_6H_5 \\ | \\ C_6H_5 \end{array} > \begin{array}{c} (2) \\ (1) \\ (3) \end{array} CO \quad (118).$$

Dibromdiphenylenketon $C_{15}H_8Br_2CO$ ¹⁴⁵) existirt in zwei isomeren Modificationen. Löst man Dibromfluoren (s. Bd. III, S. 273) in Eisessig und oxydirt mit der berechneten Menge Chromsäure, so entsteht α -Dibromdiphenylenketon, das aus Alkohol in langen gelben Nadeln krystallisirt, bei $142,5^{\circ}$ schmilzt, in Aether und Benzol leicht löslich ist. — Wendet man bei der Oxydation des Dibromfluorens einen Ueberschuss an Chromsäure an, so wird β -Dibromdiphenylenketon gebildet, welches bei 197° schmilzt, in gelben Nadeln krystallisirt, in Alkohol, Aether, Benzol löslich ist¹⁴⁵).

Mononitrodiphenylenketon¹¹⁸) $C_{15}H_7NO_3 = \begin{array}{c} (4) (NO_2) C_6H_5 \\ | \\ C_6H_5 \end{array} > \begin{array}{c} (2) \\ (1) \\ (3) \end{array} CO$ entsteht bei der Oxydation von Para-Nitrofluoren (s. Bd. III, S. 273), und wird erhalten beim Eintragen von Diphenylenketon in kleinen Portionen unter Abkühlung in rauchende Salpetersäure, Fällen mit Wasser, und Umkrystallisiren aus Alkohol. Es krystallisirt aus Eisessig oder Amylalkohol in langen feinen Nadeln, die bei 220° schmelzen und sublimirbar sind. Es ist löslich in heissem Alkohol, Benzol, Xylol, Eisessig, Amylalkohol, und wird von concentrirter Schwefelsäure mit gelb-rother Farbe aufgenommen.

Dinitrodiphenylenketon $C_{15}H_5N_2O_5 = (C_6H_5NO_2)_2CO$ ¹¹⁸) entsteht beim Erwärmen von Diphenylenketon oder Mononitrodiphenylenketon mit rauchender Salpetersäure; beim Eintragen von Dinitrofluoren in ein Gemenge von Eisessig und rauchender Salpetersäure; beim Behandeln von Fluorenalkohol mit concentrirter Salpetersäure, sowie bei der Oxydation von Dinitrodiphenylenglycolsäure $(C_6H_5NO_2)_2C(OH)CO_2H$ (erhalten durch Nitrirung von Diphenylenglycolsäure) mit Chromsäuremischung. Es krystallisirt aus Eisessig in langen, feinen, hellgelben Nadeln, die bei 290° schmelzen. Es ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in siedendem Alkohol, leichter in Amylalkohol und Xylol. Warme concentrirte Schwefelsäure löst es mit gelber Farbe. — Mit Zinn und Salzsäure reducirt, liefert es eine bei 286° schmelzende, krystallisirte, braune Base.

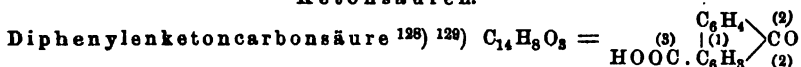
Diphenylenketondisulfonsäure $C_{15}H_6S_2O_7 = (C_6H_5SO_3H)_2CO$ ⁸) entsteht beim Erhitzen von Diphenylenketon mit einem Gemenge von gewöhnlicher

und rauchender Schwefelsäure auf 250° bis 260°. — Das Kalksalz wurde durch Behandeln mit verdünntem Alkohol von Gyps gereinigt, aus concentrirter Lösung durch absoluten Alkohol als gelbes amorphes Pulver gefällt. Das daraus gewonnene Kaliumsalz liefert beim Schmelzen mit Kali Dioxypheylbenzoesäure.

Hexaoxydiphenylenketon $C_{18}H_8O_7 = [C_6H(OH)_2]_2CO$ ⁽¹⁸⁸⁾. Man trägt Ellagsäure in sehr concentrirte siedende Kalilauge ein, kocht 5 Minuten lang, säuert an und schüttelt mit Aether aus. Nach dem Verdunsten des Aethers und Umkrystallisiren des Rückstandes aus kochendem Wasser bildet das Keton mikroskopische, nadelförmige, gelbe Prismen, welche sich bei 250° schwärzen und bei sehr hoher Temperatur schmelzen. Der Körper ist in kaltem Wasser fast unlöslich, in heissem schwer, in Alkohol leicht löslich. Er löst sich nur schwierig in Aether, Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff. Eine Spur kaustisches Alkali färbt die wässrige Lösung gelbbraun, dann dunkelgelbroth, schliesslich feurig carminroth; beim Verdünnen wird die Lösung gelb. Alkalien fällen eine alkoholische Lösung des Ketons grün. Ganz verdünnte Lösungen werden durch Eisenchlorid blaugrün gefärbt; concentrirtere blauschwarz gefällt. Sodalösung färbt roth oder braun. Eisenoxydullösungen geben Blaufärbung mit nachfolgender Ausscheidung dunkelblauer Flocken. Bleiacetat giebt einen hellgrünen, nachdunkelnden Niederschlag. Kupferacetat färbt dunkelgrün. Sodalösung wirkt wie kaustische Alkalien, indem zugleich Kohlensäure entwickelt wird. — Ueber Zinkstaub destillirt, liefert das Keton Fluoren.

Diphenylenketonoxyd syn. Carbonyldiphenyloxyd, Oxydiphenylenketon s. Art. Phenol (Bd. V, S. 124).

Ketonsäuren.



vgl. Bd. III, S. 271. Pyrenhaltiges Rohphenanthren wird in Portionen von 100 g in grossen Kolben mit je 600 g Kaliumdichromat und einem kalten Gemisch von 1000 g concentrirter Schwefelsäure und dem fünffachen Volumen Wasser zusammengebracht, das Ganze auf Sandbädern langsam erhitzt und bis zur vollständigen Oxydation in gelindem Sieden erhalten. Man filtrirt ab, wäscht den Rückstand mit heissem Wasser aus und behandelt ihn mit warmer verdünnter Sodalösung. Aus der filtrirten Lösung fällt Salzsäure die unreine Ketonsäure als chocoladebraunen Niederschlag. Man filtrirt, wäscht den Rückstand aus und kocht denselben mit Wasser und Bariumcarbonat unter Zusatz von Thierkohle. Aus der entfärbten Lösung fällt man die Säure mit Salzsäure aus und krystallisirt sie aus Alkohol um. Aus 100 g ganz roher Presskuchen erhielten Fittig und Liepmann ¹²⁹⁾ auf diese Weise 18 g reine Ketonsäure. Eigenschaften derselben s. Bd. III, S. 271. — Bei der Reduction mit Natriumamalgam liefert die Ketonsäure.

Fluorensäure ¹²⁹⁾ $C_{14}H_{10}O_2 = \begin{array}{c} C_6H_4 \quad ^{(2)} \\ | \quad ^{(1)} \\ HOOC \cdot C_6H_3 \quad ^{(2)} \end{array} \begin{array}{c} \diagup \\ CH_2 \end{array}$, isomer mit Diphenylenessigsäure. Fluorensäure krystallisirt aus Alkohol in kleinen farblosen Krystallen, die bei 245° bis 246° schmelzen und bei hoher Temperatur ohne Zersetzung sublimiren. Die Säure ist in siedendem Wasser spurenweise, in heissem Alkohol leicht löslich. Sie zerfällt beim Glühen mit Kalk zu Kohlensäure und Fluoren. Von alkalischer Chamäleonlösung wird die Säure zu Diphenylenketoncarbonsäure, von Chromsäuremischung zu Kohlensäure und Wasser oxydirt. Das Calciumsalz $(C_{14}H_9O_2)_2Ca + 2\frac{1}{2}H_2O$ bildet weisse, schwer lösliche Nadeln. Das Bariumsalz $(C_{14}H_9O_2)_2Ba + 3H_2O$ krystallisirt in farblosen glänzenden, sehr schwer löslichen Blättchen. Der Aethylester $C_{14}H_9O_2C_2H_5$ bildet lange farblose Prismen, die bei 53,5° schmelzen und sich leicht in Alkohol lösen.

Nitrodiphenylenketoncarbonsäure $C_{14}H_7NO_5$ ¹²⁹⁾ entsteht beim Auflösen von Diphenylenketoncarbonsäure in warmer rauchender Salpetersäure und Eingiessen der Masse in Wasser. Man wäscht den entstehenden Niederschlag aus, führt denselben in das Bariumsalz über, zersetzt dieses mit Salzsäure und krystallisirt die gefällte Nitrosäure aus Alkohol um. Goldgelbe Nadeln, die bei 245° bis 246° schmelzen, in Wasser unlöslich, in heissem Alkohol und Eisessig löslich sind.

Bariumsalz $(C_{14}H_7NO_5)_2Ba + 4H_2O$ ¹²⁹⁾. Hellgelbe, lange, feine Nadeln, schwer löslich in siedendem Wasser.

Diphenylbenzole $C_{18}H_{14}$.

1) Para-Diphenylbenzol $C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_5$ wurde entdeckt von Riese ¹⁾

Diphenylbenzole, phenylhaltige Ketone etc.: ¹⁾ Riese, Ann. Chem. 164, S. 161. —

beim Behandeln von Paradibrombenzol für sich, oder mit Brombenzol gemengt, mit Natrium. Es entsteht ferner bei der Zersetzung von Benzolkalium mit Bromäthyl oder mit Wasser²⁾, sowie beim Durchleiten eines Gemenges von Benzol und Toluol durch eine glühende Röhre³⁾. Beim Schmelzen von Phenol mit Aetzkali entsteht neben Diphenol ein nicht flüchtiger Körper (Triphenol?), der beim Glühen mit Zinkstaub Diphenylbenzol liefert⁴⁾. Schultz⁵⁾ erhielt den Kohlenwasserstoff neben seinem Isomeren (s. unten) als Nebenproduct bei der Gewinnung des Diphenyls durch Leiten von Benzoldämpfen durch eine glühende Röhre. Das über 260° siedende Rohproduct wird nochmals destillirt. Dass zwischen 300° bis 360° Uebergehende liefert beim Umkrystallisiren aus kochendem Alkohol Krystalle von Paradiphenylbenzol. Aus den Mutterlaugen wird durch fractionirte Krystallisation das Isodiphenylbenzol (s. unten) gewonnen⁶⁾. — Paradiphenylbenzol krystallisirt aus heissem Alkohol in grossen glänzenden Blättern, die bei 205° schmelzen, in Wasser unlöslich, in kochendem Alkohol schwer, in Aether, Schwefelkohlenstoff, Ligroin, Benzol leichter löslich sind. Die Lösung in Benzol fluorescirt blau. Der Körper ist sublimirbar, nicht mit Wasserdämpfen flüchtig und siedet unter gewöhnlichem Druck bei 383°, bei 45 mm bei 250°. — Er verbindet sich nicht mit Pikrinsäure⁵⁾. Bei erschöpfender Chlorirung soll aus dem Kohlenwasserstoff ein Perchlordiphenylbenzol⁷⁾ $C_{18}Cl_{14}$ entstehen, welches aus Nitrobenzol in schwach gelblichen Nadelchen krystallisirt, die in Alkohol, Aether, Eisessig, Benzol schwer, in kochendem Nitrobenzol leichter löslich sind. Mit Brom unter Wasser zusammengebracht, liefert p-Diphenylbenzol ein Bromsubstitutionsproduct⁸⁾. Bei der Oxydation in eisessigsaurer Lösung mit Chromsäure entsteht aus dem Kohlenwasserstoff Paraphenylbenzoesäure, wodurch derselbe als Paraverbindung charakterisirt wird.

Dinitro-p-diphenylbenzol $C_{18}H_{12}(NO_2)_2$ ⁹⁾ ist leicht erhältlich durch Versetzen einer Lösung von Diphenylbenzol in Eisessig mit der achtfachen Menge rauchender Salpetersäure. Man erwärmt einige Zeit auf dem Wasserbade und reinigt die sich beim Erkalten ausscheidende Verbindung durch Auskochen mit Eisessig. — Aus Nitrobenzol krystallisirt die Verbindung in langen, gelben, nadelförmigen Krystallen des monosymmetrischen Systems¹⁰⁾. Flächen: (110) ∞P , (010) $\infty P \infty$, (001) $P \infty$. Axenverhältnisse: $a : b : c = 0,3980 : 1 : 1,0799$. Axenwinkel: $\beta = 73^\circ 55'$. Sehr vollkommen spaltbar nach (100) $\infty P \infty$. Die Krystalle schmelzen bei 277°, sind unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in Alkohol und Aether, etwas leichter in kochendem Eisessig und Amylalkohol, leicht in schmelzendem Naphtalin und in Nitrobenzol, woraus sie von Alkohol wieder abgeschieden

²⁾ Abeljan, Ber. 1876, S. 11. — ³⁾ Carnelley, Chem. Soc. J. 37, p. 712. — ⁴⁾ Barth u. Schreder, Ber. 1878, S. 1338. — ⁵⁾ Schultz, Ann. Chem. 173, S. 230. — ⁶⁾ Schmidt u. Schultz, Ebend. 203, S. 122 ff. — ⁷⁾ Merz u. Weith, Ber. 1883, S. 2869 ff. — ⁸⁾ Fock, Zeitschr. Kryst. 5, S. 306. — ⁹⁾ Engler u. Heine, Ber. 1873, S. 641. — ¹⁰⁾ Merling, Ann. Chem. 209, S. 3 Anm. — ¹¹⁾ Berthold u. Engler, Ber. 1874, S. 1123. — ¹²⁾ Schröder, Ebend. 1881, S. 2516. — ¹³⁾ Watson Smith, Ebend. 1879, S. 1396, 2050. — ¹⁴⁾ Smith u. Takamatsu, Chem. Soc. J. 1881, I, p. 546; Ber. 1882, S. 365. — ¹⁵⁾ Gräbe, Ber. 1873, S. 66. — ¹⁶⁾ Schmidt, J. pr. Chem. 117, S. 285. — ¹⁷⁾ Gräbe u. Knecht, Ann. Chem. 202, S. 1 ff. — ¹⁸⁾ v. Arx, Ebend. 209, S. 141. — ¹⁹⁾ Baeyer, Ebend. 202, S. 61 ff. — ²⁰⁾ Friedel, JB. 1857, S. 270. — ²¹⁾ Popow, Ber. 1871, S. 720; Ann. Chem. 161, S. 296. — ²²⁾ Bonne, Ber. 1874, S. 690. — ²³⁾ Piccard, Ebend. S. 888. — ²⁴⁾ Friedel u. Balsohn, Bull. soc. chim. 35, p. 55. — ²⁵⁾ Friedel u. Balsohn, Ebend. 32, S. 614 ff. — ²⁶⁾ Fittig u. Wurster, Ann. Chem. 195, S. 160. — ²⁷⁾ Engler u. Leist, Ber. 1873, S. 258. — ²⁸⁾ Grucarevic u. Merz, Ebend. S. 1244. — ²⁹⁾ Richter, Organ. Chem. 4. Aufl. S. 678. — ³⁰⁾ Friedel u. Crafts, Ann. ch. phys. [4] 1, S. 507. — ³¹⁾ Stadel u. Kleinschmidt, Ber. 1880, S. 836. — ³²⁾ Janny, Ebend. 1882, S. 2781. — ³³⁾ Reisenegger, Ebend. 1883, S. 663. — ³⁴⁾ Spiegel, Ebend. 1881, S. 235. — ³⁵⁾ Engler u. Emmerling, Ebend. 1871, S. 147; 1873, S. 1005; 1879, S. 934. — ³⁶⁾ Buchka, Ebend. 1877, S. 1714; 1878, S. 1550. — ³⁷⁾ Gräbe, Ebend. 1874, S. 1626. — ³⁸⁾ Thörner u. Zincke, Ebend. 1880, S. 641 ff. — ³⁹⁾ Spiegel, Ebend. 1881, S. 1352. — ⁴⁰⁾ Tiemann u. Köhler, Ebend. S. 1980. — ⁴¹⁾ Engler, Ebend. 1878, S. 930. — ⁴²⁾ Gräbe, Ebend. 1871, S. 35. — ⁴³⁾ Stadel, Ebend. 1877, S. 1830. — ⁴⁴⁾ Stadel u. Rugheimer, Ebend. 1876, S. 563. — ⁴⁵⁾ Arx, Ebend. 1880, S. 1726. — ⁴⁶⁾ Stadel, Ber. 1880, S. 837. — ⁴⁷⁾ Meyer u. Treadwell, Ebend. 1883, S. 342. — ⁴⁸⁾ Stadel u. Kleinschmidt, Ebend. 1878, S. 1744. — ⁴⁹⁾ Friedländer, JB. 1879, S. 475. — ⁵⁰⁾ Dyckerhoff, Ber. 1877, S. 531. — ⁵¹⁾ Hunnius, Ebend. 1877, S. 1005. — ⁵²⁾ Mühlau, Ebend. 1882, S. 2465. — ⁵³⁾ Böttger, Ebend. 1881, S. 1238. — ⁵⁴⁾ Stadel, Ebend.

werden. — Beim Oxydiren der Dinitroverbindung mit Chromsäure und Eisessig entsteht eine nitrirte Paradiphenylcarbonsäure⁶⁾, die über 290° schmilzt und nach dem Schmelzen in kleinen weissen Blättchen sublimirt. Die Nitrosäure bildet ein in kaltem Wasser ziemlich schwer lösliches Ammoniumsalz (lange Nadeln). Das Kaliumsalz ist in Wasser leicht löslich. In der neutralen Lösung des Ammonsalzes ruft Chlorbarium einen weissen, Kupfersulfat einen hellgrünen, Eisenchlorid einen braunen Niederschlag hervor.

Trinitro-p-diphenylbenzol $C_{18}H_{11}(NO_2)_3$ ⁶⁾ entsteht beim Nitriren des Kohlenwasserstoffs oder der Dinitroverbindung, und krystallisirt aus Eisessig in hellstrohgelben Nadeln des rhombischen Systems⁶⁾. Flächen: (011) $\overline{P}\infty$, (012)

$\frac{1}{2}\overline{P}\infty$, (101) $\overline{P}\infty$, (110) ∞P . Axenverhältniss: $a : b : c = 1,4071 : 1 : 1,0074$. Vollkommen spaltbar nach $\infty \overline{P}\infty$. Die Trinitroverbindung schmilzt bei 195°, ist unlöslich in Wasser, ziemlich schwer löslich in kaltem, leicht in heissem Eisessig. Von Oxydationsmitteln wird die Verbindung nicht angegriffen. Bei der Reduction mit Zinn und Salzsäure geht sie in eine Base über, die aus verdünntem Alkohol in kleinen Nadeln krystallisirt und bei 169,5° schmilzt. Sie ist schwer löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol. Die alkoholische Lösung färbt sich an der Luft blaviolett. Mit concentrirter Salzsäure bildet die Base ein schwer lösliches Salz. Ihre Lösungen geben mit Platinchlorid, Kaliumdichromat, Chlorkalklösung gefärbte Fällungen.

2) Isodiphenylbenzol $C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_5$ ⁵⁾ wird rein erhalten, wenn man von den alkoholischen oder ätherischen Filtraten von Para-Diphenylbenzol die Lösungsmittel abdestillirt und dann den Rückstand mit heissem verdünnten Alkohol behandelt. Es bleibt etwa vorhandene Paraverbindung ungelöst zurück, während Isodiphenylbenzol aus der Lösung in baumförmig verzweigten, langen Nadeln anschiesst. Es schmilzt bei 85°, siedet bei 343°, ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, Nitrobenzol, Eisessig. Isodiphenylbenzol verbindet sich nicht mit Pikrinsäure. Bei der Oxydation mit Chromsäure und Eisessig entstehen: Paradiphenylcarbonsäure, Benzoësäure und Terephtalsäure⁶⁾. Die Constitution dieses Kohlenwasserstoffs ist noch nicht aufgeklärt.

Trinitroisodiphenylbenzol $C_{18}H_{11}(NO_2)_3$ ⁶⁾ entsteht beim Nitriren des Kohlenwasserstoffs mit rauchender Salpetersäure. Es krystallisirt aus heissem Eisessig, worin es leicht löslich ist, in concentrisch gruppirten Nadeln, die bei 200° schmelzen. Durch Chromsäure lässt sich die Verbindung nicht oxydiren. Bei der Reduction mit Zinn und Salzsäure entsteht eine, bei 288° schmelzende Base, deren Lösung in verdünnter Salzsäure mit Platinchlorid, Kaliumdichromat, Chlorkalk dunkel gefärbte Fällungen erzeugt.

Triphenylbenzol $C_{24}H_{18} = C_6H_5(C_6H_5)_3$ entsteht bei der Einwirkung von Phosphorpentoxyd⁹⁾ oder Salzsäuregas¹⁰⁾ auf Acetophenon. Man stellt es dar durch achttägiges Stehenlassen von mit Salzsäuregas gesättigtem Acetophenon¹¹⁾. Durch wiederholtes Umkrystallisiren der ausgeschiedenen Krystallmassen aus wasserfreiem Aether erhält man den Kohlenwasserstoff in farblosen, durchsichtigen,

1883, S. 22 ff. — ⁵⁶⁾ Stadel u. Siepermann, Ebend. 1880, S. 842. — ⁵⁶⁾ Stadel u. Siepermann, Ebend. 1881, S. 984. — ⁵⁷⁾ Weller, Ebend. 1883, S. 26. — ⁵⁸⁾ Möhlau, Ebend. 1882, S. 172. — ⁵⁹⁾ Bischoff, Ebend. 1883, S. 1044. — ⁶⁰⁾ Paal, Ebend. S. 2865. — ⁶¹⁾ Weltner, Ebend. 1884, S. 68. — ⁶²⁾ Schramm, Ebend. 1883, S. 2183. — ⁶³⁾ Hunnius, Ebend. 1877, S. 2006. — ⁶⁴⁾ Gevekoht, Ann. Chem. 221, S. 323 ff.; Ber. 1882, S. 2084. — ⁶⁵⁾ Engler u. Emmerling, Ber. 1870, S. 886. — ⁶⁶⁾ Drewsen, Ann. Chem. 212, S. 150 ff. — ⁶⁷⁾ Baeyer u. Blöm, Ber. 1882, S. 2147 ff. — ⁶⁸⁾ Baeyer u. Blöm, Ebend. 1884, S. 963 ff. — ⁶⁹⁾ Klingel, Ebend. 1884, S. 1613. — ⁷⁰⁾ Dyckerhoff, Ebend. 1877, S. 120. — ⁷¹⁾ Hunnius u. Zincke, Ebend. 1877, S. 1487. — ⁷²⁾ Zincke, Ann. Chem. 216, S. 306 ff. — ⁷³⁾ Breuer u. Zincke, Ber. 1880, S. 636. — ⁷⁴⁾ Nencki u. Sieber, J. pr. Chem. [2] 23, p. 147, 537, 546 ff. — ⁷⁵⁾ Möhlau, Ber. 1882, S. 2497. — ⁷⁶⁾ Paal, Ebend. 1884, S. 916 ff. — ⁷⁷⁾ Paal, Ebend. 1884, S. 2756 ff. — ⁷⁸⁾ Paal, Ebend. 1885, S. 367. — ⁷⁹⁾ Will, Ebend. 1883, S. 2123. — ⁸⁰⁾ Baeyer u. Perkin, Ebend. 1883, S. 2128 ff. — ⁸¹⁾ Rich. Meyer, Ebend. 1879, S. 1071. — ⁸²⁾ Freund, Ann. Chem. 118, S. 20. — ⁸³⁾ Kalle, Ebend. 119, S. 165. — ⁸⁴⁾ Barry, Ber. 1873, S. 1007. — ⁸⁵⁾ Bechi, Ebend. 1879, S. 463. — ⁸⁶⁾ Pechmann, Ebend. 1882, S. 891. — ⁸⁷⁾ Gabriel u. Michael, Ebend. 1878, S. 1014. — ⁸⁸⁾ Schmidt u. Fieberg, Ebend. 1873, S. 498. — ⁸⁹⁾ Burcker, Bull. soc. chim. 37, p. 4. — ⁹⁰⁾ Popow, Ber. 1873, S. 560. — ⁹¹⁾ Burcker, Compt. rend 34, p. 220; Ber. 1882, S. 731. — ⁹²⁾ Popoff, Ber. 1873, S. 1255. — ⁹³⁾ Popoff, Ann. Chem. 162, S. 153.

tafelförmigen Krystallen des rhombischen Systems. Flächen: zwei Säulenflächen: ∞P und $\infty \bar{P}_3$) und ein Brachydoma; mitunter ausserdem Pyramidenflächen. Axenverhältniss: $a : b : c = 0,44075 : 1 : 0,77219$ ¹¹⁾. Triphenylbenzol schmilzt bei 169° bis 170° und destillirt ohne Zersetzung bei der Temperatur des siedenden Schwefels. Spec. Gew. = 1,206 ¹²⁾. Es ist schwer löslich in wässrigem Weingeist, leichter in absolutem Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff, am leichtesten in Benzol.

Bromtriphenylbenzol $C_{24}H_{17}Br$ ¹¹⁾ entsteht beim Stehenlassen einer Lösung des Kohlenwasserstoffs in Schwefelkohlenstoff mit Brom. Durch Verdunstung des Lösungsmittels und Umkrystallisiren des Rückstandes aus Alkohol erhält man das Bromid in farblosen, nadelförmigen, bei 154° schmelzenden Kryställchen.

Trinitrotriphenylbenzol $C_{24}H_{15}(NO_2)_3$ ¹¹⁾ wird erhalten durch Auflösen des Kohlenwasserstoffs in rauchender Salpetersäure, Ausfällen mit Wasser und Umkrystallisiren aus Anilin. Es sublimirt in gelblichen Blättchen.

Perchlortriphenylbenzol $C_{24}Cl_{18}$ ⁷⁾ entsteht bei erschöpfender Chlorirung des Kohlenwasserstoffs mit Hülfe von Antimonpentachlorid bei hoher Temperatur (bis 380°). Das Rohproduct wird aus kochendem Nitrobenzol umkrystallisirt und durch Kochen mit Alkohol und Waschen mit Aether gereinigt. — Schwach gelblich gefärbte Nadeln, schwer löslich in Alkohol, Aether, Benzol, leicht löslich in siedendem Nitrobenzol. Concentrirte Salpetersäure verändert die Verbindung bei 300° bis 350° nur wenig. Doch wird sie bei dieser Temperatur durch Natrium und Benzol zersetzt, wobei Kochsalz und Kohle ausgeschieden werden.

Phenylnaphtalin $C_{16}H_{12} = C_6H_5 \cdot C_{10}H_7$ ¹³⁾ wird nach Smith und Takamatsu ¹⁴⁾ erhalten, indem man Brombenzol mit einem Ueberschuss von Naphtalin wiederholt durch eine zur Rothgluth erhitzte, mit Bimssteinstücken gefüllte Verbrennungsröhre leitet. Die über 250° siedenden Antheile des Reactionsproductes werden fein gepulvert, mit Ligroin extrahirt und aus dem Rückstand das Phenylnaphtalin durch kochenden Weingeist ausgezogen. Das gleichzeitig gebildete Isodinaptyl bleibt als in Alkohol ganz unlöslich zurück. Das nach dem Auskrystallisiren durch Sublimation gereinigte Phenylnaphtalin bildet glänzende weisse Blättchen mit schwach blauer Fluorescenz, nach Orangen riechend. Es schmilzt bei 101° bis 102° ¹⁴⁾ und ist leicht löslich in kochendem Alkohol.

Mit Phenylnaphtalin isomer oder vielleicht identisch ist ein von Gräbe ¹⁵⁾ beim Glühen von Chrysochinon mit Natronkalk erhaltener Kohlenwasserstoff $C_{16}H_{12}$. Wenn man den alkoholischen Auszug der durch Erhitzung des Chrysochinons mit Natronkalk erhaltenen Producte verdunstet, den Rückstand destillirt und das Destillat aus Alkohol umkrystallisirt, erhält man diese Verbindung in farblosen Blättchen, die bei 104° schmelzen ¹⁶⁾, sublimirbar sind und oberhalb 340° sieden ¹⁵⁾. Der Körper giebt mit Pikrinsäure eine in gelbrothen Nadeln krystallisirende, in Benzol leicht lösliche Verbindung. Rauchende Salpetersäure erzeugt ein Hexanitroderivat $C_{16}H_2(NO_2)_6$ ¹⁶⁾.

Phenylnaphtylcarbazol, Imidophenylnaphtalin ¹⁷⁾ $C_{16}H_{11}N = \begin{matrix} C_6H_4 \\ | \\ C_{10}H_6 \end{matrix} > NH$ findet sich im Steinkohlentheer und geht bei der Destillation desselben ins Anthracenöl und ins Pech über. Um es zu isoliren, werden die Destillationsrückstände des Bohanthracens sublimirt, das Sublimat zweimal mit der zehn- bis zwölffachen Menge Rohbenzol ausgekocht. Der sich nicht lösende Theil wird aus siedendem Anilin krystallisirt und die sich ausscheidenden Krystalle mit Alkohol ausgewaschen. — Synthetisch wurde dieses Carbazol dargestellt durch Destilliren von β -Phenylnaphtylamin (s. Bd. IV, S. 598) durch eine stark erhitzte Verbrennungsröhre ¹⁷⁾. Das Destillat wurde mit Salzsäure behandelt, der Rückstand mit Benzol, siedendem Alkohol und Aether gewaschen und sublimirt. — Die Anfangs grünlichgelb oder goldgelb gefärbte Verbindung lässt sich durch Schmelzen mit Aetzkali, Behandeln mit concentrirter Schwefelsäure auf dem Wasserbade, Ueberführung in die Acetylverbindung und Zersetzen der letzteren farblos erhalten. Blättchen, die bei 330° schmelzen, bei 440° bis 450° sieden und leicht sublimirbar sind. Das Carbazol löst sich so gut wie nicht in kaltem Alkohol und Benzol. 100 Thle. kochender Alkohol lösen 0,25 Thl., 100 Thle. Toluol bei 100° 0,4 bis 0,5 Thl. In Eisessig und kaltem Anilin ist es schwer, in kochendem Anilin leichter löslich. Die Lösungen haben eine blaue Fluorescenz. Es verbindet sich nicht mit Säuren. Beim Schmelzen mit Kali entsteht eine Verbindung, welche durch Wasser zerlegt wird. Oxydationsmittel erzeugen ein Chinon. Chlor und Salpetersäure wirken substituierend. Mit Vitriolöl entsteht bei 100° eine Sulfonsäure. Salpetrige Säure erzeugt ein Nitroderivat. Jodwasserstoff wirkt reducierend. Mit Pikrinsäure entsteht eine unbeständige Verbindung.

Acetylphenylnaphtylcarbazol $\begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_4 \\ | \\ \text{C}_{10}\text{H}_6 \end{matrix} > \text{NCO} \cdot \text{CH}_3$ ¹⁷⁾ entsteht beim Er-

hitzen des Carbazols im Einschmelzrohre auf 230° bis 240° mit 5 Thln. Essigsäureanhydrid während 6 bis 8 Stunden: — Krystallisiert aus Alkohol in flachen Prismen, welche bei 121° schmelzen, in Aether, Benzol, Alkohol, Eisessig löslich sind. Die Lösungen besitzen eine blaue Fluorescenz. Schwefelsäure löst die Acetylverbindung mit hellgrünlicher Farbe. Verdünnte alkoholische Natronlauge wirkt schon in der Kälte verseifend.

Nitrosophenylnaphtylcarbazol $\begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_4 \\ | \\ \text{C}_{10}\text{H}_6 \end{matrix} > \text{N(NO)}$ ¹⁷⁾ wird erhalten durch

Uebergiessen des Carbazols (2 g) mit Aether (60 g) und Essigsäure (60 g) und allmähliches Eintragen von Kaliumnitrit (6 bis 8 g). Man lässt einige Tage stehen, bis sich Alles gelöst hat, giebt dann 20 g Essigsäure und 2 g Kaliumnitrit hinzu, lässt einen Tag stehen, und verdunstet die ätherische Lösung. Lange, röthliche, prismatische Krystalle, die bei 240° schmelzen, sich leicht in Aether und Benzol, ziemlich leicht in kochendem Alkohol lösen. Von Natriumamalgam wird das Nitrosoderivat in Phenylnaphtylcarbazol übergeführt. Die alkoholische Lösung färbt sich auf Zusatz von Kali rothviolett. Vitriolöl löst es mit rothvioletter Farbe.

Phenylnaphtylcarbazolin $\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{N}$ ¹⁷⁾ wird erhalten durch fünf- bis sechstündiges Erhitzen von je 64 g des Carbazols mit 6 bis 7 g Jodwasserstoffsäure (Siedepunkt 127°) und $\frac{3}{4}$ g amorphem Phosphor auf 200° bis 220° (aber nicht höher). Das gebildete Salz wird durch Ammoniak zerlegt. — Dicker Syrup, aus dem sich nach mehrtägigem Stehen Nadeln ausscheiden. Wenig löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether. Giebt bei der Oxydation mittelst Kaliumpermanganat Phtalsäure. — Das salzsaure Salz zersetzt sich beim Kochen mit Wasser. Auch das Platindoppelsalz ist ein unbeständiger, orangegebehr Niederschlag. Das Jodid $\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{N} \cdot \text{HJ}$ bildet lange Nadeln, die in Alkohol leicht ¹⁷⁾ in Wasser ziemlich, in Aether kaum löslich sind.

Phenylnaphtylcarbazolchinon $\text{C}_{16}\text{H}_8\text{NO}_2 = \begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_4 \\ | \\ \text{C}_{10}\text{H}_4\text{O}_2 \end{matrix} > \text{NH}$ ¹⁷⁾ entsteht bei der Oxydation des Carbazols neben Phtalsäure und Phenylnaphtylenoxydchinon (s. u.). Man löst 1 Thl. Phenylnaphtylcarbazol in 8 bis 10 Thln. kaltem Vitriolöl, fügt 125 Thle. Wasser hinzu und giesst in die 60° bis 70° warme Flüssigkeit eine Lösung von 4 bis 5 Thln. Kaliumdichromat in heissem Wasser. Nach beendeter Reaction kocht man noch eine Stunde lang und behandelt den ausgeschiedenen Niederschlag mit Soda. Hierbei bleibt das Carbazolchinon ungelöst, während das Phenylnaphtylenoxydchinon in Lösung geht und durch Einleiten von Kohlensäure daraus gefällt werden kann. Das Carbazolchinon wird durch Sublimation und darauf folgendes Umkrystallisiren aus Eisessig gereinigt. — Gelbrothe spiessige Nadeln, die bei 307° schmelzen, in heissem Eisessig, Essigäther, Benzol löslich, in Alkohol schwer löslich, in Schwefelkohlenstoff unlöslich sind. Das Chinon löst sich beim Erwärmen in verdünnten Aetzalkalien, sowie in Vitriolöl, in letzterem mit rothvioletter Farbe. Kaliumpermanganatlösung oxydirt es leicht zu Phtalsäure. Beim Glühen mit Zinkstaub entsteht Phenylnaphtylcarbazol.

Phenyl- β -naphtylenoxydchinon $\text{C}_{16}\text{H}_8\text{O}_3 = \begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_4 \\ | \\ \text{C}_{10}\text{H}_4\text{O}_2 \end{matrix} > \text{O}$ ¹⁷⁾ entsteht neben dem Carbazolchinon (s. oben) bei der Oxydation von Phenylnaphtylcarbazol. Es krystallisiert aus Benzol in rothgelben Prismen, die sehr hoch und unter Zersetzung schmelzen und schwer sublimirbar sind. Es ist ziemlich leicht löslich in heissem Eisessig und Benzol, schwer in Alkohol. In ätzenden und kohlensaurigen Alkalien löst es sich mit dunkelrother Farbe und wird daraus durch Kohlensäure gefällt.

Beim Glühen mit Zinkstaub liefert es Phenyl- β -naphtylenoxyd $\begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_4 \\ | \\ \text{C}_{10}\text{H}_6 \end{matrix} > \text{O}$. —

Ein isomeres Phenyl- α -naphtylenoxydchinon vom Schmelzpunkt 140° entsteht bei der Oxydation von α -Phenyl- α -naphtylenoxyd mit Chromsäure und Eisessig ¹⁸⁾.

Phenyl- α -naphtylenoxyd $\begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_4 \\ | \\ \text{C}_{10}\text{H}_6 \end{matrix} > \text{O}$ ^{18) 45)} wird erhalten beim Erhitzen von α -Naphtol (50 g) mit Phenol (50 g) und 200 g Bleioxyd in einer Metallretorte. Das mit Natronlauge von den unveränderten Phenolen befreite Destillationsproduct wird mit siedendem Alkohol ausgezogen und der Rückstand aus Benzol krystallisiert. — Gelbe Nadeln, die bei 178° schmelzen, bei 280° sublimiren

und über 360° destilliren. Löslich in Benzol, Chloroform, Aether, Schwefelkohlenstoff; schwieriger in Alkohol und Eisessig. Die Auflösung des Oxyds in Schwefelsäure ist grün und wird auf Zusatz von Salpetersäure roth. Beim Erhitzen mit Zinkstaub wird das Oxyd nicht reducirt. Mit Pikrinsäure geht es eine Molekularverbindung $C_{16}H_{10}O + 2C_6H_5(NO_2)_3OH$ ein, die aus Benzol in dunkelrothen Nadeln oder Prismen krystallisirt und bei 165° schmilzt. — Chromsäure oxydirt das Oxyd zu α -Phenylennaphtylenoxydchinon (s. oben). — Mit Chlor, Brom, Salpetersäure liefert das Oxyd Derivate:

α -Dichlorphenylennaphtylenoxyd $C_{16}H_8Cl_2O$. Nadeln, die bei 245° schmelzen.

α -Dibromphenylennaphtylenoxyd $C_{16}H_8Br_2O$ krystallisirt aus Benzol in weissen, bei 284° schmelzenden Nadeln.

α -Dinitrophenylennaphtylenoxyd $C_{16}H_8(NO_2)_2O$ krystallisirt aus Toluol in bei 235° schmelzenden Krystallen

α -Naphtylenphenylenoxydtetrasulfonsäure $C_{16}H_8O(SO_3H)_4$ entsteht bei zweistündigem Erwärmen des Oxyds mit der 10fachen Menge Schwefelsäure auf dem Wasserbade. — Weisse Krystallblättchen.

Erhitzt man β -Naphtol mit Phenol und Bleioxyd, so entsteht wesentlich Dinaphtylenoxyd und daneben in minimaler Menge

Phenylen- β -naphtylenoxyd $C_{10}H_{10}O = \begin{matrix} C_6H_4 \\ | \\ C_{10}H_6 \end{matrix} > O$ ^{18) 46)}. Es scheidet sich aus Toluol auf Zusatz von Alkohol in Blättchen aus, die bei 296° schmelzen. — Das Oxyd, welches auch bei der Reduction seines Chinons (s. oben) gebildet wird, ist löslich in Toluol, schwieriger in Eisessig, Alkohol und Aether. Seine Lösungen fluoresciren violett oder blau. In Schwefelsäure löst es sich beim Erwärmen mit rosenrother Farbe; die Färbung wird allmählig blau und auf Zusatz von Wasser orangeroth fluorescirend. — Mit Chromsäure oxydirt liefert das Oxyd Phenylen- β -naphtylenoxydchinon (s. oben).

Phenylennaphtalin $C_{16}H_{10} = C_{10}H_6 : C_6H_4$ s. Pyren.

Phenylnaphtylamine, deren Sulfosäuren, Phenylnaphtylketon, Phenylnaphtylsulfon, Phenylnaphtylthioharnstoff s. Art. Naphtalin (Bd. IV, S. 581, 594, 596, 598, 599, 608 und Naphtalincarbonsäuren (Bd. IV, S. 623).

Phenylanthracen $C_{20}H_{14} = C_6H_4 \begin{matrix} \diagup C_6H_5 \\ | \\ \diagdown C_6H_4 \end{matrix} > \begin{matrix} C_6H_5 \\ | \\ CH \end{matrix}$ ¹⁹⁾ entsteht beim Glühen von

Phenylanthranol (s. Diphenylphthalid, unter Phthaline) mit Zinkstaub, sowie bei gleicher Behandlung von Diphenylphthalid und Triphenylmethancarbonsäure. Es krystallisirt aus Alkohol in Blättchen, die bei 152° bis 153° schmelzen. Leicht löslich in der Wärme in Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Benzol. Die Lösungen fluoresciren blau. Von Natriumamalgam wird es nicht angegriffen. Beim Kochen mit Chromsäure und Eisessig giebt es Phenylloxanthranol. Mit Pikrinsäure geht es eine rothe krystallinische Verbindung ein.

Phenylanthracendihydrür $C_{20}H_{16}$ ¹⁹⁾ entsteht bei mehrstündigem Erhitzen von Phenylloxanthranol oder Triphenylmethancarbonsäure mit Jodwasserstoffsäure und rothem Phosphor auf 150° bis 170° resp. 180° bis 200°. Das Reactionsproduct wird in ätherischer Lösung mit schwefliger Säure geschüttelt, der Aether abdestillirt, der Rückstand in alkoholischer Lösung mit Thierkohle möglichst entfärbt und die Lösung zur Krystallisation gebracht. Die abgeschiedenen Krystalle werden durch Destillation gereinigt. Farblose, bei 120° bis 120,5° schmelzende Krystalle. Leicht löslich in der Wärme in Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol, Eisessig. Die Lösungen fluoresciren blau. Chromsäure und Eisessig oxydiren das Dihydrür zu Phenylloxanthranol. — Durch längeres und stärkeres Erhitzen von Phenylloxanthranol oder Triphenylmethancarbonsäure mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor entsteht ein wasserstoffreicheres Product, ein bei 86° bis 88° schmelzender farbloser Kohlenwasserstoff, wohl ein Gemenge von Phenylanthracendi- und -hexahydrür ¹⁹⁾.

Phenylanthranol, Phenylloxanthranol und deren Derivate s. Diphenylphthalid unter Phthaline.

V. Verbindungen von Phenyl mit Säureradicalen (Phenylhaltige Ketone).

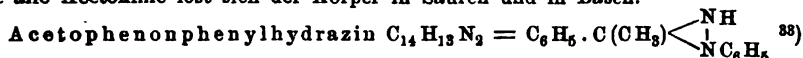
Acetophenon, Phenylacetyl, Acetylbenzol, Phenylmethylketon, $C_6H_5O = C_6H_5.CO.CH_3$ wurde zuerst dargestellt von Friedel ²⁰⁾ durch Destillation eines

Gemenges von Calciumbenzoat und Calciumacetat. Es entsteht ferner: aus Zinkmethyl und Benzoylchlorid²¹⁾, bei der Verseifung von Benzoylacetessigestern mit Kali²²⁾, beim Kochen von Chrysin oder Tectochrysin mit concentrirter Kalilauge²³⁾, beim Schütteln von Phenylacetylen mit 75 proc. Schwefelsäure²⁴⁾, beim Erhitzen von Bromstyrol mit überschüssigem Wasser auf 180°²⁵⁾, beim Kochen von Bromhydratropasäure mit Wasser²⁶⁾ sowie neben Benzoessäure, bei der Oxydation von Aethylbenzol mittelst Chromsäure und Eisessig²⁶⁾. Ausserdem tritt das Keton in ganz geringen Mengen auf beim Behandeln von Bittermandelöl und Methylalkohol mit Chlorzink²⁷⁾, sowie beim Erhitzen von Acetylchlorid, Benzol und Zinkstaub auf sehr hohe Temperatur²⁸⁾. — Nach Richter²⁹⁾ gewinnt man Acetophenon am leichtesten nach der Methode von Friedel und Crafts³⁰⁾, durch Kochen von Benzol (10 Thle.) mit Acetylchlorid (1 Thl.) und Aluminiumchlorid (2 Thle.) — Es krystallisirt in grossen Blättern, schmilzt bei 20,5°³¹⁾ und siedet bei 202° (corr.)³²⁾. Specif. Gewicht bei 15° = 1,032³²⁾. Es verbindet sich nicht mit Alkalidisulfiten, dagegen wie alle Ketone mit Hydroxylamin³³⁾ und Phenylhydrazin³³⁾ (s. unten), sowie mit Blausäure im Entstehungszustande (beim Versetzen mit Cyaniden und Hinzufügen von Salzsäure³⁴⁾). Von Chromsäuregemisch wird Acetophenon zu Benzoessäure und Kohlensäure oxydirt³¹⁾. Natriumamalgam reducirt es zu Methylphenylcarbinol und Acetophenonpinakon³⁵⁾ 36). Mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor erhitzt, liefert es neben Dimethyldiphenyläthan die Verbindung C₁₆H₁₆O³⁷⁾, von der unentschieden ist, ob sie die Constitution eines Ketons oder eines Pinakolins besitzt³⁸⁾. Chlor wirkt bei höherer Temperatur, Brom (in Schwefelkohlenstoff gelöst) schon in der Kälte substituierend. Phosphor-pentoxyd erzeugt mit Acetophenon Triphenylbenzol⁹⁾.

a. Derivate des Acetophenons, entstanden durch Substitution des Ketonsauerstoffs.

Acetophenoncyanhydrin C₈H₉NO = C₆H₅.C(OH)(CN)CH₃³⁴⁾ wird erhalten, wenn man reines Cyankalium (etwas über 1 Mol.) mit Wasser befeuchtet, Acetophenon (1 Mol.) darauf giesst und dann rauchende Salzsäure (1 Mol.) hinzufügt — Braunes Oel, das beim Verseifen Atrolactinsäure, beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf 130° Chlorhydratropasäure liefert³⁹⁾ 40). Es verbindet sich mit Ammoniak zu α-Amidohydratropasäurenitril.

Isonitrosoacetophenon, Methylphenylacetoxim³²⁾, C₈H₉NO = C₆H₅.C(NO)H.CH₃, entsteht beim Versetzen einer alkoholischen Lösung von Acetophenon mit Hydroxylaminlösung (die berechnete Menge salzsaures Hydroxylamin mit dem äquivalenten Gewichte reiner Soda, in möglichst wenig Wasser gelöst). Nach 24 Stunden destillirt man den Alkohol ab und krystallisirt den Rückstand nach dem Erstarren aus heissem Wasser um. — Farblose seidenglanzende Nadelchen, die bei 59° schmelzen und nicht ohne bedeutende Zersetzung destillirbar sind. In reinem Zustande ist die Verbindung geruchlos und besitzt einen süsslichen, brennenden Geschmack. Sie ist mit Wasserdämpfen flüchtig und äusserst leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform, Aceton, Ligroin. Wie alle Acetoxime löst sich der Körper in Säuren und in Basen.



scheidet sich in Krystallen ab, wenn man Acetophenon mit Phenylhydrazin in concentrirter alkoholischer Lösung 24 Stunden stehen lässt. — Feine weisse Nadeln, die bei 105° schmelzen, in Wasser und kaltem Alkohol schwer, in Aether leicht löslich sind. Bei längerem Stehen an der Luft verwandelt es sich in eine dunkelbraune Flüssigkeit. Von Fehling'scher Lösung wird es in seine Componenten gespalten.

Acetophenondimethylhydrazin C₁₀H₁₄N₂ = C₆H₅.C(NCH₃)₂.CH₃³³⁾ entsteht beim Erwärmen von Acetophenon mit Dimethylhydrazin im Einschmelzrohr auf 100°. — Ein bei 165° (190 mm Druck) destillirendes Oel.

Acetophenonchlorid, α-Dichloräthylbenzol C₈H₇Cl₂ = C₆H₅.CCl₂.CH₃ entsteht bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Acetophenon.

Thioacetophenon C₈H₇S = C₆H₅.CSCH₃⁴¹⁾ entsteht bei mehrwöchentlichem Stehenlassen von Acetophenon mit alkoholischem Schwefelammonium. Man giesst dann die Lösung von ausgeschiedenem Schwefel ab, setzt viel Wasser zu und destillirt das sich auscheidende Oel. Das über 200° Siedende wird mit kochendem 80 proc. Weingeist extrahirt, woraus die Verbindung nach mehrmaligem Umkrystallisiren in fast farblosen Krystallnadeln erhalten wird. — Thioacetophenon schmilzt bei 119,5°, ist sublimirbar, unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol,

leichter in Aether, Chloroform, Benzol. In alkoholischer Lösung wird es durch Kochen mit Kupfer nicht verändert.

Acetophenonpinakon $C_{16}H_{18}O_2 = \begin{matrix} C_6H_5 \cdot C(OH) \cdot CH_3^{35} \\ C_6H_5 \cdot \dot{C}(OH) \cdot CH_3 \end{matrix}$ entsteht bei der Reduction des Acetophenons in alkoholischer Lösung mittelst Natriumamalgam. — Lange Spiesse oder kurze Prismen, die bei 120^0 schmelzen, in Alkohol und Aether leicht löslich, in Wasser unlöslich sind. Beim Erhitzen im Rohr auf 280^0 bis 300^0 zerfällt dieses Pinakon in Acetophenon und Methylphenylcarbinol³⁸. Wird es mit concentrirter Salzsäure oder mit verdünnter Schwefelsäure auf 150^0 erhitzt, so spaltet es Wasser ab unter Bildung des β -Pinakolins (C_6H_5)₂(CH_2) C. CO. CH_3 ³⁸. Mit Acetylchlorid entsteht ein öliges chlorhaltiger Körper, mit Essigsäureanhydrid ein bei 49^0 bis $49,5^0$ schmelzender Kohlenwasserstoff $C_{16}H_{14}$.

Acetophenin $C_{24}H_{19}N^9$ wird erhalten durch Sättigen von Acetophenon mit trockenem Ammoniakgas und Versetzen mit Phosphorpentoxyd. Man kocht 20 Minuten lang unter fortwährendem Einleiten von Ammoniak und wiederholt die ganze Operation mehrmals. Das Product wird destillirt und das Destillat mit concentrirter Salzsäure behandelt, wodurch gleichzeitig gebildetes Triphenylbenzol (s. dieses) ungelöst zurückbleibt, während Acetophenin in Lösung geht. — Krystallisirt aus Alkohol in feinen Nadeln, die sublimirbar sind. Destillirt unzersetzt über glühenden Natronkalk. Wird von Chromsäure nicht angegriffen. Schwache Base. — Das salzsaure Salz bildet feine tafelförmige Kryställchen, die durch Wasser in Salzsäure und die freie Base zerlegt werden. — Beim Auflösen von Acetophenin in rauchender Salpetersäure entsteht Trinitroacetophenin $C_{24}H_{16}(NO_2)_3N$, das aus Aether in feinen gelblichen Nadeln krystallisirt.

b. Derivate des Acetophenons, entstanden durch Substitution von Wasserstoffatomen.

[Städels⁵⁴] bezeichnet die Gruppe $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2$ — als Phenacyl.]

Monochloracetophenon, Chloracetylbenzol, Phenacylchlorid⁵⁴, $C_6H_5OCl = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2Cl$, entsteht beim Einleiten von Chlor in siedendes Acetophenon⁴². Nach Städels⁴⁸ leitet man die theoretische Menge Chlor ein, destillirt, unterwirft das unter 220^0 Uebergehende einer neuen Chlorirung und sammelt das bei 240^0 bis 250^0 Siedende besonders. Dieser Antheil erstarrt beim Abkühlen. Er wird abgesogen, die flüssigen Theile werden mittelst Kältemischung zum Erstarren gebracht und dann ebenfalls abgesogen. — Die Verbindung krystallisirt aus verdünntem Alkohol in Tafeln oder derben rhombischen Krystallen, die bei 58^0 bis 59^0 schmelzen, bei 244^0 bis 245^0 siedend. Sie ist sehr leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform; unlöslich in Wasser. Der Dampf reizt heftig zu Thränen. Kaliumacetat erzeugt damit Benzoylcarbinolacetat; Phosphorpentachlorid führt es in Dichlorstyrol (s. Art. Styrol) über. Chromsäure oxydirt Chloracetophenon zu Benzoesäure⁴². Ammoniakgas erzeugt in der ätherischen Lösung des Chlorides zwei isomere krystallinische Verbindungen $C_{16}H_{13}ClO_2$, bei 117^0 resp. 154^0 bis 155^0 schmelzend. Kocht man Chloracetophenon mit wässrigem Ammoniak⁴⁴, so entsteht das sog. Isoindol oder α -Phenylamphinitril⁵⁴, dem Städels die Formel C_8H_7N zuschrieb, während Meyer und Treadwell⁴⁷ nachgewiesen haben, dass dieser Verbindung die verdoppelte Molecularformel $C_{16}H_{14}N_2$ zukommt. Dieser Körper, der auch aus Benzoylcarbinolacetat⁵¹, sowie aus Bromacetophenon⁵¹ mit alkoholischem Ammoniak entsteht, krystallisirt aus Eisessig in gelbgrünen Blättchen, aus Alkohol in blauen Nadeln des monoklinen Systems⁴⁹. Er schmilzt bei 194^0 bis 195^0 , ist sublimirbar, äusserst beständig und sehr schwer löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln. Er giebt beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure eine gelbe, bei 125^0 schmelzende Base⁵¹.

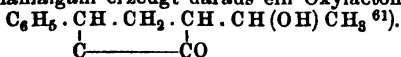
Dichloracetophenon $C_6H_5Cl_2O = C_6H_5 \cdot CO \cdot CHCl_2$ entsteht bei nicht zu langem Einleiten von Chlor in siedendes Acetophenon⁵⁰. Siedet bei 250^0 bis 255^0 .

Monobromacetophenon, Phenacylbromid⁵⁴ $C_6H_5BrO = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2Br$ wurde zuerst dargestellt von Emmerling und Engler⁵⁶ aus Acetophenon und Brom. Hunnius⁵¹ änderte das Verfahren ab, indem er auf Acetophenon, in Schwefelkohlenstoff gelöst, Brom im Kohlensäurestrom einwirken liess⁴⁶. Zur Erzielung einer guten Ausbeute löst man nach Möhlau⁵² 100 g Acetophenon in 500 g Eisessig und fügt allmählig 135 g Brom hinzu. (Man lässt das Brom aus einer Hahnbürette zufließen und rührt gut um). Hierauf lässt man etwa eine Stunde lang stehen und erwärmt alsdann gelinde auf dem Wasserbade. Sobald Entfärbung der Flüssigkeit eintritt, giesst man dieselbe in viel Wasser, wobei sich das Brom-

acetophenon als ein bald erstarrendes Oel abscheidet. Nach 24 Stunden wird abfiltrirt und die Krystallmasse durch Pressen zwischen Fliesspapier getrocknet. — Bromacetophenon entsteht auch aus Dibromatrolactinsäure $C_6H_5.C(CHBr_2)(OH)COOH$ beim Erhitzen derselben mit Wasser ⁵³⁾. — Es krystallisirt aus verdünntem Alkohol in rhombischen Prismen, die bei 50° schmelzen. Reizt die Augen zu Thränen. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform. Wird von kochendem Wasser nicht verändert. Bei der Oxydation mittelst Kaliumpermanganat entsteht Benzoesäure ⁴¹⁾. Mit Phenolnatrium resp. Paranitrophenolnatrium erzeugt es Acetophenonphenyläther $C_6H_5.CO.CH_2OC_6H_5$, resp. Acetophenonparanitrophenyläther $C_6H_5.CO.CH_2OC_6H_4NO_2$, beides krystallinische Verbindungen, die bei 72° resp. 144° schmelzen ⁷⁶⁾. Mit alkoholischem Ammoniak liefert es schon bei gewöhnlicher Temperatur das sogenannte Isoindol (s. o.). Mit Anilin ⁵⁸⁾, Dimethylanilin ⁵⁶⁾, Diäthylanilin ⁵⁷⁾, Dimethyl-m-toluidin, Tetramethyl-m-phenyldiamin ⁵⁵⁾ liefert Bromacetophenon krystallisirte basische Verbindungen, Anilide und analog constituirte Derivate der Phenyldiamine. — Mit Natriummalonsäureester erzeugt Bromacetophenon β -Benzoylisobornsteinsäureester, aus welchem die bei 114° schmelzende β -Benzoylisobornsteinsäure $C_6H_5.CO.CH_2.CH(CO_2H)_2$ gewonnen wurde ⁶⁰⁾. — Acetessigester liefert mit Bromacetophenon Acetophenonacetylessigsäureäthylester ⁶⁰⁾ ⁶¹⁾ (s. u.). — Wird Bromacetophenon, in verdünntem Alkohol gelöst, mit salzsaurem Hydroxylamin 12 Stunden lang auf dem Wasserbade erhitzt, so entsteht ein Isonitrosophenäthylhydroxylamin $C_6H_5.C(NO_2H).CH_2.NHOH$ ⁶²⁾, eine farblose krystallinische Verbindung, die bei 162° bis 163° schmilzt. Dieser Körper ist leicht löslich in Alkohol und Aether, schwierig in heissem Wasser und Benzol, unlöslich in Ligroin und kaltem Wasser. In Alkalien löst er sich und wird durch Säuren wieder ausgefällt. Er bildet ein Silbersalz. Mit concentrirten Säuren erhitzt, spaltet er Hydroxylamin ab. — Bringt man die berechnete Menge Natracetessigester, in Alkohol gelöst, mit Bromacetophenon zusammen, so scheidet sich beim Verdünnen des Gemenges mit Wasser ein schweres Oel ab, das man mit Aether aufnimmt. Nach dem Verdunsten des letzteren hinterbleibt in reinem Zustande.

Acetophenonacetylessigester $C_{14}H_{16}O_4 = CH_3.CO.CH.CH_2.CO.C_6H_5$ ⁶⁰⁾,

ein schwach rothbraun gefärbtes Oel, in Wasser löslich, nicht ohne Zersetzung destillirbar. Natriumamalgam erzeugt daraus ein Oxylacton



Trägt man dessen Ester in siedendes alkoholisches Kali ein, so entsteht Dehydroacetophenonacetoncarbonsäure $C_{12}H_{10}O_3$ (s. unten). Wird der Ester dagegen mit 2 proc. Kalilauge verseift, so entsteht:



Acetophenonacetylessigsäure $C_{12}H_{12}O_4 = CH_3.CO.CH.CH_2.CO.C_6H_5$ ⁶⁰⁾. Krystallnadelchen vom Schmelzpunkt 130° bis 140° . Wird diese Säure mit Alkohol auf dem Wasserbade unter Rückfluss erwärmt, so resultirt:

Acetophenonaceton $C_{11}H_{12}O_2 = CH_3.CO.CH_2.CO.C_6H_5$ ⁶⁰⁾, ein gelbliches Oel, schwerer als Wasser, in heissem Wasser etwas löslich, unlöslich in Alkalien ⁶⁰⁾ ⁶¹⁾. Es lässt sich nicht unzersetzt destilliren. Mit Hydroxylamin liefert es eine Monoisonitrosoverbindung. — Lange weisse Nadeln, welche bei 122° bis 123° schmelzen, in Alkalien und Säuren löslich sind. Mit Natriumamalgam soll das Acetophenonaceton eine bei 169° schmelzende Säure erzeugen ⁶¹⁾. Mit Eisenchlorid giebt es keine Farbenreaction und verbindet sich nicht mit Alkalidisulfiten. Mit Phenylhydrazin erzeugt es eine gelb gefärbte, bei 154° bis 155° schmelzende Verbindung $C_{17}H_{16}N_2$. Beim Erhitzen mit Schwefelsäure und Iodin tritt eine beständige carminrothe Färbung auf ⁷⁸⁾. Wird Acetophenonaceton mit überschüssigem Phosphorpentasulfid im Einschmelzrohr auf 120° bis 150° erhitzt, so entsteht Phenylmethylthiophen (s. Thiophen) ⁷⁸⁾. Ein ständiges Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak auf 150° führt dieses Diketon in Phenylmethylpyrrol über ⁷⁸⁾ (s. Pyrrol). Beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid ⁷⁶⁾ liefert das Diketon zwei isomere Körper $C_{11}H_{10}O$. Erstens entsteht dabei:

Dehydroacetophenonaceton $C_{11}H_{10}O$ ⁷⁶⁾ ⁷⁷⁾, eine krystallinische, bei 82° bis 83° schmelzende Verbindung. Es ist nicht ohne Zersetzung destillirbar, addirt Brom ohne Bromwasserstoffentwicklung und giebt mit Phenylhydrazin ein Derivat $C_{17}H_{16}N_2$. — Neben diesem Dehydrodiketon entsteht aus Acetophenonaceton und Essigsäureanhydrid

Phenylmethylfurfuran $C_{11}H_{10}O = C_6H_5 \cdot \overbrace{C=CH-CH=C}^O \cdot CH_3$ ⁷⁶ 77). Am leichtesten erhält man diese Verbindung, wenn man rauchende Salzsäure kurze Zeit unter Erwärmung auf Acetophenonacetone einwirken lässt. Die in einem Kolben befindliche Mischung wird hierauf etwas verdünnt und das gebildete Furfuran-derivat im Wasserdampfstrom abdestillirt. — Es krystallisirt in langen, phenolartig riechenden Nadeln, schmilzt bei 41° bis 42° und destillirt zwischen 235° bis 240°. Bei längerem Stehen verwandelt es sich in ein gelbes Oel. Essigsäureanhydrid, Acetylchlorid wirken nicht darauf ein. Es verbindet sich weder mit Hydroxylamin noch mit Phenylhydrazin. Phosphorpentachlorid liefert harzartige Producte. Jodwasserstoff und Phosphor reduciren die Verbindung unter Bildung eines zwischen 210° und 220° schmelzenden Kohlenwasserstoffs ⁷⁷). — Bei der Oxydation mittelst Kaliumpermanganat entsteht Benzoesäure. — Natriumamalgam reducirt Phenylmethylfurfuran in wässrig-alkoholischer Lösung zu Tetrahydrophenylmethylfurfuran oder Phenylmethyltetramethylen-

oxyd $C_6H_5 \cdot \overbrace{CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH}^O \cdot CH_3$ ⁷⁷). Brom wirkt auf Phenylmethylfurfuran ein, unter Bildung von Bromphenylmethylfurfurantetrabromid $C_{11}H_5Br_4O$ ⁷⁷), eine sehr beständige, bei 208° bis 210° schmelzende Verbindung, die in bronzefarbenen, metallisch glänzenden Blättchen krystallisirt.

Dehydroacetophenonacetoncarbonsäure $C_{12}H_{10}O_3$ entsteht beim Eintragen von Acetophenonacetone in siedendes alkoholisches Kali. Es krystallisirt aus Benzol auf Zusatz von Ligroin in grossen Krystallen, welche bei 113° bis 114° schmelzen. Leicht löslich in heissem Alkohol, Aether, Essigsäure, Benzol; schwer löslich in Schwefelkohlenstoff. Aus verdünntem Alkohol krystallisirt die Säure in wasserhaltigen, bei 115° bis 120° schmelzenden Krystallen. Bei der Oxydation entstehen: Benzoesäure, Essigsäure, Kohlensäure. Beim Glühen mit Zinkstaub entsteht ein bei 120° schmelzender, flüchtiger Kohlenwasserstoff $C_{11}H_{14}$ ⁷⁷). Die Säure wird von Chloracetyl nicht verändert. Sie addirt Brom und giebt mit Hydroxylamin eine Isonitrososäure, welche bei 152° schmilzt ⁷⁶), sowie eine bei 172° schmelzende Diisonitrosoverbindung ⁷⁷). Beim Kochen mit Salzsäure geht sie über in die isomere Phenylmethylfurfurancarbonsäure (s. unten).

Das Kaliumsalz $C_{12}H_9O_3K$ bildet lange seidenglänzende Nadeln (aus Alkohol) fast unlöslich in überschüssigem Alkali; das Ammoniumsalz $C_{12}H_9O_3NH_4$ ist in überschüssigem Ammoniak schwer löslich und krystallisirt in, zu grossen Büscheln vereinigten, Nadeln ⁷⁶). — Calcium-, Barium-, Strontiumchlorid geben mit der wässrigen Lösung des Kaliumsalzes weisse Niederschläge. Kupferacetat giebt eine blaugrüne Fällung. Das Silbersalz ist ganz unbeständig.

Aethylester $C_{12}H_{12}O_3$ C_2H_5 . Gelbliches Oel. Ohne Zersetzung destillirbar ⁷⁶)

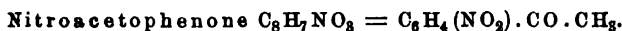
Phenylmethylfurfurancarbonsäure $C_{12}H_{10}O_3 = C_6H_5 \cdot \overbrace{C=CH \cdot C}^O \cdot COOH$ ⁷⁷

entsteht beim Kochen der vorhergehenden mit concentrirter Salzsäure. — Weiss glänzende Nadeln. Schmelzpunkt 180° bis 181°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, schwer in Ligroin. Sublimirt schon bei 100°. Verbindet sich nicht mit Phenylhydrazin. Natriumamalgam wirkt nicht darauf ein. Bei der Oxydation entsteht Benzoesäure. Beim Erhitzen mit Wasser im Einschmelzrohr mit Salzsäure, Jodwasserstoffsäure oder Schwefelsäure zu 240° bis 250°, sowie beim Glühen mit Zinkstaub entsteht Phenylmethylfurfuran. — Die Säure bildet wohl krystallisirende Salze. Mit Essigsäureanhydrid erhitzt entsteht ein krystallisirtes, bei 80° bis 83° schmelzendes Product.

Dibromacetophenon $C_8H_6Br_2O = C_6H_5 \cdot CO \cdot CHBr_2$ ⁶²) entsteht bei der Einwirkung von Brom (2 Mol.) auf in Schwefelkohlenstoff gelöstes Acetophenon.

Es krystallisirt aus Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Ligroin in rhombischen Tafeln, die bei 36° bis 37° schmelzen ⁶²), unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Aether u. s. w. sind. Kaliumpermanganat oxydirt das Dibromid zu Benzoesäure. Beim Kochen mit alkoholischem Kaliumacetat entsteht eine Verbindung $C_{12}H_{12}O_4$, wahrscheinlich der Essigsäure $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH(C_2H_3O_2)$ ⁶²). — Wird Dibromacetophenon 10 Stunden lang mit alkoholischer Hydroxylaminlösung in gelinder Wärme digerirt, die Lösung alsdann angesäuert und mit Aether extrahirt, so hinterlässt dieselbe nach dem Verdunsten einen gelblichen Rückstand, das

Phenylglyoxim $C_8H_8N_2O_2 = C_6H_5 \cdot C(NO) \cdot CH(NO)$ ⁶²), das durch Waschen mit Benzol, Aufnehmen mit Aether und Fällen mit Ligroin gereinigt wird. Es schmilzt bei 152° und bildet ein Silbersalz.

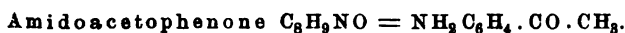


1) Orthonitroacetophenon $\text{(NO}_2\text{)}\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ wird erhalten bei der Verseifung von Orthonitrobenzoylacessigester durch Kochen mit mässig verdünnter Schwefelsäure. 25 g des Aethers werden mit dem fünffachen Volumen einer Mischung von 1 Thl. englischer Schwefelsäure und 2 Thln. Wasser 8 bis 10 Stunden am Rückflusskühler gekocht. Nach dem Aufhören der Kohlensäureentwicklung wird das dunkelbraune Reactionsproduct mit Aether extrahirt. Der Aether wird, nachdem er mit Natronlauge durchgeschüttelt worden ist, verdunstet und der Rückstand destillirt. — Das so dargestellte schwach gelbe Oel war schon früher von Engler und Emmerling⁶⁵⁾ neben der isomeren Metaverbindung beim Auflösen von Acetophenon in rauchender Salpetersäure erhalten worden. Durch reducirende Agentien wird es in die entsprechende Amidobase übergeführt (s. unten). Phosphorpentachlorid verwandelt es in Orthonitromonochlorstyrol⁶⁴⁾. Brom erzeugt damit ein bei 55° bis 56° schmelzendes, nadelig krystallisirendes Monobromorthonitroacetophenon, sowie ein Dibromorthonitroacetophenon, welches bei 85° bis 86° schmilzt. Beide Bromproducte geben bei der Reduction mit Schwefelammonium in alkoholischer Lösung Indigo⁶⁴⁾.

2) Metanitroacetophenon $\text{(NO}_2\text{)}\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ entsteht beim Auflösen von Acetophenon in rauchender Salpetersäure unter Abkühlung⁶⁵⁾, sowie beim Verseifen von Metanitrobenzoylacessigester⁶⁴⁾. Es krystallisirt in schwach gelb gefärbten Nadeln, die bei 80° bis 81° schmelzen und mit Wasserdämpfen flüchtig sind²⁵⁾. Bei der Oxydation entsteht Metanitrobenzoesäure.

Brommetanitroacetophenon $\text{(NO}_2\text{)}\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2\text{Br}$ entsteht beim Eintragen von Bromacetophenon in kalte rauchende Salpetersäure⁶³⁾. Krystallisirt aus verdünntem Alkohol in kleinen, bei 96° schmelzenden Nadeln. Es ist löslich in Alkohol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff; wenig in Aether. Von Chamäleonlösung wird es zu Metanitrobenzoesäure oxydirt.

3) Paranitroacetophenon $\text{(NO}_2\text{)}\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ wurde von Drewsen⁶⁶⁾ erhalten durch Erwärmen von Paranitrophenylpropionsäure mit Schwefelsäure (3 Thle. Schwefelsäure und 1 Thl. Wasser) auf 100°. Das Reactionsproduct wird in Wasser gegossen, die ausgeschiedene Masse mit Sodalösung gewaschen und nach dem Trocknen mit Schwefelkohlenstoff extrahirt. Die sich daraus abscheidenden Krystalle werden aus heissem Wasser umkrystallisirt. Gevekoht⁶⁴⁾ empfiehlt für die Darstellung dieser Verbindung die Verseifung des Paranitrobenzoylacessigesters. — Schwach gelb gefärbte Prismen, die bei 80° bis 81° schmelzen. Phosphorpentachlorid erzeugt damit Paranitromonochlorstyrol. Zinn und Salzsäure führen Paranitroacetophenon in die entsprechende Amidoverbindung über.



1) Orthoamidoacetophenon $\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ ⁶⁴⁾ entsteht bei der Reduction der entsprechenden Nitroverbindung mit Zinn und Salzsäure, sowie beim Eintragen von Amidophenylacetylen in Schwefelsäure⁶⁷⁾. — Schwach gelb gefärbtes Oel, von stechem Geruch, erstarrt nicht in einer Kältemischung. Destillirt unzersetzt zwischen 242° und 252°⁶⁷⁾.

Chlorhydrat $\text{C}_6\text{H}_9\text{NO} \cdot \text{HCl}$ ⁶⁷⁾, Prismen (aus Wasser). Leicht löslich in Alkohol. Zersetzt sich bei 168°. — Platindoppelsalz $(\text{C}_6\text{H}_9\text{NOHCl})_2\text{PtCl}_4$ ⁶⁷⁾. Gelb, in Wasser schwer löslich. — Saures Sulfat $\text{C}_6\text{H}_9\text{NO} \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ ⁶⁴⁾. Farblose Nadeln, sehr leicht löslich in Wasser, etwas weniger in Alkohol.

Acetylverbindung $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NHCOCH}_3$ ⁶⁴⁾ ⁶⁷⁾ krystallisirt in seidenglänzenden Nadeln, welche bei 76° bis 77° schmelzen. Leicht löslich in Aether, Alkohol, etwas schwerer in Schwefelkohlenstoff. Aus heissem Wasser scheidet es sich beim Erkalten zuerst ölig ab. Mit Brom liefert es Bromide, welche, mit Natronlauge und Luft geschüttelt, Indigo bilden⁶⁶⁾.

2) Metaamidoacetophenon $\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$, durch Reduction aus der entsprechenden Nitroverbindung erhalten³⁶⁾ ⁶³⁾ ⁴¹⁾, bildet gelbe, bei 92° bis 93° schmelzende Krystalle. Löslich in Alkohol und Aether. Das Chlorid $\text{C}_6\text{H}_9\text{NOHCl}$ ⁴¹⁾ krystallisirt in Nadeln und zersetzt sich mit Wasser unter Abscheidung der freien Base.

3) Paraamidoacetophenon $\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ entsteht aus der Nitrover-

bindung durch Erwärmen mit Zinn und Salzsäure⁶⁶⁾, sowie bei mehrstündigem Erhitzen von Anilin und Chlorzink mit überschüssigem Essigsäureanhydrid⁶⁹⁾. — Es krystallisirt aus siedendem Wasser in langen fächerförmigen Krystallen, die bei 106° schmelzen. Das salzsaure Salz giebt mit Platinchlorid ein in Wasser schwer lösliches Doppelsalz $[C_6H_5(NH_2)COCH_3]_2H_2PtCl_6$ ⁶⁶⁾, das in kleinen gelben Nadeln krystallisirt.

Rhodanacetophenon $C_6H_7NSO = C_6H_5.CO.CH_2SCN$ ⁷⁰⁾ entsteht beim Kochen von Chloracetophenon mit Rhodankalium und Alkohol. — Lange, bei 72° bis 73° schmelzende Nadeln. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether. Natriumamalgam verwandelt es in ein Mercaptan. Verdünnte Salpetersäure oxydirt es zu Kohlensäure, Schwefelsäure und Benzoesäure. Beim Kochen mit Salzsäure entsteht eine polymere Verbindung, welche in feinen Nadeln krystallisirt, bei 203° bis 204° schmilzt und in allen Lösungsmitteln schwer löslich ist.

Oxyacetophenon.

Benzoylcarbinol, Acetophenonalkohol $C_8H_8O_2 = C_6H_5.CO.CH_2OH$ entsteht bei der Oxydation von Phenylglycol (Styrolenalkohol) $C_6H_5.CH(OH).CH_2OH$ mit Salpetersäure⁷¹⁾, sowie aus Bromacetophenon, durch Kochen desselben mit alkoholischem Kaliumacetat und Verseifen des gebildeten Acetats durch Kochen mit Sodälösung⁶⁹⁾. Nach Zincke⁷²⁾ wendet man auf je 2 g Styrolenalkohol 6 ccm Salpetersäure von 1,36 bis 1,37 spec. Gew. an, erwärmt in einem Reagensrohr vorsichtig, und taucht, sobald die ziemlich heftige Reaction eintritt, in kaltes Wasser; die Oxydation verläuft jetzt ruhig, man verdünnt, wenn sie beendet ist, mit Wasser, neutralisirt mit Soda, filtrirt das ausgeschiedene krystallinische Carbinol ab und zieht den Rest desselben mit Aether aus. Die Ausbeute beträgt 80 bis 90 Proc. vom angewandten Phenylglycol. Zur Reinigung genügt es, das rohe Carbinol aus Aether oder aus heissem Wasser umzukrystallisiren. — Es krystallisirt aus Alkohol, Aether oder Ligroin in grossen, farblosen, glänzenden, monoklinen Krystallen, oder auch in dicken Blättern, die bei 85,5° bis 86° schmelzen. Aus heissem verdünnten Alkohol oder aus heissem Wasser scheidet sich das Carbinol in wasserhaltigen glänzenden Blättchen ab, die bei 73° bis 74° schmelzen. Sie verlieren ihr Krystallwasser nicht ohne Zersetzung des Carbinols. Letzteres ist in Aether, Alkohol, Chloroform leicht löslich. Es verbindet sich mit saurem schwefligsaurem Alkali. Beim Erhitzen für sich, mit Natronlauge, Barytwasser, oder verdünnter Salzsäure spaltet das Carbinol Bittermandelöl ab. Es wirkt stark reducirend. So reducirt es Silberlösung, Fehling'sche Lösung, Ferricyankalium, Kaliumpermanganat, wobei stets Bittermandelöl gebildet wird. Bei der Oxydation mittelst alkalischer Kupfervitriollösung entstehen aus dem Carbinol Bittermandelöl, Benzoesäure, Benzoylameisensäure und als Hauptproduct Mandelsäure⁷³⁾.

Acetat $C_6H_5.CO.CH_2OC_2H_5O$ ⁴²⁾ ⁶³⁾ ⁷¹⁾ ⁷²⁾ krystallisirt aus Ligroin in farblosen, glänzenden, rhombischen Tafeln, welche bei 49° bis 49,5° schmelzen. Es ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform, weniger leicht in Benzol und Ligroin.

Benzoat $C_6H_5.CO.CH_2OC_7H_5O$ ⁷¹⁾ ⁷²⁾ krystallisirt aus verdünntem Alkohol in kleinen, bei 117° bis 117,5° schmelzenden Tafeln, welche in Aether, Benzol, Chloroform leicht löslich sind.

Dioxyacetophenone $C_8H_8O_3 = (OH)_2C_6H_3.CO.CH_3$.

1) Resacetophenon⁷⁴⁾ entsteht neben Acetfluorescein und Resacetein beim Erhitzen von Resorcin mit Chlorzink, sowie beim Schmelzen von β -Methylumbelliferon mit Aetzkali⁷⁹⁾. Man erhitzt ein Gemenge von 1 Thl. Resorcin mit 1,5 Thln. Eisessig und 1½ Thln. Chlorzink auf 150°. Das Product wird mit verdünnter Salzsäure gewaschen, in Natron gelöst, die Lösung mit Salzsäure gefällt und die Fällung aus verdünnter Salzsäure umkrystallisirt. — Rhombische Blättchen oder Nadeln, die bei 142° schmelzen. Destillirt nicht ohne Zersetzung. Wird durch kochende Alkalien nicht verändert. Die wässrige Lösung wird durch wenig Eisenchlorid weinroth gefärbt. Beim Kochen mit Eisessig (2 Thle.) und Chlorzink (3 Thle.) entsteht Resacetein $C_{16}H_{12}O_4$, ein rothes amorphes Pulver, leicht löslich in Säuren und Alkalien; in letzteren mit rother Farbe. Mit Säuren bildet es krystallisirende Salze. Brom erzeugt damit ein rothes Substitutionsproduct. Zinkstaub und Ammoniak reduciren Resacetein unter Bildung eines gelben amphen Reductionsproductes.

Resacetophenonacetat $C_8H_7(C_2H_3O)_3$ krystallisirt aus absolutem Alkohol in feinen Nadeln. Es schmilzt bei 72° und siedet bei 303°.

Nitroresacetophenon $(OH)_2C_6H_3(NO_2).CO.CH_3$, aus Resacetophenon (1 Thl.) und Salpetersäure von 1,4 spec. Gew. (3 Thle.) krystallisirt aus 50 proc. Weingeist

in langen, gelblichen, bei 142° schmelzenden Nadeln. Mit Zinn und Salzsäure liefert es Amidoresacetophenon, dessen salzsaures Salz $(\text{OH})_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{NH}_2)\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3\cdot\text{HCl}$ in glänzenden Prismen krystallisirt und sich leicht an der Luft oxydirt.

2) Chinacetophenon⁷⁴) entsteht beim Erhitzen von Hydrochinon (1 Thl.) mit Eisessig (1,5 Thle.) und Chlorzink (1,5 Thle.) auf 145° bis 150° . Die Schmelze wird in Wasser eingetragen und der gebildete Niederschlag aus Wasser umkrystallisirt. — Schwach gelbgrüne, salmiakähnliche Krystalle. Schmelzpunkt 202° . Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol, Aether, Alkalien. Die wässrige Lösung giebt mit Eisenchlorid eine bald verschwindende tiefblaue Färbung. Reducirt Fehling'sche Lösung. Liefert ein krystallisirtes Acetylderivat.

Trioxyacetophenon.

Gallacetophenon⁷⁴) $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_4 = (\text{OH})_3\text{C}_6\text{H}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3$ wird beim Erhitzen von 1 Thl. Pyrogallol mit 1,5 Thln. Essigsäure und 1,5 Thln. Chlorzink auf 145° bis 150° gebildet. Perlmutterglänzende, bei 168° schmelzende Blättchen. Leicht löslich in heissem Wasser. Verbindet sich mit Kalihydrat zu einer in Nadeln krystallisirenden Verbindung $\text{C}_8\text{H}_5\text{O}_4\cdot\text{KOH}$.

Acetophenoncarbonsäuren $\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_3$.

1) Acetophenoncarbonsäure, Ortho-Acetylbenzoesäure $\text{CH}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CO}_2\text{H}$ und Acetophenonhydroxycarbonsäure $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_3 = \text{CH}_3\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CO}_2\text{H}$ s. unter Phthalylessigsäure.

2) Para-Acetylbenzoesäure $\text{CH}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CO}_2\text{H}$ ⁸¹) entsteht neben Terephthalsäure beim Erwärmen von Oxypropylbenzoesäure (1 Thl.) mit Kaliumdichromat (2 Thle.), Schwefelsäure (3 Thle.) und Wasser (5 Thle.). Man löst das Rohproduct in Ammoniak und erhält durch Zerlegung des Ammonsalzes die Säure rein. Sie krystallisirt aus kochendem Wasser in Nadeln, die bei 200° schmelzen und sublimirbar sind. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, etwas leichter in heissem, ziemlich schwer in Alkohol und Aether. Silbersalz $\text{C}_9\text{H}_7\text{O}_3\text{Ag}$ weisser Niederschlag.

Methylester $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_3 = \text{C}_9\text{H}_7\text{O}_3\text{CH}_3$. Kleine Nadeln. Schmelzpunkt 92° . Etwas löslich in kochendem Wasser, leichter in Alkohol und Methylalkohol.

3) Benzoylessigsäure $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{COOH}$ und Derivate s. unter Phenylpropionsäure, Art. Zimmtsäure.

Phenyläthylketon, Propiophenon $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O} = \text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_2\text{H}_5$ wurde zuerst von Freund⁸²) beim Zusammenbringen von Chlorbenzoyl mit Zinkäthyl erhalten. Da diese Substanzen sehr heftig aufeinander reagiren, bringt Kalle⁸³) etwa 20 cbcm Chlorbenzoyl, welche mit dem dreifachen Volumen Aether verdünnt sind, in einen geräumigen trocknen Kolben, der zuvor ganz mit Kohlensäure gefüllt worden ist, und tröpfelt sehr allmählig Zinkäthyl aus einer einfachen Spritzflasche hinzu. Das Reactionsgefäß wird mit Eiswasser gekühlt. Nachdem der Geruch nach Chlorbenzoyl verschwunden ist, erwärmt man das Gemenge auf dem Wasserbade unter Einleiten von Kohlensäure, und versetzt den braunen dickflüssigen Rückstand mit Wasser. Hierauf wird die ganze Masse mit Wasserdämpfen behandelt und das überdestillirte, vom Wasser abgehobene Oel mit concentrirter Kalilauge gekocht, über Chlorcalcium getrocknet und rectificirt. Barry⁸⁴) gewann das Keton durch trockne Destillation eines Gemenges von benzoësaurem und propionsaurem Calcium. Bechi⁸⁵) stellt es dar durch allmähliges Eintragen der nöthigen Menge (2 Mol.) Natrium in eine verdünnte ätherische Lösung von molekularen Mengen Jodäthyl und Benzoylchlorid. Nach 48 Stunden wird mit Aether extrahirt und dieser auf dem Wasserbade verdunstet. Die rückständige braune Flüssigkeit wird mit Kalilauge und Wasser gewaschen, getrocknet und fractionirt. Nach Pechmann⁸⁶) entsteht das Keton beim Kochen von Benzoylcrotonsäure $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CO}\cdot\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}\cdot\text{CO}_2\text{H}$ mit überschüssigem Barytwasser. — Propiophenon ist eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit, von sehr angenehmem, benzoëätherähnlichem Geruche. Es siedet bei 210° ⁸³), 208° bis 212° ²¹), 208° bis 210° ⁸⁴), ist leichter als Wasser, und unlöslich in demselben. Mit Alkalidulfiten verbindet es sich nicht. Durch Chromsäuremischung wird es zu Essigsäure und Benzoesäure oxydirt²¹). In verdünnter alkalischer Lösung entsteht aus dem Keton auf Zusatz von Natriumamalgam eine syropöse Flüssigkeit. Durch Destillation lässt sich daraus secundärer Propylbenzylalkohol $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_3$ ⁸⁴) isoliren,

der bei 210° bis 211° siedet, während im Rückstand das Pinakon des Propiophenons verbleibt, das noch nicht rein erhalten worden ist⁸⁴).

Nitropropiophenon $C_9H_9NO_3 = C_6H_5(NO_2).CO.C_2H_5$ ⁸⁴) entsteht in zwei isomeren Modificationen beim Auflösen des Ketons in rauchender Salpetersäure. — Durch Eintragen sehr kleiner Mengen des Ketons in überschüssige, kalt gehaltene Salpetersäure, Stehenlassen und Eingießen der Lösung in Wasser erhält man das krystallisierte Nitrophenyläthylketon, das aus absolutem Alkohol in prismatischen Krystallen anschiesst, die bei 100° schmelzen, bei 95° erstarren. Trägt man das Keton in schwach erwärmte, rothe, rauchende Salpetersäure ein, so wird ein syrupöses Mononitroproduct gebildet.

Amidopropiophenon $C_9H_{11}NO = C_6H_5(NH_2).CO.C_2H_5$ ⁸⁴) entsteht bei der Reduction einer alkoholischen Lösung von krystallisiertem Nitroäthylphenylketon mit Zinn und Salzsäure. — Syrupartige, nach Erdbeeren riechende Flüssigkeit. Gibt mit Salzsäure ein leicht lösliches, krystallisirbares Salz, welches mit Platinchlorid eine körnig krystallinische Doppelverbindung $[C_6H_5(NH_2).CO.C_2H_5]_2PtCl_6$ eingeht.

o-Propiophenoncarbonsäure $C_{10}H_{10}O_3 = C_6H_5.CO.CH_2.CO_2H$ ⁽²⁾⁸⁷) wird erhalten beim Kochen von Phtalylpropionsäure (s. diese) mit überschüssigem Alkali. Man übersättigt die alkalische Lösung mit Salzsäure und extrahirt mit Aether. — Aus Alkohol krystallisirt die Säure in feinen farblosen Nadeln, die bei 91° bis 92° schmelzen. — Silbersalz $C_{10}H_9O_3Ag$. Lange feine Nadeln, in Wasser ziemlich löslich.

Phenylpropylketon $C_{10}H_{12}O = C_6H_5.CO.CH_2.CH_2.CH_3$ wurde zuerst dargestellt von Schmidt und Fieberg⁸⁸) durch trockne Destillation eines Gemenges von buttersaurem und benzoësaurem Calcium und wiederholte Fractionirung des Destillats. Nach Burcker⁸⁹) entsteht das Keton bei der Einwirkung von Aluminiumchlorid auf ein Gemenge von Benzol und Butyrylchlorid. Baeyer und Perkin⁹⁰) erhielten dasselbe beim Kochen von Aethylbenzoylessigsäure mit ganz verdünnter Kalilauge. — Farblose Flüssigkeit, von aromatischem Geruche, die bei — 20° nicht erstarrt, bei 218° bis 221° siedet und bei 15° das spec. Gew. 0,992 besitzt⁹⁰). Das Keton verbindet sich nicht mit Natriumdisulfid. Mit Chromsäuregemisch oxydirt, liefert es Benzoëssäure und Propionsäure⁹⁰). — Wird Propylphenylketon in 5 Thln. Chloroform gelöst, mit Chlorchromsäure versetzt⁹¹), so scheidet sich ein braunes Pulver $C_{10}H_{12}O.2CrO_2Cl_2$ ab. Giesst man nach beendeter Reaction die ganze Masse in Wasser, trennt die Chloroformlösung vom Wasser und verjagt das Chloroform, so hinterbleibt ein Aldehyd-Keton, Benzoylpropionaldehyd $C_6H_5.CO.C_2H_4.CO_2H$, welches bei ca. 235° siedet, bei höherer Temperatur sich zersetzt, angenehm riecht, brennend schmeckt, leicht in Alkohol, Aether, Chloroform, Benzin löslich ist und schnell an der Luft, noch leichter durch Silberoxyd sich oxydirt zu Benzoylpropionsäure. Behandelt man Benzoylpropionaldehyd in verdünnter weingeistiger Lösung mit Natriumamalgam, so liefert er Phenylbutylglycol $C_6H_5.CH(OH).C_2H_4.CH_2(OH)$, welches, durch Lösen in Alkohol und Chloroform gereinigt, eine dicke gelbliche, bei ca. 200° siedende Flüssigkeit ist, leicht in Alkohol, Aether, Chloroform sich löst, mit Chloracetyl ein syrupförmiges Diacetat liefert und bei der Oxydation mit Chromsäure wieder in Benzoylpropionaldehyd übergeht.

Phenylisopropylketon $C_{10}H_{12}O = C_6H_5.CO.CH(CH_3)_2$ wurde von Popoff⁹²) dargestellt durch Destillation eines Gemenges der Calciumsalze von Benzoëssäure und Isobuttersäure. Es siedet bei 209° bis 217° und giebt bei der Oxydation Benzoëssäure, Essigsäure und Kohlensäure. Städel⁹⁴) hat aus dem Keton durch Behandlung desselben mit Brom und mit Ammoniak eine wohl krystallisirende, stickstofffreie Substanz erhalten, die noch nicht weiter untersucht worden ist.

Phenylisobutylketon $C_{11}H_{14}O = C_6H_5.CO.CH_2.CH(CH_3)_2$ ⁹³) entsteht bei der Destillation eines Gemenges von benzoësaurem und isovaleriansaurem Calcium. — Gelbliche Flüssigkeit, von aromatischem Geruch, die in der Kälte nicht erstarrt, sondern nur Glycerinconsistenz annimmt. Siedepunkt 225° bis 226°. Specif. Gew. bei 17,5° = 0,993. — Es reducirt beim Erhitzen ammoniakalische Silberlösung. Gibt mit Alkalidisulfiten keine krystallinische Verbindungen; hingegen verbindet es sich mit trockenem Ammoniak zu kleinen Krystallen, die in Aether löslich sind. Bei der Oxydation mittelst Chromsäuremischung entstehen aus dem Keton: Benzoëssäure, Isobuttersäure und Essigsäure.

Phenylisoamylketon, Diäthylacetophenon $C_{12}H_{16}O = C_6H_5.CO.CH < \begin{smallmatrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{smallmatrix}$ ⁹⁰) entsteht bei der Verseifung von Diäthylbenzoylessigsäure mit verdünntem alkoholischen Kali. — Es bildet ein farbloses, nach Acetophenon riechendes, bei 229° bis 231° siedendes Oel, welches in einer Kältemischung nicht erstarrt.

Phenylcrotonylketon, Allylacetophenon $C_{11}H_{12}O = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH=CH_2$ ⁸⁰⁾ entsteht beim Erhitzen von Allylbenzoylessigsäure $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH=CH_2$ mit verdünntem alkoholischen Kali. — Dickes, bei 235° bis 238° siedendes Oel. Mit Brom in essigsaurer Lösung behandelt, addirt es zunächst 2 At. Brom. Wird noch mehr Brom zugesetzt und erwärmt, so tritt Entfärbung und Bromwasserstoffentwicklung ein, und es wird ein dickes Oel gebildet, das beim Stehen langsam erstarrt.

Diphenylketon, Benzophenon s. d. Art. (Bd. I, S. 1148).

Oxybenzophenon s. unter Phenol (Bd. V, S. 127).

Benzoylacetophenon, Dibenzoylmethan $C_{15}H_{12}O_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5$ ⁸⁰⁾ entsteht aus Dibenzoylessigsäure beim Kochen derselben mit Wasser. Es krystallisiert aus Methylalkohol in grossen rhombischen Tafeln, die bei 81° schmelzen. Destillirt über 200°, scheinbar ohne Zersetzung. In Alkalien ist es sehr leicht löslich und wird auf Zusatz von Säuren unverändert abgeschieden.

Dibenzoylacetophenon, Tribenzoylmethan $C_{22}H_{16}O_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH(C_6H_5 \cdot CO)_2$ ⁸⁰⁾ wird erhalten, wenn man Benzoylacetophenon mit der berechneten Menge Natriumalkoholats versetzt und Benzoylchlorid zufügt. Man fällt mit Wasser und krystallisiert die Fällung aus heissem Alkohol um. — Kleine, bei 224° bis 225° schmelzende Krystallnadeln. Sublimirt ohne merkliche Zersetzung. Leicht löslich in alkoholischem Kali, woraus es durch Säuren, nicht durch Wasser gefällt wird.

VI. Verbindungen von Phenyl mit Säuren der Fettreihe.

a. Phenylirte einbasische Fettsäuren.

Phenylameisensäure = Benzoësäure.

Phenylelessigsäure und Derivate s. Toluylsäure.

Diphenylelessigsäure s. unter Diphenyl, S. 196.

Diphenylelessigsäure $C_{14}H_{12}O_2 = (C_6H_5)_2CH \cdot COOH$ wurde zuerst dargestellt von Jena⁸⁾ durch vierstündiges Erhitzen auf 150° von Benzilsäure mit concentrirter Jodwasserstoffsäure. Nach Symons und Zincke⁴⁾ löst man Phenylbromessigsäure, in Portionen von 20 bis 30 g, in der doppelten Menge Benzol, erwärmt auf dem Wasserbad und trägt so lange Zinkstaub in kleinen Mengen ein, als noch Einwirkung stattfindet. Hierauf wird noch einige Zeit am Rückflusskühler erwärmt. Vom Reactionsproduct wird das Benzol abdestillirt, der Rückstand mit Sodaaflösung gekocht und das Filtrat mit Salzsäure angesäuert. Die aromatische Säure wird filtrirt, gewaschen, in Barytwasser gelöst und mit Kohlensäure behandelt. Hierauf wird filtrirt und das Filtrat zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wird mit Alkohol extrahirt, aus welchem beim Stehen das Barytsalz in grossen glänzenden Krystallen sich ausscheidet. Durch Lösen des Salzes in Alkohol, Einleiten von trockener Salzsäure, Erwärmen der Mischung und Füllen mit Wasser erhält man den Aethylester, der, aus Alkohol umkrystallisiert, beim Verseifen die reine Säure liefert. Friedel und Balsohn⁵⁾ erhielten das Nitril der Säure beim Erhitzen von Diphenylbrommethan mit Cyanquecksilber auf 165°. — Die Säure krystallisiert aus heissem Wasser in durchsichtigen feinen Krystallnadeln, aus verdünntem Alkohol in breiten flachen Nadeln oder perlmutterglänzenden Blättchen. Sie schmilzt bei 145° bis 146°⁴⁾, 148°⁵⁾ und ist sublimirbar. In kaltem Wasser ist sie schwer, in Alkohol, Aether, Chloroform leicht löslich. Mit concentrirter Schwefelsäure erwärmt, färbt sich die Säure grünlichgelb. Bei der Oxydation mit Chromsäuremischung entsteht Benzophenon. Wird Diphenylelessigsäure auf dem Oelbad auf etwa 145° bis 150° erwärmt und mittelst eines Luftstromes 1 Mol. Brom darüber geleitet, so verwandelt sie sich in Diphenylbromessigsäure $(C_6H_5)_2CBr \cdot COOH$ ⁴⁾, welche beim Kochen mit Wasser in Bromwasserstoff und Benzilsäure zerfällt.

Verbind. v. Phenyl mit Säuren d. Fettreihe: ¹⁾ Friedländer, Ber. 1877, S. 536. —

²⁾ Merz u. Weith, Ebend. 1883, S. 2872 ff. — ³⁾ Jena, Ann. Chem. 155, S. 84. —

⁴⁾ Symons u. Zincke, Ebend. 171, S. 122 ff. — ⁵⁾ Friedel u. Balsohn, Bull. soc.

chim. 33, p. 590. — ⁶⁾ Thörner u. Zincke, Ber. 1878, S. 1993. — ⁷⁾ Böttinger,

Ebend. 1881, S. 1595 ff. — ⁸⁾ Hodgkinson, Chem. Soc. J. 37, p. 485. — ⁹⁾ E. u.

Diphenylessigsäures Ammonium $C_{14}H_{11}O_2NH_4$ ⁴⁾ krystallisirt aus wässriger Lösung in feinen glänzenden Nadeln, aus Alkohol in durchsichtigen glänzenden Prismen. — Kaliumsalz $C_{14}H_{11}O_2K$ ⁴⁾. Feine, radial gruppirte Nadeln, leicht löslich in Wasser und in Alkohol. — Calciumsalz $(C_{14}H_{11}O_2)_2Ca + 2H_2O$ ⁴⁾ wird durch Erhitzen der Säure in wässriger Lösung mit Kalkspathpulver gewonnen. Atlasglänzende, sternförmig gruppirte Nadeln; in heissem Wasser kaum löslicher als in kaltem. Bariumsalz $(C_{14}H_{11}O_2)_2Ba + 2H_2O$ ⁴⁾ krystallisirt aus Wasser in astbestartigen, büschelförmig gruppirten Nadeln, verliert sein Krystallwasser bei 150° und besitzt dieselbe Löslichkeit wie das Calciumsalz. Aus Alkohol krystallisirt es mit 2 Mol. Alkohol $(C_{14}H_{11}O_2)_2Ba + 2C_2H_5O_2$ in monoklinen, stark glänzenden Krystallen ($\infty P, R \infty, \infty P \infty$), welche an der Luft rasch verwittern und zu weissem Pulver zerfallen. — Zinksalz $(C_{14}H_{11}O_2)_2Zn$ ⁴⁾ krystallisirt aus Wasser in derben glänzenden Nadeln, die unter heissem Wasser schmelzen. Mit viel Wasser giebt es leicht basische Salze. — Silbersalz $C_{14}H_{11}O_2Ag$ bildet, durch Füllen des Calciumsalzes mit Silberlösung dargestellt, einen weissen, nach dem Trocknen krystallinischen Niederschlag. Löslich in viel heissem Wasser. Am Lichte und unter Wasser ziemlich beständig.

Aethylester $C_{14}H_{11}O_2C_2H_5$ ⁴⁾ krystallisirt aus Alkohol in farblosen, durchsichtigen, rectangulären Säulen mit geraden Endflächen, die bei 57° bis 58° schmelzen. Er ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff.

Methyldiphenylessigsäure, α -Diphenylpropionsäure $C_{15}H_{14}O_2 = (C_6H_5)_2C(CH_3)COOH$ ist nach Körner und Zincke ⁶⁾ erhältlich durch Oxydation von Acetophenonpinakolin (s. oben). Man erhitzt dasselbe $\frac{1}{2}$ bis 2 Tage lang mit Chromsäuregemisch am Rückflusskühler und behandelt darauf die ganze Masse mit Wasserdampf. Der Rückstand wird filtrirt, mit Natronlauge extrahirt und das alkalische Extract mit Salzsäure versetzt. Die ausgeschiedene Säure wird in Ammoniak gelöst, mit Thierkohle erhitzt und durch Salzsäure gefällt. Mehrmaliges Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol liefert die Säure vollkommen rein. Böttiger ⁷⁾ erhielt die Säure durch Eintropfenlassen von Brenztraubensäure in kalt gehaltene concentrirte Schwefelsäure, Zugeben von Benzol und Umschütteln, wobei die Temperatur nicht über + 10° steigen darf. Aus heissem verdünnten Alkohol krystallisirt die Säure in weissen, farnkrautartig verzweigten Blättchen, aus reinem Alkohol in durchsichtigen, glänzenden, würfelförmigen Krystallen. Sie schmilzt bei 173° und destillirt oberhalb 300° fast ohne Zersetzung. Sie ist leicht löslich in Aether, Chloroform, Benzol, Toluol, in heissem Alkohol und heissem Eisessig. Bei der Oxydation der Säure mittelst Chromsäuremischung entstehen Benzophenon, Kohlensäure und Benzoësäure.

Die Alkalisalze und das Ammoniumsalz sind in Wasser sehr leicht löslich, doch lässt sich das Kaliumsalz in kleinen Blättchen erhalten. — Calciumsalz $(C_{15}H_{13}O_2)_2Ca + \frac{1}{2}H_2O$ ⁶⁾ gleicht dem Bariumsalz. — Bariumsalz $(C_{15}H_{13}O_2)_2Ba + 2H_2O$ ⁶⁾ krystallisirt aus viel heissem Wasser in langen weissen Nadeln. — Silbersalz $C_{15}H_{13}O_2Ag$ ⁶⁾, durch Füllen des Ammonsalzes mit Silbernitrat erhalten, bildet einen weissen flockigen Niederschlag, welcher am Licht dunkler wird. — Die Verbindungen mit den schweren Metallen können

O. Fischer, Ann. Chem. 194, S. 260. — ¹⁰⁾ Elbs u. Tölle, J. pr. Chem. 32, S. 622 ff.; Ber. 1886, Ref. S. 23. — ¹¹⁾ Groth, Zeitschr. Kryst. 5, S. 479, 480. — ¹²⁾ Perkin, Chem. Soc. J. 1877, p. 391, 660; JB. 1877, S. 789. — ¹³⁾ Conrad u. Hodgkinson, Ann. Chem. 193, S. 315. — ¹⁴⁾ Conrad u. Bischoff, Ebend. 204, S. 188 ff. — ¹⁵⁾ Fittig u. Slocum, Ebend. 227, S. 53 ff.; Ber. 1885, Ref. S. 142. — ¹⁶⁾ Fittig u. Jayne, Ann. Chem. 216, S. 97 ff.; Ber. 1883, S. 408. — ¹⁷⁾ Pechmann, Ber. 1882, S. 890. — ¹⁸⁾ Fittig u. Bieber, Ann. Chem. 153, S. 384. — ¹⁹⁾ Fittig u. Ott, Ebend. 227, S. 61; Ber. 1885, Ref. S. 143. — ²⁰⁾ Rügheimer, Ber. 1881, S. 428. — ²¹⁾ Spiegel, Ebend. 1881, S. 873. — ²²⁾ Spiegel, Ebend. 1881, S. 1693. — ²³⁾ Barisch, J. pr. Chem. [2] 20, S. 186. — ²⁴⁾ Erdmann, Ber. 1884, S. 416. — ²⁵⁾ Fittig u. Penfield, Ann. Chem. 216, S. 119; Ber. 1883, Ref. S. 409. — ²⁶⁾ Claisen, Ber. 1877, S. 430. — ²⁷⁾ Hübner u. Buchka, Ebend. 1877, S. 479. — ²⁸⁾ Zincke u. Hunäus, Ebend. 1877, S. 1488. — ²⁹⁾ Zincke, Ann. Chem. 216, S. 305. — ³⁰⁾ Spiegel, Ber. 1881, S. 1689. — ³¹⁾ Claisen u. Morley, Ebend. 1878, S. 1598. — ³²⁾ Roser, Ebend. 1881, S. 940. — ³³⁾ Claisen, Ebend. 1877, S. 845. — ³⁴⁾ Claisen, Ebend. 1877, S. 1666. — ³⁵⁾ Claisen, Ebend. 1879, S. 627 ff. — ³⁶⁾ V. Meyer, Ebend. 1883, S. 2971. — ³⁷⁾ A. Müller, Ebend. 1883, S. 1619 ff. — ³⁸⁾ Claisen u. Schadwell, Ebend. 1879, S. 353. — ³⁹⁾ Claisen, Ebend. 1879, S. 1945. — ⁴⁰⁾ Claisen u. Thompson, Ebend. 1879, S. 1943 ff. — ⁴¹⁾ Thompson, Ebend. 1881, S. 1186. — ⁴²⁾ Michler u. Hanhardt, Ebend. 1877, S. 2081.

durch Wechsellagerung aus dem Ammonsalze dargestellt werden. Es sind amorphe oder krystallinische Niederschläge.

Methylester $C_{15}H_{13}O_2CH_3$ ⁹⁾, aus dem Silbersalze durch Einwirkung von Jodmethyl dargestellt, ist flüssig.

Phenylbenzylessigsäure, Dibenzylcarbonsäure, Dibenzylcarboxylsäure $C_{15}H_{14}O_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot COOH$ (?) s. Bd. I, S. 1188.

Damit isomer ist eine

Phenylbenzylessigsäure $C_6H_5 \cdot CH(CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot COOH$, deren Natriumsalz Hodgkinson ⁹⁾ erhielt, als er α -toluylsauren Benzylester mit Natrium erwärmte. Die Säure scheidet sich aus der wässrigen Lösung amorph aus, verwandelt sich aber, nach mehrwöchentlichem Stehen, in feine Nadeln, die bei 120° schmelzen und in siedendem Wasser sehr schwer löslich sind.

Calciumsalz $(C_{15}H_{13}O_2)_2Ca$ ⁹⁾ scheidet sich aus alkoholischer Lösung gummiartig ab, wandelt sich jedoch nach einiger Zeit in Krystallwarzen um, die unter Wasser bei 90° schmelzen.

Phenyltolylessigsäure s. Art. Toly.

Triphenylessigsäure $C_{20}H_{16}O_3 = (C_6H_5)_3C \cdot COOH$ wurde von E. und O. Fischer ⁹⁾ erhalten durch Erhitzen von Triphenylchlormethan mit Cyanquecksilber auf 150° bis 170° und Erwärmen des entstehenden Nitrils mit Eisessig und rauchender Salzsäure auf 200° bis 220° . Um die Säure darzustellen, erwärmt man nach Elbs und Tolle ¹⁰⁾ 250 g Aluminiumchlorid, 340 g Benzol und 250 g Trichloressigsäure am Rückflusskühler, bis die Anfangs grüne, gallertartige Masse in eine dicke schwarze Flüssigkeit verwandelt ist. Bei der nachfolgenden Destillation mit Wasserdampf geht Chloroform über; die Triphenylessigsäure bleibt grösstentheils als Aluminiumsalz in Form eines gelben Pulvers zurück, aus welchem sie durch verdünntes wässriges Ammoniak in der Wärme extrahiert wird. Aus dem Filtrate durch Salzsäure gefällt und aus Eisessig umkrystallisiert, schmilzt sie bei 264° ¹⁰⁾. Die Ausbeute beträgt 5 Proc. der theoretischen. Die Verbindung ist in Alkohol, Holzgeist, Ligroin, Eisessig ziemlich löslich, schwieriger in Aether, Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Benzol. Aus heissem Eisessig krystallisiert die Säure in farblosen, compacten, monosymmetrischen Krystallen ¹¹⁾. Dicktafelartige, rhomboëderähnliche Combinationen von: $(001)OP$, $(11\bar{1})P$ mit $(203)\frac{2}{3}P\infty$, $(110)\infty P$ und $(010)\infty P\infty$. $a:b:c = 0,8346:1:0,9250$. Axenwinkel = $42^\circ 34\frac{1}{2}'$. Spaltbar deutlich nach $(10\bar{1})P\infty$. Optische Axenebene senkrecht zu (010) . Ueber ihren Schmelzpunkt erhitzt, sublimiert ein Theil der Säure unzersetzt, während ein anderer Theil in Kohlensäure und Triphenylmethan zerfällt. Salpeterschwefelsäure verwandelt Triphenylessigsäure in ein Nitroproduct ⁹⁾, rauchende Schwefelsäure in eine leicht lösliche Monosulfosäure ¹⁰⁾, deren normales Bariumsalz $C_{20}H_{24}SO_5Ba + H_2O$ in Wasser und Alkohol leicht löslich ist. — Kaliumdichromat und Schwefelsäure oxydiren sie zu Kohlensäure und Wasser ¹⁰⁾. — Triphenylessigsäure ist eine sehr schwache Säure, so dass ihre neutralen Salze auf dem gewöhnlichen Wege nicht gewonnen werden können. Das Ammonsalz wird durch Einleiten von Ammoniak in die ätherische Lösung der Säure gewonnen; das Kaliumsalz wird aus alkoholischer Lösung durch überschüssige Kalilauge in Nadeln gefällt. Mit Kupfer-, Cadmium-, Blei- und Silberlösung werden nur basische Salze erhalten.

Triphenylacetoneitril $C_{20}H_{15}N = C_{19}H_{15}CN$ ⁹⁾ wird in fast quantitativer Weise gewonnen durch einstündiges Erhitzen von reinem Triphenylmethanchlorid mit einem Ueberschuss von getrocknetem Quecksilbercyanid auf 150° bis 170° . Die erkaltete und zerriebene Schmelze wird mit Benzol ausgekocht, und die filtrirte, schwach braune Lösung vorsichtig mit Ligroin versetzt, wodurch die Verunreinigungen als gefärbte Flocken abgeschieden werden. Das farblose Filtrat wird concentrirt und das ausgeschiedene Nitril aus heissem Eisessig umkrystallisiert. — Farblose, lange, prismatische Krystalle des monosymmetrischen Systems ¹¹⁾. Combinationen von $(001)OP$, $(100)\infty P\infty$, $(11\bar{1})P$, $(110)\infty P$, manchmal die Hemipyramide $(223)\frac{2}{3}P$. Axenverhältniss $a:b:c = 1,8495:1:1,8676$. Axenwinkel = $71^\circ 20'$. Spaltbar nach (010) . Das Nitril schmilzt bei $127,5^\circ$, destillirt bei hoher Temperatur unzersetzt, ist leicht löslich in heissem Benzol und Eisessig, schwer in Ligroin. Bei längerem Kochen mit alkoholischem Kali wandelt sich das Nitril in einen polymeren Körper um, der in farblosen Nadeln krystallisiert, indifferentes Verhalten zeigt, und bei ungefähr 210° schmilzt. Concentrirte Salpetersäure führt das Nitril beim Kochen in Nitroproducte über.

Phenylpropionsäure syn. Hydrozimmtsäure s. unter Zimmtsäure.

Diphenylpropionsäure syn. Methylphenylessigsäure (s. S. 218).

Diäthylphenylpropionsäure $C_{13}H_{22}O_4 = (C_2H_5 \cdot C_6H_4)_2C(CH_3) \cdot COOH$ ⁷⁾

entsteht beim Eintragen von Aethylbenzol in ein auf -10° abgekühltes Gemisch von 1 Vol. Brenztraubensäure und 10 Vol. Vitriolöl. — Die Säure krystallisiert aus wasserfreiem Aether in vierseitigen, länglichen, durchsichtigen, über einander gelagerten Tafeln. Sie schmilzt bei 116° und löst sich sehr leicht in Chloroform und Ligroin.

γ -Phenylbuttersäure $C_{10}H_{12}O_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$ ¹⁶⁾ entsteht bei längerer Behandlung von Isophenylcrotonsäure (s. S. 221) mit Natriumamalgam. Durch Ansäuern der Lösung, Ausschütteln mit Aether und Umkrystallisieren aus warmem Wasser wird die Säure rein erhalten. — Lange flache Blättchen, die bei $47,5^{\circ}$ schmelzen und bei ungefähr 290° ohne Zersetzung sieden. Die Säure ist leicht löslich in Aether und Alkohol. — Calciumsalz $(C_{10}H_{11}O_2)_2Ca$ ¹⁷⁾. Amorph. — Bariumsalz. Dünne ovale Blättchen. Zersetzt sich, wie das Calciumsalz, schon bei 100° .

Phenylbrombuttersäure $C_{10}H_{11}O_2Br = C_6H_5 \cdot CHBr \cdot CH_2 \cdot COOH$ ¹⁶⁾ entsteht, wenn man Isophenylcrotonsäure mit dem zehnfachen Gewichte bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure zusammenbringt. Nach mehrstündigem Stehen lassen des Gemisches saugt man ab, trocknet die flockig ausgeschiedene Bromsäure und krystallisiert dieselbe aus Schwefelkohlenstoff um. Sie schmilzt bei 69° , zersetzt sich aber in offenen Gefässen schon beim Erwärmen auf 55° bis 60° . — Wird eine verdünnte Sodalösung der Säure zugefügt, so wird Phenylbutyrolacton $C_{10}H_{10}O_2 = C_6H_5 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CO$ ¹⁶⁾ gebildet. Man schüttelt die alkali-

kalische Lösung mit Aether aus und reinigt das ölige Product durch Destillation. Es entsteht auch bei der Reduction von Benzoylpropionsäure ¹⁷⁾. Das Lacton krystallisiert aus Schwefelkohlenstoff in rhombischen Krystallen. Es schmilzt bei 37° und siedet bei 306° ohne Zersetzung. Es ist löslich in Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff, weniger in Wasser. Es besitzt einen angenehmen aromatischen Geruch, ist mit Wasserdämpfen und auch für sich allein leicht flüchtig. Beim Kochen mit Basen liefert es Salze der Phenylxybuttersäure (s. S. 222).

Phenyldibrombuttersäure $C_{10}H_9Br_2O_2 = C_6H_5 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CO_2H$ ¹⁶⁾ wird erhalten durch Hinzufügen der berechneten Menge Brom (in Schwefelkohlenstoff gelöst) zu einer mit Eis gekühlten Schwefelkohlenstofflösung von Isophenylcrotonsäure. — Beim freiwilligen Verdunsten scheidet sich die gebromte Säure in kleinen weissen Krystallen aus, die bei 138° schmelzen. — Natriumamalgam führt die Säure in Phenylbutyrolacton resp. in das Natrium Salz der Oxyssäure über.

Phenylisobuttersäure $C_{10}H_{12}O_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot COOH$ ¹⁴⁾ entsteht bei der Reduction von Phenylcrotonsäure (s. unten) mit Natriumamalgam. — Weisse krystallinische Masse. Die Säure schmilzt bei 37° und siedet bei 272° . Sie ist in Alkohol, Aether, Benzol und heissem Wasser leicht löslich.

Silbersalz $C_{10}H_{11}O_2Ag$. Weiss, krystallinisch.

b. Phenylirte einbasische ungesättigte Säuren.

Phenylacrylsäure s. Zimmtsäure.

Phenylcrotonsäure, α -Methyl- β -phenylacrylsäure, Phenylmethacrylsäure $C_{10}H_{10}O_2 = C_6H_5 \cdot CH : C(CH_3) \cdot COOH$ ¹⁴⁾ wurde von Perkin ¹²⁾ erhalten beim Erhitzen auf 150° von Bittermandelöl mit Propionsäureanhydrid und Natriumpropionat oder Natriumacetat. Nach Conrad und Hodgkinson ¹³⁾ entsteht die Säure neben Benzylpropionsäurebenzylester bei der Einwirkung von Natrium auf Benzylpropionat. Conrad und Bischoff ¹⁴⁾ erhitzen, behufs Gewinnung der Phenylcrotonsäure, berechnete Mengen von frisch destillirtem Benzaldehyd, Propionsäureanhydrid und geschmolzenem, noch heiss gepulvertem Natriumacetat im Einschmelzrohr 24 Stunden lang auf 150° , spülen den Röhreninhalt mit Wasser in einen Scheidetrichter und übersättigen mit kohlensaurem Natron. Das sich abscheidende Oel — Phenylpropylen — wird abgehoben und die letzten Spuren desselben werden der alkalischen Lösung durch Schütteln mit Aether entzogen. Die wässrige alkalische Lösung wird mit Salzsäure neutralisirt und mit Chlorbarium gefällt. Der entstehende voluminöse Niederschlag wird nach dem Abfiltriren und Auswaschen mit Salzsäure übersättigt. Wiederholt aus heissem Wasser und aus Alkohol umkrystallisirt, erhält man die Phenylcrotonsäure in weissen monoklinen Nadeln oder Prismen. Nach Fittig und Slocum ¹⁵⁾ erhitzt man gleiche Moleküle Benzaldehyd, Essigsäureanhydrid und Natriumpropionat 142 Stunden lang im Einschmelzrohr im siedenden Wasserbade, behandelt die Masse mit Wasserdampf und erhält die Säure rein. Die Säure schmilzt bei 78° ¹⁴⁾ und siedet ohne Zersetzung bei 288° . Mit Wasserdämpfen ist sie etwas flüchtig.

Leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, Schwefelkohlenstoff, schwer löslich in kaltem Wasser. 100 Thle. kochendes Wasser lösen 0,1191 Thl. Säure. Beim Behandeln mit Natriumamalgam geht die Säure in Phenylisobuttersäure (s. o.) über.

Ammoniumsalz $C_{10}H_9O_2NH_4^{14)}$ schießt aus heissem Wasser in langen, säulenförmigen Krystallen an und fällt: Chlorcalcium weiss, fein nadelförmig; Zinksulfat weiss, flockig; Kobaltnitrat rosenroth, flockig; Kupfersulfat grün, flockig; Quecksilberchlorid weiss; Mangan weiss, krystallinisch; Bleiacetat weiss, pflasterartig; Aluminiumsulfat weiss, käsig. — Bariumsalz $(C_{10}H_9O_2)_2Ba + 2\frac{1}{2}H_2O^{13)}$. Weisses Blättchen, in kaltem Wasser fast unlöslich. — Silbersalz $C_{10}H_9O_2Ag^{14)}$ krystallisiert aus heissem Wasser in federartig gruppierten Nadeln, oder in wohl ausgebildeten rechtwinkeligen Prismen. Die Krystalle sind weiss und lichtbeständig. 100 Thle. kochendes Wasser lösen 0,374 Thl. Salz.

Isophenylcrotonsäure $C_{10}H_{10}O_2 = C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CH_2 \cdot COOH^{16)}$ wurde von Perkin¹²⁾ erhalten beim Erwärmen von Benzaldehyd mit Bernsteinsäureanhydrid und bernsteinsaurem Natrium. Nach Fittig und Jayne¹⁶⁾ erwärmt man ein Gemisch von gleichen Molekülen Benzaldehyd, bernsteinsaurem Natrium und Essigsäureanhydrid am Rückflusskühler im Oelbade auf 125°. Nach fünfstündigem Erhitzen wird die Masse in siedendem Wasser gelöst, die saure Lösung mit Aether ausgeschüttelt und der ätherische Auszug mit Sodalösung behandelt. Die so erhaltene, stark alkalisch reagierende Flüssigkeit wird durch Erwärmen von Aether befreit und mit Salzsäure versetzt. Der entstehende weisse Niederschlag ist ein Gemenge von Isophenylcrotonsäure und Phenylparaconsäure. Behandelt man das Gemenge mit Schwefelkohlenstoff, so löst dieser die Isophenylcrotonsäure leicht auf, während Phenylparaconsäure ungelöst hinterbleibt. — Wird Phenylparaconsäure (s. unten) auf 300° erhitzt, so entsteht daraus, neben Kohlensäure und einem Lacton, Isophenylcrotonsäure¹⁶⁾. — Isophenylcrotonsäure krystallisiert aus heissem Wasser in langen dünnen Nadeln. Sie schmilzt bei 86° und siedet fast ohne Zersetzung bei 302°¹⁶⁾. Sie ist schwer löslich in siedendem, fast unlöslich in kaltem Wasser, äusserst leicht löslich in Alkohol. — Mit gesättigter Bromwasserstoffsäure versetzt, liefert Isophenylcrotonsäure Phenylbrombuttersäure¹⁶⁾ (s. oben). Setzt man zu einer Lösung der Isophenylcrotonsäure in Schwefelkohlenstoff die berechnete Menge Brom, so wird Phenylidibrombuttersäure (s. oben) gebildet. — Calciumsalz $(C_{10}H_9O_2)_2Ca + 3H_2O^{16)}$. Fächerförmig gruppierte Nadeln. Bei 60° verliert das Salz $2\frac{1}{2}$ Mol. Wasser. — Bariumsalz $(C_{10}H_9O_2)_2Ba + 3H_2O^{16)}$. Schöne grosse Krystalle, leicht löslich in Wasser.

Phenylangelicasäure $C_{11}H_{12}O_2 = C_6H_5 \cdot CH : C(C_6H_5) \cdot CO_2H^?$ wurde zuerst dargestellt von Fittig und Bieber¹⁸⁾ durch Erhitzen gleicher Gewichttheile Bittermandelöl und Butyrylchlorid in Einschmelzröhren auf 120° bis 130°. Durch Behandlung des Reactionsproductes mit Sodalösung, Füllen mit Salzsäure, Ueberführen in das Calciumsalz und Zersetzen des letzteren wurde die Säure in langen farblosen Nadeln erhalten, die bei 81° schmelzen und mit Wasserdämpfen flüchtig sind. Die Säure ist in Wasser schwer, in Alkohol leicht löslich. Bei der Oxydation liefert sie Bittermandelöl und Benzoësäure. — Offenbar identisch damit ist eine Säure, welche Conrad und Hodgkinson¹⁸⁾ bei der Einwirkung von Natrium auf Benzylbutyrat erhielten. — Calciumsalz $(C_{11}H_{11}O_2)_2Ca^{18)}$. Krystallisiert in schwer löslichen Nadeln. — Bariumsalz $(C_{11}H_{11}O_2)_2Ba^{18)}$, durch Kochen der rohen Säure mit Wasser und Bariumcarbonat erhalten, krystallisiert in farnkrautartig vereinigten, farblosen Nadeln, und ist in Wasser schwer löslich.

Identisch oder isomer mit der obigen Säure ist die Phenylangelicasäure, die Perkin¹²⁾ beim Kochen von Benzaldehyd mit Buttersäureanhydrid und Natriumbutytrat erhielt, und die nach Fittig und Slocum¹⁵⁾ entsteht, wenn Benzaldehyd bei 100° auf ein Gemisch von Essigsäureanhydrid und buttersaurem Natrium einwirkt. Sie schmilzt bei 104°, ist leicht löslich in Alkohol und heissem Ligroin, schwer löslich in kaltem Ligroin und in Wasser.

Phenylpropioisäure und Derivate s. unter Bromzimmtsäure.

c. Phenylirte einbasische Oxyssäuren.

Phenylglycolsäure s. Mandelsäure (Bd. I, S. 1176).

Diphenylenglycolsäure s. unter Diphenyl (S. 196).

Diphenylglycolsäure s. Benzilsäure (Bd. I, S. 1099).

Phenylmilchsäuren s. unter Zimmtsäure.

Phenylloxypropionsäuren s. unter Zimmtsäure.

Phenylhydracrylsäuren s. unter Zimmtsäure.

Phenylglycidsäure s. unter Zimmtsäure.

Phenylloxyacrylsäuren s. Oxyzimmtsäuren unter Zimmtsäure.

Phenyloxycrotonsäure s. unter Zimmtaldehyd.

Phenyglycerinsäure s. unter Zimmtsäure.

Phenyloxybuttersäure $C_{10}H_{12}O_3 = C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$ ¹⁶⁾ ist erhältlich aus ihrem Bariumsalz (s. unten), wenn die mit Eis gekühlte Lösung desselben mit kalter verdünnter Salzsäure versetzt wird. Nimmt man den entstehenden weissen Niederschlag sofort in Aether auf, so hinterbleibt beim Verdunsten des letzteren die Säure als schneeweisse Krystallmasse. Sie ist löslich in Alkohol und Schwefelkohlenstoff und krystallisirt aus letzterem in flachen durchsichtigen Krystallen. Die Säure schmilzt bei 75°, spaltet sich aber bei 65° bis 70° langsam in Wasser und Phenylbutyrolacton (s. S. 220). Ihre Salze entstehen bei der Einwirkung von Basen auf Phenylbutyrolacton. — Bariumsalz $(C_{10}H_{11}O_3)_2Ba$ ¹⁶⁾. Gummartige, in Wasser und Alkohol leicht lösliche Masse. — Silbersalz $C_{10}H_{11}O_3Ag$ ¹⁶⁾. Lichtbeständiger, weisser, in Wasser ganz unlöslicher Niederschlag.

Phenyloxyipivalinsäure $C_{11}H_{14}O_3 = C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot C(CH_3)_2 \cdot COOH$ ¹⁶⁾ wurde von Fittig und Jayne ¹⁶⁾ erhalten durch Erhitzen eines Gemisches gleicher Moleküle von Benzylaldehyd, Isobuttersäureanhydrid und isobuttersaurem Natrium. Nach Fittig und Ott ¹⁹⁾ wird dieses Gemisch 6 bis 8 Stunden lang im Einschnmelzrohr im Wasserbade erhitzt. Nach dem Öffnen der Röhre wird das feste Reactionsproduct in Wasser aufgenommen, mit Sodalösung alkalisch gemacht und anhaltend geschüttelt. Das in Sodalösung unlösliche Oel wird mit Aether extrahirt. Beim Verdunsten desselben hinterbleibt ein Gemisch, aus welchem durch Wasserdampf Benzaldehyd und β -Butenylbenzol abgeblasen wird, während das ölige Anhydrid der Isobutyrylphenyloxyipivalinsäure zum Theil unverändert zurückbleibt, und zum grössten Theil sich in die Säure selbst verwandelt. — Der unveränderte Theil (das Anhydrid) kann, nach dem Neutralisiren des Destillationsrückstandes mit Soda, der Flüssigkeit durch Aether entzogen werden. Bei fortgesetztem Kochen mit Wasser geht das Anhydrid ganz in die Säure über. — Diese scheidet sich auf Zusatz von Salzsäure zu der alkalischen Lösung als Oel ab, wird mit Aether aufgenommen, in das Bariumsalz übergeführt, dieses aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt und mit Salzsäure zerlegt. — Die nach einigen Tagen krystallinisch ausgeschiedene Säure ist

Isobutyrylphenyloxyipivalinsäure $C_6H_5 \cdot CH(OC_2H_5O) \cdot C(CH_3)_2 \cdot COOH$ ¹⁹⁾, welche bei 65° schmilzt, in Wasser sehr schwer, in Aether, Chloroform, Alkohol etc. sehr leicht löslich ist. Ihr Bariumsalz $(C_{15}H_{19}O_4)_2Ba + 2H_2O$ schießt aus wässrigem Alkohol in haarfeinen Nadeln an, und ist in Wasser sehr schwer löslich. — Das Calciumsalz $(C_{15}H_{19}O_4)_2Ca + 2H_2O$ ist dem vorigen ähnlich; das Silbersalz $C_{15}H_{19}O_4Ag$ bildet einen weissen käsig-niederschlag, der in Wasser unlöslich ist. — Durch Kochen mit Barytlösung zerfällt die Säure in Isobuttersäure, die durch Ansäuern der Lösung und Einleiten von Wasserdämpfen entfernt wird, und

Phenyloxyipivalinsäure, welche beim Erkalten der Lösung sich ausscheidet und durch einmaliges Umkrystallisiren aus Wasser rein erhalten wird. — Die Säure bildet federförmig gruppirt Nadeln, schmilzt bei 134°, ist in Alkohol, Aether und in heissem Wasser leicht, in Schwefelkohlenstoff und in kaltem Wasser schwer löslich. — Wird die Säure im Paraffinbade auf 190° erhitzt, so spaltet sie Kohlensäure und Wasser ab, wobei β -Butenylbenzol überdestillirt. Beim Erhitzen der Säure mit Isobuttersäureanhydrid wird Isobutyrylphenyloxyipivalinsäure gebildet (s. oben). — Calciumsalz $(C_{11}H_{13}O_3)_2Ca + 4H_2O$ ¹⁹⁾. Schillernde Blättchen, schwer löslich in Wasser. — Bariumsalz $(C_{11}H_{13}O_3)_2Ba + 4H_2O$ ¹⁹⁾. Blättchen, sehr leicht löslich in heissem Wasser.

Wird Phenyloxyipivalinsäure 10 bis 12 Stunden lang mit Essigsäureanhydrid (2 Mol.) auf 100° erwärmt, so entsteht das Anhydrid der Acetylphenyloxyipivalinsäure $[C_6H_5 \cdot CH(OC_2H_5O) \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO]_2O$ ¹⁹⁾, das in prismatischen Krystallen anschießt, bei 155° schmilzt, in Wasser unlöslich, in Alkohol schwer, in Schwefelkohlenstoff, Aether, Chloroform ziemlich schwer löslich ist. — Neben dem Anhydrid wird gebildet das Natriumsalz der

Acetylphenyloxyipivalinsäure $C_{13}H_{16}O_4 = C_6H_5 \cdot CH(OC_2H_5O) \cdot C(CH_3)_2 \cdot COOH$ ¹⁹⁾. Die Säure krystallisirt aus Schwefelkohlenstoff in prismatischen monosymmetrischen Krystallen. $a : b : c = 1,374 : 1 : 0,8243$. $\beta = 64^\circ 34'$. Formen: $\infty P(110)$; $0P(001)$; $P\infty(011)$; $-P(111)$; $+P(111)$ und $\infty P\infty(100)$. Sie schmilzt bei 137°, ist in Wasser schwer, in Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff leichter löslich. — Calciumsalz $(C_{13}H_{16}O_4)_2Ca + 2H_2O$ ¹⁹⁾ krystallisirt am besten aus verdünntem Alkohol; ist sehr schwer löslich in Wasser. — Bariumsalz $(C_{13}H_{16}O_4)_2Ba + 2H_2O$ ¹⁹⁾. Verfilzte, kugelig gruppirt Nadeln.

Die Acetyl- und Isobutyrylverbindungen der Phenylloxypivalinsäure entstehen auch, wenn ein Gemisch von Benzaldehyd und Natriumisobutyrat mit Essigsäureanhydrid längere Zeit bei 100° digerirt wird.

d. Phenylirte mehrbasische Carbonsäuren.

Phenylbernsteinsäure $C_{10}H_{10}O_4 = C_6H_5 \cdot CH(COOH) \cdot CH_2 \cdot COOH$ wurde erhalten von Rügheimer²⁰⁾ beim Verseifen von Phenylacetbernsteinsäureester (aus Phenylbromessigester und Natriumacetessigester) mit sehr concentrirter Kalilauge. Das Nitril der Säure entsteht beim Erhitzen von α -Chlorstyrol mit Cyankalium und Alkohol auf 200° bis 220°. Nach Spiegel entsteht aus Phenylcarboxylbernsteinsäure²¹⁾ beim Schmelzen, und aus Hydrocornicularsäure²²⁾ $C_{17}H_{16}O_8$ beim Schmelzen mit Kali Phenylbernsteinsäure. — Die Säure krystallisirt aus heissem Wasser in kurzen, spitzen, farblosen Nadelchen, die bei 167° schmelzen. Sie ist leicht löslich in heissem Wasser, Alkohol, Aether, Aceton; sehr schwer löslich in Schwefelkohlenstoff und Chloroform. — Ihr Blei- und Silbersalz sind unlösliche weisse Niederschläge. — Das Calciumsalz ist fast ganz unlöslich und fällt beim Kochen einer Lösung der Säure in Ammoniak mit Chlorcalcium als wasserfreier, weisser Niederschlag aus.

Anhydrid $C_{10}H_8O_3$ ²²⁾ entsteht beim Erhitzen der Säure für sich oder besser mit Essigsäureanhydrid. — Krystallinische, bei 45° bis 50° schmelzende Masse, leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser, fast unlöslich in Benzol und Ligroin. Soda verwandelt es in die Säure. — Wohl identisch mit dieser letzteren ist die sogenannte

Phenylfumarsäure $C_{10}H_8O_4 = C_6H_5 \cdot C_2H(CO_2H)_2$?²³⁾ Das Nitril entsteht beim Erhitzen von β -Bromzimmtsäureäthylester mit Cyankalium und Alkohol auf 150°. — Die Säure scheidet sich aus Wasser in pulverigen Warzen ab, schmilzt bei 161°; leicht löslich in Alkohol, Aether und in heissem Wasser, wenig in kaltem Wasser. — Bariumsalz $C_{10}H_6O_4 Ba$. Schuppige Blättchen, leicht löslich in Wasser. — Silbersalz $C_{10}H_6O_4 Ag_2$. Amorph, pulveriger Niederschlag.

Phenylisobernsteinsäure = Benzylmalonsäure s. Bd. IV, S. 237.

Phenylcarboxylbernsteinsäure $C_{11}H_{10}O_6 = C_6H_5 \cdot CH(COOH) \cdot CH(COOH)_2$ ²¹⁾. Der Aethylester entsteht durch Einwirkung von Phenylchloroessigsäureäthylester auf Natriummalonsäureester. Durch Verseifen erhält man daraus die Säure, die in Wasser leicht löslich ist und bei 191° schmilzt, wobei sie zu Kohlensäure und Phenylbernsteinsäureanhydrid zerfällt.

Diphenylbernsteinsäure = Dibenzyldicarbonsäure s. Bd. I, S. 1188.

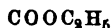
Phenylfumarsäure s. unter Phenylbernsteinsäure.

Diphenylfumarsäure = Stilbendicarbonsäure s. dort.

e. Phenylirte Oxydicarbonsäuren und Lactone.

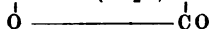
Phenylitamalsäure $C_{11}H_{12}O_6 = C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CH \begin{matrix} COOH \\ \backslash \\ CH_2 \cdot COOH \end{matrix}$ ¹⁶⁾ existirt nicht im freien Zustande. Ihre Salze entstehen beim Erwärmen ihres Lactons — der Phenylparaconsäure (s. unten) — mit kohlensauen Alkalien oder alkalischen Erden. In den Lösungen dieser Salze erzeugt Salzsäure eine Fällung von Phenylparaconsäure.

Phenylitamalsäures Calcium $C_{11}H_{10}O_5 Ca$ ¹⁶⁾ entsteht beim Kochen der Phenylparaconsäure mit Kalkwasser. Es ist sehr wenig löslich in Wasser und konnte nicht krystallisirt erhalten werden. — Bariumsalz $C_{11}H_{10}O_5 Ba + 2H_2O$ ¹⁶⁾ wird erhalten, wenn man Phenylparaconsäure in überschüssigem Barytwasser bei Siedhitze löst, den Ueberschuss an Hydroxyd durch Kohlensäure entfernt und die Lösung verdunstet. Kleine vierseitige Tafeln, die in heissem und kaltem Wasser schwer löslich sind. — Silbersalz $C_{11}H_{10}O_5 Ag$. Krystallinischer Niederschlag.



Phenylfimaläthersäure $C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CH \cdot CH_2 \cdot COOH$ ²⁴⁾ wird erhalten, wenn man Phenylparaconsäureäthylester mit Ammoniak und Kupfervitriol behandelt, und das gebildete Kupfersalz mit Schwefelwasserstoff zerlegt. — Stark sauer reagirendes Oel, das auf Zusatz von Mineralsäuren Phenylparaconsäureäther abscheidet.

Phenylparaconsäure $C_{11}H_{10}O_4 = C_6H_5 \cdot CH \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2$ ¹⁶⁾ ist das



Lacton der Phenylitamalsäure. Sie bildet stets das Hauptproduct bei der Dar-

stellung der Isophenylcrotonsäure (s. dort). Aus warmem Wasser krystallisiert sie in langen glänzenden Nadeln, die bei 99° schmelzen, aber $\frac{1}{4}$ Mol. H_2O enthalten, das sie bei 100° verlieren, um dann bei 109° zu schmelzen. Die Säure ist sehr leicht löslich in Alkohol und Aether, unlöslich in Schwefelkohlenstoff. Als Lactonsäure giebt sie beim Neutralisiren mit kohlensauren Salzen Salze mit 1 Aeq. Base. Bei langsamem Erhitzen zerfällt die Säure, bei 150° beginnend, unter Entwicklung von Kohlensäure in Isophenylcrotonsäure und wenig Phenylbutyrolacton.

Calciumsalz $(C_{11}H_9O_4)_2Ca + 2H_2O$ ¹⁵⁾. Seideglänzende, farnkrautartige Krystalle, die das Wasser erst bei 130° verlieren. Auf 145° erhitzt, geht das Salz in isophenylcrotonsäures Calcium über. — Bariumsalz $(C_{11}H_9O_4)_2Ba + 3H_2O$ ¹⁶⁾. Glänzende, farblose, in Wasser leicht lösliche Krystalle. — Silbersalz $C_{11}H_9O_4Ag$ ¹⁶⁾. Weisser, lichtbeständiger, flockiger Niederschlag.

$COOC_2H_5$
Phenylparaconsäureäthylester $C_6H_5 \cdot CH \cdot CH \cdot CH_2$ ²⁴⁾ wird erhalten
O ————— O

durch Einleiten von Salzsäuregas in eine alkoholische Lösung der Säure und Eintragen des Productes in Wasser. Das gebildete farblose Oel wird mit Sodaaflösung gewaschen und destillirt. — Der Ester bildet ein farbloses Oel von aromatischem Geruch und brennend gewürzigem, lebhaft an Phenylbutyrolacton erinnerndem Geschmack. Es siedet weit über 360° .

$COOC_2H_5$
Phenylhomoparaconsäure $C_{12}H_{13}O_4 = C_6H_5 \cdot CH \cdot CH(CO_2H) \cdot CH \cdot OH$ ²⁵⁾
O ————— O

wird dargestellt durch achtstündiges Erhitzen von gleichen Molekülen Benzaldehyd, brenzweinsäurem Natrium und Essigsäureanhydrid auf 120° bis 130° . Das Reactionproduct wird in Wasser gelöst, mit Aether geschüttelt, wodurch Benzaldehyd, Zimmtsäure und andere saure Körper in Lösung gehen; die wässrige Flüssigkeit wird mit Salzsäure versetzt und der Niederschlag aus heissem Wasser umkrystallisiert. — Die Säure scheidet sich in Blättern ab, die bei 177° schmelzen, ist wenig löslich in kaltem, leicht in heissem Wasser, in Alkohol und in Aether. Die Säure ist einbasisch, giebt aber als Lactonsäure beim Kochen mit Basen eine zweite Klasse von Salzen, die sich von der zweibasischen Oxysäure $C_{12}H_{14}O_5$, Phenylhomoitamalsäure, ableiten. — Bei langem Zusammenstehen mit bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure liefert die Phenylhomoparaconsäure eine bei 149° unter Zersetzung schmelzende Säure $C_{12}H_{13}O_4Br$, die bei gelindem Erwärmen mit Wasser in Kohlensäure, Bromwasserstoff und die Säure $C_{11}H_{12}O_4$ zerfällt. — Wird Phenylhomoparaconsäure über ihren Schmelzpunkt erhitzt, so entwickelt sie Kohlensäure, und es destilliren, neben sauren Producten, Benzaldehyd und ein bei 176° bis 177° siedendes Phenylbutylen.

Phenylhomoparaconsäures Silber $C_{12}H_{11}O_4Ag$ ²⁵⁾. Kleine, leicht lösliche Krystalle. — Phenylhomoitamalsäures Calcium $C_{12}H_{12}O_5Ca + 3H_2O$ ²⁵⁾ entsteht beim Neutralisiren der Lösung der Säure in der Wärme mit Calciumcarbonat. Schöne, nadelförmige, schwer lösliche Krystalle. — Phenylhomoitamalsäures Barium $C_{12}H_{12}O_5Ba + 2H_2O$ ²⁵⁾. Gleicht dem vorigen. — Phenylhomoitamalsäures Silber $C_{12}H_{11}O_4Ag$ ²⁵⁾. Weisser, käsiger, in Wasser unlöslicher Niederschlag.

f. Phenylirte Ketonsäuren.

Phenylglyoxylsäure, Benzoylameisensäure $C_8H_5O_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CO_2H$ wurde erhalten beim Stehenlassen von Benzoylcyanid mit rauchender Salzsäure^{26) 27)}. Sie entsteht bei der Oxydation von: Styrolenalkohol, Mandelsäure²⁸⁾, Benzoylcarbinol²⁹⁾ mittelst Salpetersäure; bei der Oxydation von Pulvinsäure mit alkalischer Chamaeleonlösung³⁰⁾. Der Aethylester wird gebildet beim Erhitzen von Quecksilberphenyl mit Oxalsäureäthylesterchlorid³¹⁾; der Isoamylester beim Behandeln eines Gemenges von Benzol und Oxalisamylesterchlorid mit Aluminiumchlorid³²⁾. — Zur Darstellung der Säure schliesst Claisen^{26) 33)} Benzoylcyanid in Portionen von 20 bis 40 g mit rauchender Salzsäure von 1,2 spec. Gew. in Röhren ein, lässt 8 Tage bei gewöhnlicher Temperatur stehen, erwärmt alsdann die Röhren eine halbe Stunde lang im Wasserbade auf 70° , verdünnt den Röhreninhalt mit dem gleichen Volumen Wasser, und extrahirt mit Aether. Der nach dem Verdunsten des letzteren hinterbleibende Syrup wird in Potasche gelöst, diese Lösung erst für sich, dann nach dem Zusatz von Salzsäure mit Aether ausgeschüttelt und dieser letztere ätherische Auszug verdunstet. Die so erhaltene ölige Säure erstarrt im Exsiccator zu einer strahlig-krySTALLINISCHEN Masse, die abgesaugt und über

Schwefelsäure getrocknet wird. — Die Säure schmilzt bei 65° bis 66° , ist in Wasser ungemein löslich und wird der wässrigen Lösung durch Aether entzogen. Aus ihren Salzen wird sie ölig gefällt und erstarrt im Exsiccator. Bei der Destillation zersetzt sie sich vollständig, grösstentheils in Benzoësäure und Kohlenoxyd, theilweise in Bittermandelöl und Kohlensäure⁸⁴). Natriumamalgam reducirt die Säure zu Mandelsäure. Jodwasserstoffsäure mit Phosphor führt sie in α -Toluylsäure über⁸⁵). Bei anhaltendem Kochen mit Wasser wird Phenylglyoxylsäure nicht zersetzt. Gelindes Erwärmen mit Vitriolöl spaltet sie in Benzoësäure und Kohlenoxyd. Verdünnte Salpetersäure oxydirt sie nur langsam zu Benzoësäure; auch bei der Destillation des Silbersalzes entsteht Benzoësäure. Das trockne Silbersalz wird von Brom in Kohlensäure, Bromsilber und Benzoësäure gespalten. — Vermischt man Eisessiglösungen von Phenylglyoxylsäure und Thiophen, fügt vorsichtig concentrirte Schwefelsäure hinzu und giesst nach einigen Stunden in Wasser, so scheidet sich ein roth gefärbter Körper ab, der sich in Chloroform carmoisinroth, in Schwefelsäure tief violettroth löst. Sobald die schwefelsaure Lösung erwärmt wird, färbt sie sich blau⁸⁶). — Mit Hydroxylamin bildet Phenylglyoxylsäure Isos-nitrosophenylelessigsäure⁸⁷) $C_6H_5 \cdot C(NO \cdot H) \cdot CO_2H$, die sich aus Aether als weisse krystallinische Masse abscheidet, bei 127° bis 128° schmilzt, in Aether, Alkohol, Wasser ziemlich leicht löslich ist. Beim Erhitzen mit Salzsäure spaltet diese Säure Hydroxylamin ab. Zinn und Salzsäure reduciren sie zu Phenylamidoessigsäure $C_6H_5 \cdot CH(NH_2) \cdot COOH$.

Die Salze der Phenylglyoxylsäure krystallisiren gut und sind meist in Wasser löslich⁸⁸). Ammonsalz $C_6H_5O_3NH_4$. Breite Blätter. — Natriumsalz $C_6H_5O_3Na$. Kleine Prismen. — Kaliumsalz $C_6H_5O_3K$. Dünne quadratische Tafeln, wenig löslich in kaltem Alkohol. — Calciumsalz $(C_6H_5O_3)_2Ca + H_2O$. Flache Prismen. — Strontiumsalz $(C_6H_5O_3)_2Sr + H_2O$. Halbkugelig vereinigte flache Prismen oder Blätter, in Wasser mässig löslich. — Bariumsalz $(C_6H_5O_3)_2Ba$. Flache Prismen; sehr schwer löslich in kaltem Wasser, ziemlich reichlich in siedendem, unlöslich in Alkohol. — Zinksalz $(C_6H_5O_3)_2Zn + 2H_2O$. Kleine Prismen, in Wasser leicht löslich. — Bleisalz $(C_6H_5O_3)_2Pb + H_2O$. Krystallinischer Niederschlag. — Kupfersalz $(C_6H_5O_3)_2Cu$. Kleine grüne Tafeln, leicht löslich in Wasser. Schmilzt bei 160° bis 170° . — Silbersalz $C_6H_5O_3Ag$. Krystallinischer Niederschlag, reichlich löslich in heissem Wasser. Krystallisirt daraus in flachen Prismen.

Die Ester der Phenylglyoxylsäure⁸⁹) werden durch Sättigen der Lösung der Säure in Alkoholen mit Salzsäuregas erhalten. Sie verbinden sich mit Natriumbisulfit zu krystallisirenden Verbindungen, die von Salzsäure leicht zerlegt werden. Phosphorpentachlorid erzeugt Ester der Phenylchloroessigsäure.

Methylester $C_9H_9O_3 = C_6H_5O_3 \cdot CH_3$. Siedepunkt 246° bis 248° .

Aethylester $C_{10}H_{10}O_3 = C_6H_5O_3 \cdot C_2H_5$. Siedepunkt 256° bis 257° . Specif. Gewicht bei $17,5^{\circ} = 1,1210$.

Normalpropylester $C_{11}H_{12}O_3 = C_6H_5O_3 \cdot C_3H_7$. Siedepunkt 174° bei 60 mm.

Isobutylester $C_{12}H_{14}O_3 = C_6H_5O_3 \cdot C_4H_9$. Siedepunkt 170° bis 174° bei 38 mm.

Isoamylester $C_{13}H_{16}O_3 = C_6H_5O_3 \cdot C_5H_{11}$. Siedepunkt 179° bis 182° bei 40 mm.

Phenylglyoxylsäureamid $C_6H_7NO_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CONH_2$ ⁸⁴) entsteht neben der Säure beim Behandeln von Benzoylcyanid mit starker Salzsäure. Man löst das Cyanid in kalter (bei 0° gesättigter) Salzsäure und fällt die Lösung mit Wasser⁸⁹). — Das Amid krystallisirt aus Wasser in Blättchen oder flachen Prismen. Es schmilzt bei 90° bis 91° , ist leicht löslich in Aether, Alkohol, Chloroform, Benzol, schwer in Wasser. Es löst sich leicht in verdünnten Alkalien und ist daraus durch Säuren fällbar. Beim Kochen mit Alkalien zerfällt es in Ammoniak und Benzoylameisensäure. Es destillirt fast unzersetzt. — Aus einer Lösung in kaltem, stark verdünntem Alkali wird das Amid durch Kohlensäure als Hydrat $C_6H_7NO_3 + H_2O$ gefällt. — Krystallinischer Niederschlag, Schmelzpunkt 64° bis 65° . Fast unlöslich in Aether und in kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol. Es verliert sein Krystallwasser bei 50° bis 60° und geht beim Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol oder aus kochendem Wasser in das wasserfreie Amid über. — Wird eine alkalische Lösung des Amids in überschüssige verdünnte Salzsäure eingetropfelt, so entsteht ein pulveriger Niederschlag von γ -Amid ($C_6H_7NO_3$)⁸⁵). — Dieses schmilzt bei 134° bis 135° , ist fast unlöslich in Wasser, Aether, Chloroform, Benzol; ziemlich löslich in Alkohol, woraus es in kleinen Prismen krystallisirt. Bei längerem Kochen mit Wasser oder bei kurzem Schmelzen geht es in α -Amid über. Wie letzteres wird es auch aus seiner Lösung in Alkali durch Kohlensäure als Amidhydrat gefällt. Beim Kochen mit verdünnter Natronlauge zerfällt das γ -Amid in Ammoniak und Benzoylameisensäure.

Nitrophenylglyoxylsäuren, Nitrobenzoylameisensäuren $C_6H_5NO_5$.

1) Orthonitrobenzoylameisensäure $C_6H_4 \begin{smallmatrix} NO_2(2) \\ \diagup \\ CO \cdot COOH(1) \end{smallmatrix}$. Das Amid dieser Säure entsteht beim längeren Stehen von Orthonitrobenzoylcyanid mit rauchender Salzsäure in der Kälte³⁹). Die Lösung des Amids in verdünnter Kalilauge wird auf dem Wasserbade erwärmt, bis die Entwicklung von Ammoniak aufhört, dann mit Salzsäure angesäuert und die freie Säure mit Aether ausgezogen. Die Säure bleibt oft lange flüssig, erstarrt dann zu langen, haarfeinen Nadeln, die bei 46^0 bis 47^0 schmelzen. Die wasserfreie Säure schmilzt unter Zersetzung bei 122^0 bis 123^0 . Sie löst sich in jedem Verhältniss in warmem Wasser. Beim Behandeln mit Eisenvitriol und Natronlauge geht sie in Isatin über.

Amid $C_6H_5N_2O_4 = C_6H_4(NO_2) \cdot CO \cdot CONH_2$. Kleine Prismen. Schmelzpunkt 189^0 . Wenig löslich in Aether, Alkohol und kaltem Wasser, leichter löslich in siedendem Wasser.

Nitril $C_6H_4(NO_2) \cdot COCN$ ³⁸) entsteht aus Orthonitrobenzoesäurechlorid und Cyansilber bei 150^0 . — Es krystallisirt aus Ligroin in Prismen, die bei 54^0 schmelzen.

2) Metanitrobenzoylameisensäure $C_6H_4 \begin{smallmatrix} NO_2(3) \\ \diagup \\ CO \cdot COOH(1) \end{smallmatrix}$ entsteht beim Erwärmen des Amids (s. unten) mit verdünnter Kalilauge⁴⁰). — Kleine kurze Prismen, die bei 77^0 bis 78^0 schmelzen. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Die Säure und ihre Salze schmecken stark bitter.

Bariumsalz $(C_6H_4NO_5)_2Ba + H_2O$. Warzig gruppirte Prismen, sehr schwer löslich in kaltem Wasser. — Silbersalz $C_6H_4NO_5Ag$. Käsiges Niederschlag, der sich in heissem Wasser löst und daraus in kleinen Warzen sich ausscheidet.

Aethylester $C_{10}H_9NO_5 = C_6H_4NO_5C_2H_5$ ⁴⁰). Dickes Oel, das im Exsiccator allmählig erstarrt.

Amid $C_6H_5N_2O_4 = C_6H_4(NO_2) \cdot CO \cdot CONH_2$ wird dargestellt durch Stehenlassen von Metanitrobenzoylcyanid mit höchst concentrirter Schwefelsäure⁴⁰). Es entsteht ferner, neben viel Metanitrobenzoesäure, beim Eintragen eines aus gleichen Theilen bestehenden Gemenges von Benzoylameisensäureamid und Salpeter in 10 Theile, auf -10^0 abgekühltes Vitriolöl⁴¹). — Das Amid krystallisirt aus siedendem Wasser in flachen Prismen. Es schmilzt bei 151^0 bis 152^0 , ist kaum löslich in kaltem Wasser, löslich in Aether, Alkohol, Chloroform, Benzol und in siedendem Wasser. Es löst sich ferner in verdünnter Kalilauge und wird daraus durch Kohlensäure gefällt.

Nitril $C_6H_4(NO_2) \cdot COCN$ wird erhalten durch Destillation von Metanitrobenzoesäurechlorid über Cyansilber⁴⁰) und entsteht in kleiner Menge, neben viel Nitrobenzoesäure, beim Eintragen von Salpeter in eine stark gekühlte Lösung von Benzoylcyanid in Vitriolöl⁴¹). — Hellgelbes Oel. Siedepunkt 230^0 bis $231,5^0$ bei 142^0 bis 147 mm. Schwerer als Wasser und darin unlöslich. Miscbar mit Alkohol, Aether, Benzol. Es löst sich in concentrirter Kalilauge unter Bildung von Nitrobenzoesäure und Cyankalium. In rauchender Salzsäure löst es sich unter Bildung von Nitrobenzoylameisensäureamid (s. oben).

Amidophenylglyoxylsäuren, Amidobenzoylameisensäuren $C_6H_7NO_5$.

1) Orthoamidobenzoylameisensäure $C_6H_4 \begin{smallmatrix} NH_2(2) \\ \diagup \\ CO \cdot COOH(1) \end{smallmatrix}$ = Isatinsäure s. Bd. III, S. 818.

2) Metaamidobenzoylameisensäure $C_6H_4 \begin{smallmatrix} NH_2(3) \\ \diagup \\ CO \cdot COOH(1) \end{smallmatrix}$ entsteht beim Erwärmen der entsprechenden Nitrosäure (s. oben) mit Eisenvitriol und Barytwasser⁴⁰). — Krystallisirt in Prismen und Nadeln. Schmilzt unter Zersetzung bei 270^0 bis 280^0 . Schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in siedendem, fast unlöslich in Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol. — Metanitrobenzoylameisensäure ist eine starke Säure, ihre Salze werden nicht durch Essigsäure zerlegt.

Bariumsalz $(C_6H_5NO_5)_2Ba$ ist leicht löslich in Wasser. — Silbersalz $C_6H_5NO_5Ag$. Käsiges Niederschlag, der bald krystallinisch wird. Salzsäures Salz $C_6H_7NO_5HCl$. Leicht lösliche, flache Prismen. Verbindet sich mit Platinchlorid.

3) Paraamidobenzoylameisensäure $C_6H_4 \begin{smallmatrix} NH_2(4) \\ \diagup \\ CO \cdot COOH(1) \end{smallmatrix}$ ist als solche nicht bekannt, wohl aber ihr Derivat.

Dimethylamidophenylglyoxylsäure $C_{10}H_{11}NO_3 = C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{N}(\text{CH}_3)_2 \\ \text{CO.COOH} \end{smallmatrix}^{42})$

Der Ester dieser Säure entsteht beim Eintragen von Aethyloxalsäurechlorid in (2 Mol.) auf 100° erwärmtes Dimethylanilin. Durch Verseifen des gebildeten Esters, Ueberführen in das Bleisalz und Zersetzen des letzteren erhält man die Säure in kleinen gelblichen Blättchen oder Nadeln. Sie schmilzt bei 187°, ist löslich in Wasser und Alkohol, schwieriger in Aether und Chloroform.

Natriumsalz $C_{10}H_{10}NO_3Na$, durch Verseifen des Esters mit alkoholischem Natronhydrat erhalten, bildet kleine weisse Nadeln. — Bariumsalz $(C_{10}H_{10}NO_3)_2Ba$. Farblose Blättchen.

Aethylester $C_{12}H_{15}NO_3 = C_{10}H_{10}NO_3C_2H_5$ krystallisirt aus Alkohol in gelben Blättchen, die bei 95° schmelzen. Er löst sich leicht in Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff, Benzol, Chloroform, nicht in Wasser. Der Ester ist nicht unzersetzbar destillirbar und wird durch Alkalien leicht verseift. *Cst.*

Phenylacediamin, Phenylacetamid, Phenylacetamidin s. unter Toluylsäure.

Phenylacetamid syn. Acetylphenylhydrazin s. unter Hydrazine (Bd. III, S. 729) und unter Toluylsäure.

Phenylacetone syn. Acetophenon s. Bd. V, S. 208.

Phenylacetnitril syn. Benzylcyanür s. Bd. I, S. 1204.

Phenylacetursäure, Phenacetursäure s. Bd. IV, S. 1204 und unter Toluylsäuren.

Phenylacetylen s. Bd. V, S. 165.

Phenylacetylsäure, Phenylessigsäure syn. α -Toluylsäure s. d. Artikel.

Phenylacridin $C_{19}H_{13}N = C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{C}_6H_5 \\ | \\ \text{C} \\ | \\ \text{N} \end{smallmatrix} \text{C}_6H_4$ wurde von Bernthsen ¹⁾

zuerst bei der Darstellung des Benzenylisodiphenylamidins $C_6H_5 \cdot C \begin{smallmatrix} \text{NH} \\ \text{N}(\text{C}_6H_5)_2 \end{smallmatrix}$ als Nebenproduct beobachtet, später auch beim Erhitzen des Benzoyldiphenylamins ²⁾ oder noch vortheilhafter eines Gemisches von Benzoesäure und Diphenylamin ³⁾ mit Chlorzink erhalten. Auch beim Erhitzen von Benzotrichlorid mit Diphenylamin und Zinkchlorid entsteht dasselbe. Es ist die Muttersubstanz des Chrysanilins (Diamidophenylacridin s. unter Phosphin), und kann daher auch durch Diazotirung desselben gewonnen werden ⁴⁾.

Zu seiner Darstellung erhitzt man je 50 g Benzoesäure mit 70 g Diphenylamin und 150 g Chlorzink 10 Stunden lang auf 260°, nimmt die pulverisirte Schmelze in Alkohol auf, giesst in Ammoniak, zerreibt die gefällte Base mit kaltem Alkohol und krystallisirt aus Alkohol oder Benzol um. Krystallisirt aus Alkohol in dünnen, farblosen Prismen, aus Benzol in schwach gelben, schiefe abgezeichneten, dicken monoklinen oder triklinen Prismen von anscheinend rechteckigem Querschnitt, welche Krystallbenzol enthalten, das sie unter Verwitterung abgeben, oder in tafelförmigen, monoklinen, gelben Krystallen, welche luftbeständig sind; schmilzt bei 181°, manchmal schon zwischen 179° bis 180°, und verflüchtigt sich über 400° unzersetzt. Dampfdichte ber. 255°, gefunden 259,3°. Es löst sich leicht in Benzol, mässig leicht in Aether, schwer in Alkohol, auch in heissem. Gegen Oxydationsmittel ist es sehr beständig; verdünnte Salpetersäure oxydirt nicht, Kaliumpermanganat beim Kochen äusserst langsam ²⁾, in schwach saurer Lösung bilden sich Phenylchinolincarbonsäuren ⁵⁾ (s. Bd. V, S. 242); Chromsäure in Eisessig greift es an, unter Bildung von Kohlensäure und Benzoesäure. Reduktionsmittel geben ein Hydroproduct, rauchende Schwefelsäure eine Sulfosäure, Salpetersäure Nitroproducte. Essigsäureanhydrid und Benzoylchlorid sind ohne Einwirkung. Jodmethyl giebt ein Jodmethylat.

Das salzsaure Salz $C_{19}H_{13}N \cdot HCl$ bildet prächtig granatrothe bis rothgelbe, 4 bis 5 cm lange, über 220° schmelzende Nadeln oder Prismen, welche mit reinem

Phenylacridin: ¹⁾ Bernthsen, Ann. Chem. 192, S. 19. — ²⁾ Bernthsen, Ebend. 224, S. 1; Ber. 15, S. 3011; 16, S. 767, 1802, 1871. — ³⁾ Bernthsen u. Bender, Ber. 16, S. 1802. — ⁴⁾ O. Fischer u. G. Körner, Ebend. 17, S. 203. — ⁵⁾ Claus u. Nicolaysen, Ber. 18, S. 2706.

Wasser theilweise dissociiren, in salzsäurehaltigem Wasser oder in Alkohol ohne Zersetzung löslich sind. Giebt mit Platinchlorid ein in säurehaltigem Alkohol sehr schwer lösliches Doppelsalz $(C_{19}H_{15}N \cdot HCl)_2 PtCl_4$.

Das salpetersaure Salz bildet gelbe, glänzende, platte Nadeln oder, aus Salpetersäure von 1,1 spec. Gew. krystallisirt, compacte gelbe Prismen, löslich in Alkohol, durch Wasser theilweise zersetzbar. Das Sulfat krystallisirt aus heisser wässriger Lösung in compacten, anscheinend rhombischen Prismen. Das Jodid krystallisirt aus Alkohol in schönen rothen Nadeln, zersetzt sich gegen 200° unter theilweisem Schmelzen. Ein Acetat konnte nicht erhalten werden. Die Base löst sich zwar in heissem Eisessig zu einer schön grün fluorescirenden Flüssigkeit, krystallisirt aber beim Erkalten wieder unverändert heraus. Das salpetrigsaure Salz entsteht beim Sättigen der alkoholischen Lösung mit Salpetrigsäureanhydrid in Nadeln, die bei 180° unter Gasentwicklung schmelzen.

Das pikrinsaure Salz scheidet sich aus Alkohol in haarförmigen Krystallen, aus Benzol in Körnern ab.

Methylphenylacridiniumjodid $C_{19}H_{15}N \cdot CH_3J$ bildet braunschwarze, dicke, oft treppenförmig gereihte, schiefwinkelige grosse Krystalle, wenig löslich in kaltem Alkohol, mässig in heissem Alkohol und kochendem Wasser, unlöslich in Aether.

Methylphenylacridiniumhydroxyd $C_{19}H_{15}N \cdot CH_3OH$ scheidet sich beim Zersetzen des Jodids mit Natronlauge als flockig-krystallinisch werdender Niederschlag ab; krystallisirt aus Alkohol in Prismen, aus Aether in Körnern, aus Benzol in harten weissen Krystallen. Es schmilzt bei 108° unter leichter Zersetzung, löst sich weit leichter als das Phenylacridin in Alkohol, und scheidet sich aus verdünnter alkoholischer Lösung als bald erstarrendes Oel ab. In Aether löst es sich leicht, in concentrirter Schwefelsäure mit gelber Farbe und grüner Fluorescenz. Es ist eine stärkere Base als das Acridin, und löst sich daher leichter in Säuren auf.

Das salzsaure Salz, aus dem Jodid mittelst Chlorsilber zu erhalten, ist in kaltem Wasser leicht löslich, und krystallisirt in schief abgeschnittenen, dünnen Prismen oder in Nadeln. Das Platindoppelsalz $(C_{19}H_{15}N \cdot CH_3Cl)_2 PtCl_4$ geht beim Trocknen in das Platinsalz des Phenylacridins über. Das Nitrat bildet schön gelbe Nadeln, in Wasser wenig löslich.

Hydrophenylacridin $C_{19}H_{15}N = C_6H_4 \begin{matrix} \diagup CH(C_6H_5) \\ \diagdown N-C_6H_5 \end{matrix}$ bildet sich beim Er-

hitzen der salzsauren Lösung des Phenylacridins mit Zinkstaub, und kann durch Auskochen des Zinkstaubs mit Alkohol in prächtigen farblosen Nadeln krystallisirt erhalten werden. Auch durch Reduction einer alkoholischen Lösung des Phenylacridins mit Natriumamalgam bildet sich dasselbe. Es schmilzt zwischen 163° bis 164° , ist in kaltem Alkohol wenig, in heissem ziemlich leicht löslich, ist unzersetzt flüchtig, und zeigt keine basischen Eigenschaften mehr. Durch Oxydation mit Silberoxyd oder Silbernitrat geht es wieder in Phenylacridin über. Dieselbe Umwandlung erfährt es schon beim Liegen an der Luft. Durch Behandeln mit Jodmethyl entsteht ein gleichfalls nicht basisches

Methylhydrophenylacridin $C_{19}H_{14}(CH_3)N$, das aus Alkohol in weissen Nadeln oder Prismen anschießt und bei 104° schmilzt. Durch Oxydation geht es in Methylphenylacridiniumoxydhydrat über, und kann aus diesem durch Reduction mit Zinkstaub wieder gewonnen werden. Mit Essigsäureanhydrid entsteht

Acetylhydrophenylacridin $C_{19}H_{14}(C_2H_3O)N$, das aus Benzol durch Ueberschichten mit Ligroin in zu Warzen geordneten harten Krystallen vom Schmelzpunkt 128° erhalten wird. In Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform und Aceton ist es sehr leicht löslich.

Nitrophenylacridine. Löst man Phenylacridin in concentrirter Schwefelsäure und trägt die warme Lösung in das gleiche Volumen Salpetersäure von 1,48 spec. Gew. ein, so wird die Flüssigkeit nach kurzer Zeit durchsichtig und gelbroth. Man fällt dann mit kaltem Wasser und krystallisirt die Nitroverbindung aus Essigsäure oder besser heissem Toluol, das man mit dem gleichen Volumen Alkohol versetzt, um. Man erhält so gelbe mikroskopische Nadeln von Trinitrophenylacridin $C_{19}H_{10}(NO_2)_3N$. Nitriert man wieder energisch, indem man auf 1 Mol. nur 2 Mol. Salpetersäure anwendet, so erhält man Dinitrophenylacridin $C_{19}H_{11}(NO_2)_2N$, das sich in Salzsäure und heissem Alkohol löst. Durch Reduction mit Zinnchlorürlösung oder Zink und Eisessig erhält man daraus

Amidophenylacridine. Die Lösung färbt sich zuerst intensiv roth, indem ein Farbstoff entsteht; nach längerem Kochen mit Zinn und Salzsäure wird

die Lösung fast farblos. Die Leukobase geht jedoch schon an der Luft wieder in eine Farbbase über, welche mit der in der rothen Reductionslösung enthaltenen identisch ist.

Als Diamidophenylacridin ist auch das Chrysanilin (s. Bd. I, S. 629 u. unter Phosphin) anzusehen. Ob das aus dem Dinitrophenylacridin erhaltene Diamidoderivat mit Chrysanilin identisch ist, bedarf noch der genaueren Untersuchung, möglicher Weise liegt hier ein Isomeres des Chrysanilins vor.

Phenylacridindisulfosäure $C_{19}H_{11}N(SO_3H)_2$ bildet sich beim Erwärmen des Phenylacridins mit Pyroschwefelsäure auf 140° bis 160° . Man giesst die Schmelze in das neunfache Volumen Wasser und setzt 30 proc. Natronlauge bis zum schwachen Vorwalten hinzu, worauf das Natriumsalz der Sulfosäure in weissen Nadeln herauskrystallisirt. Es löst sich leicht in Wasser und Weingeist, kaum in absolutem Alkohol. Die Lösung besitzt (verdünnt) eine schöne blaue Fluorescenz. Mit Chlorbarium und Mercuronitrat entstehen in Wasser schwer lösliche Salze. Die freie Sulfosäure ist noch nicht rein dargestellt, sie löst sich in Wasser mit braungelber Farbe und intensiv prächtig grüner Fluorescenz. Beim Schmelzen mit Kalihydrat entsteht eine phenolartige Substanz, vermuthlich Dioxyphenylacridin. C. H.

Phenylacrylsäure syn. Zimmtsäure s. d. Art.

Phenyläthan, Phenyläthylalkohol, Phenyläthylamin, Phenyläthylbromid, Phenyläthylchlorid etc. s. unter Aethyl-Benzol (Bd. V, S. 153).

Phenyläther s. unter Phenol (Bd. V, S. 11).

Phenyläthylen syn. Styrol (s. d. Art.).

Phenyläthylharnstoff s. unter Harnstoff (Bd. III, S. 604).

Phenyläthylketon syn. Propiophenon s. Bd. V, S. 215.

Phenylaldehydine nennt Ladenburg die durch Einwirkung von o-Phenyldiamin auf Aldehyde entstehenden basischen Verbindungen $C_6H_4N_2R_2$ (s. unter Phenylen S. 262).

Phenylallyl syn. Phenylpropylen s. Bd. V, S. 163.

Phenylamidine, Phenylamimide entstehen: 1) beim Behandeln eines Gemenges von Säuresaniliden und Anilin mit Phosphortrichlorid oder -pentachlorid $CH_3 \cdot CO \cdot NH(C_6H_5) + NH_2C_6H_5 - H_2O = CH_3 \cdot C \begin{smallmatrix} NH-C_6H_5 \\ \diagdown \\ N(C_6H_5) \end{smallmatrix}$ (Aethenyldiphenylamin s. Bd. I, S. 607); 2) bei der Einwirkung von salzsaurem Anilin auf Säurenitrile, z. B. $C_6H_5 \cdot NH_2 \cdot HCl + CH_3 \cdot C(NH_2)NC_6H_5$ (Aethenylphenyldiamin); 3) beim Erwärmen der Alkylisothioacetanilide mit salzsaurem Anilin, z. B. $CH_3 \cdot C(S C_2H_5)NC_6H_5 + C_6H_5 \cdot NH_2 = CH_3 \cdot C(NC_6H_5)NHC_6H_5 + C_2H_5SH$. Es sind einsäurige Basen, kaum löslich in Wasser, nehmen aber beim Kochen mit verdünntem Alkohol Wasser auf und zerfallen in Anilide und Anilin. Beim Erhitzen mit Schwefelkohlenstoff gehen sie in ein Gemenge von rhodanwasserstoffsaurem Amidin und Thioanilid über. C. H.

Phenylamin syn. Anilin s. Bd. I, S. 571.

Phenylangelikasäure s. Bd. V, S. 221.

Phenylantracen s. Bd. V, S. 208.

Phenylanthranol, Benzolphtalidin s. unter Phtaläine.

Phenylarsenverbindungen s. Bd. V, S. 135.

Phenylbenzaldehydin s. unter Phenylen (Bd. V, S. 263).

Phenylbensamid syn. Benzanilid s. Bd. I, S. 1033.

Phenylbenzenylamidin s. unter Toluol.

Phenylbenzoesäure syn. Diphenylcarbonsäure s. Bd. V, S. 193 ff.

Phenylbenzolsulfamid s. unter Hydrazine (Bd. III, S. 730).

Phenylbenzophenon s. Bd. V, S. 169.

Phenylbenzyläther s. unter Phenol (Bd. V, S. 13 u. Bd. I, S. 1190).

Phenylbenzylcarbinol s. unter Stilben.

Phenylbenzylelessigsäure syn. Dibenzylcarboxylsäure s. Bd. I, S. 1188.

Phenylbenzylketon syn. Desoxybenzoïn s. unter Stilben.

Phenylbernsteinsäure s. unter Phenyl (Bd. V, S. 223).

Phenylbetain, Dimethylphenylglycocoll $C_{10}H_{13}NO_2 =$
 $CH_3 \begin{array}{l} \nearrow N(CH_3)_2 C_6H_5 \\ \searrow CO_2 \end{array}$ erhielt Zimmermann¹⁾ bei der Einwirkung von Dimethylanilin auf Monochloressigsäure und Zersetzung des gebildeten salzsauren Salzes mit Silberoxyd als stark basischen, äusserst zerfliesslichen Körper. — Das salzsaure Salz $C_{10}H_{13}NO_2 \cdot HCl$ krystallisirt in langen weissen Nadeln. Durch Einwirkung von Dimethylanilin auf Monochloressigsäureäthyläther bildet sich in langen verästelten Nadeln krystallisirendes Phenylbetainäthylchlorid $C_{10}H_{13}NO_2 \cdot ClC_2H_5$, dessen Platindoppelsalz $(C_{12}H_{15}NO_2 Cl)_2 \cdot PtCl_4$ in gelben Blättchen krystallisirt. C. H.

Phenylbiuret s. unter Harnstoff (Bd. III, S. 614).

Phenylborverbindungen s. Bd. V, S. 141.

Phenylbraun. Phénicieenne, Rothin. Mit diesen Namen wurde ein, gegen 1864 für kurze Zeit im Handel auftauchender Farbstoff bezeichnet, der durch Behandeln von Phenol mit Salpeterschwefelsäure gewonnen wurde²⁾. Die hierbei entstehende Masse, die nach dem Auswaschen mit Wasser den Farbstoff repräsentirte, ist kein einheitliches Product, sondern enthält neben höher nitrirten Phenolen³⁾ ein schwarzbraunes Harz, dem es hauptsächlich sein Färbevermögen verdankt. Heute ist dieser Farbstoff mit Recht beinahe der Vergessenheit anheimgefallen. C. Herr.

Phenylbromid, Phenylchlorid etc. s. Brom-, Chlor-, etc. -benzol.

Phenylbutane, Phenylbutyle, Butylbenzole s. Bd. V, S. 158 ff.

Phenylbutylen s. Bd. V, S. 163.

Phenylcarbamid s. unter Harnstoff (Bd. III, S. 604).

Phenylcarbaminsäureäther, Phenylcarbanilsäureäther s. unter Kohlensäure-Amide (Bd. III, S. 1086 ff.).

Phenylcarbazinsäure, Phenylhydrazincarbaminsäure s. unter Hydrazine (Bd. III, S. 729).

Phenylcarbodiimidthioglycolsäure, Phenylcarbodiimidosulfocessigsäure syn. Phenylthiohydanthoïnsäure s. Bd. III, S. 722.

Phenylcarbonat s. unter Kohlensäure-Aether.

Phenylcarboxylbernsteinsäure s. unter Toluylsäure.

Phenylcarbylamin, Phenylcarbamin, Phenylisocyanür, Benzoinonitril $C_7H_5N = C_6H_5 \cdot N : C$ bildet sich bei der Destillation eines Gemisches von Anilin, Chloroform und alkoholischem Kali als grünlich gefärbtes, im auffallenden Licht tief blaues Liquidum von penetrantem, blausäureartigem Geruch und höchst eigenthümlich bitterem, kratzendem Geschmack¹⁾. Es siedet gegen 167° nicht unzersetzt und geht beim Erhitzen auf 200° bis 220° zum Theil in das isomere Benzonitril über, zum grösseren Theil entsteht ein krystallinischer fester Körper^{1) 2)}. Von Alkalien wird es nicht angegriffen, beim Erwärmen mit Salzsäure oder Schwefelsäure zerfällt es leicht in Ameisensäure und Anilin. Als Zwischenproduct bildet sich Formanilid. Es verbindet sich leicht mit Metallcyaniden. Besonders schön krystallisirt seine Verbindung mit Cyansilber. Beim Erhitzen mit Schwefel verbindet es sich zu Phenylsenföl³⁾. Mit Schwefelwasserstoff addirt es sich zu Thioformanilid³⁾.

Phenylisocyanchlorid $C_6H_5 \cdot NCCl_2$ entsteht neben Chlorschwefel beim Einleiten von Chlorgas in eine Lösung von Phenylsenföl im gleichen Volumen Chloroform oder Tetrachlorkohlenstoff⁴⁾. Schwere, gelbliche Flüssigkeit von

¹⁾ Ber. 1879, S. 2206. — ²⁾ Dingl. pol. J. 175, S. 304. — ³⁾ Bolley, Ber. 1869, S. 551.

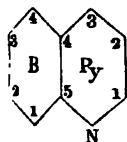
Phenylcarbylamin: ¹⁾ A. W. Hofmann, Ann. Chem. 144, S. 117. — ²⁾ Weith, Ber. 6, S. 210. — ³⁾ A. W. Hofmann, Ebend. 10, S. 1095. — ⁴⁾ Sell u. Zierold, Ebend. 7, S. 1228. — ⁵⁾ Dennstedt, Ebend. 13, S. 232.

stechendem, unangenehmem, die Schleimhäute heftig reizendem Geruch, siedet zwischen 211° bis 212°. Eisessig zersetzt es unter starker Wärmeentwicklung in Acetanilid, indem gleichzeitig Acetylchlorid und Kohlensäure entsteht:

$C_6H_5NCCl_2 + 2 C_2H_4O_2 = C_6H_5NHCO \cdot CH_3 + CH_3 \cdot COCl + HCl + CO_2$. Silberoxyd wirkt so heftig ein, dass die Masse theilweise verkohlt, zugleich entsteht Phenylcarbidimid $C_6H_5 \cdot NCO$. Schwefelwasserstoff wandelt es wieder in Phenylsenföl zurück. Wasser wirkt erst bei 100° ein und bildet symmetrischen Diphenylharnstoff und salzsaures Anilin, welche beide wahrscheinlich aus zuerst gebildetem Phenylcarbidimid entstanden sind. Alkohol wirkt äusserst heftig unter Bildung von Chloräthyl und Phenylurethan. Ammoniak giebt ein indifferentes Harz. Bei Anwendung eines weniger reinen Isocyanphenylchlorids wurden neben dem Harze schöne weisse Krystallblättchen einer Verbindung $C_6H_4ClNC(NH_2)OH$ erhalten. Anilin wirkt äusserst heftig ein unter Bildung einer mit dem Triphenylguanidin isomeren Base $C_6H_5NC(NHC_6H_5)_3$).

p-Bromphenylisocyanchlorid $C_6H_4Br \cdot NCCl_2$ entsteht in analoger Weise beim Einleiten von Chlor in eine Lösung von p-Bromphenylsenföl als gelblich gefärbte, schwere, bei 255° bis 256° siedende Flüssigkeit, deren Verhalten durchaus dem Isocyanphenylchlorid entspricht. Mit Bromanilin liefert es das salzsaure Salz eines Isomeren des Tribromphenylguanidins $C_6H_4Br \cdot N \cdot C(NHC_6H_4Br)_2$. C. H.

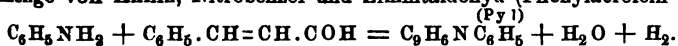
Phenylchinoline $C_{15}H_{11}N$ sind Abkömmlinge des Chinolins, welche durch Eintritt der Phenylgruppe an Stelle eines Wasserstoffatoms daraus hervorgehen.



Die Vertretung findet entweder im Pyridin- oder im Benzolring des Chinolinmoleküls statt, so dass die theoretisch denkbaren sieben isomeren Phenylchinoline hiernach zwei Gruppen bilden. Dargestellt sind bis jetzt fünf Isomere, welche nach dem Vorschlage von Baeyer (s. Bd. IV, S. 1025) als Py1-, Py2-, Py3-, B1- und B3-Phenylchinolin bezeichnet werden sollen.

I. Im Pyridinring phenylierte Chinoline.

Dieselben lassen sich darstellen: 1) Nach der Skraup'schen Methode durch Einwirkung concentrirter Schwefelsäure oder ähnlicher Condensationsmittel auf ein Gemenge von Anilin, Nitrobenzol und Zimmtaldehyd (Phenylacrolein¹⁾):



Homologe des Anilins geben hierbei entsprechende im Benzolring alkylierte Phenylchinoline; α -alkylierte Zimmtaldehyde Phenylchinoline, welche die betreffenden Radicale in der Py2-Stellung⁶⁾ enthalten, und in der Phenylgruppe des Zimmtaldehyds substituirte Zimmtaldehyde⁴⁾, Ortho-, Meta- oder Paraderivate des Phenylchinolins.

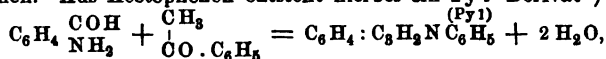
2) Aus Anilin und einem ungesättigten phenylhaltenden Keton¹⁰⁾, z. B. dem

- Phenylchinoline: 1) Grimaux, Compt. rend. 96, p. 584; Ber. 1883, S. 967 — 2) Döbner u. v. Miller, Ber. 1883, S. 1864; 1886, S. 1194. — 3) Friedländer u. Göhring, Ebend. 1883, S. 1833. — 4) v. Miller u. Kinkelin, Ebend. 1885, S. 1900. — 5) Just, Ebend. 1885, S. 2632. — 6) v. Miller u. Kinkelin, Ebend. 1886, S. 525. — 7) Just, Ebend. 1886, S. 1462; Ref. S. 45 (D.P.). — 8) O. Fischer u. Chr. Rudolph, Ebend. 1882, S. 1500; Farbwerke, Höchst, Ebend. 1882, S. 2644 (D.P.). — 9) Besthorn u. O. Fischer, Ebend. 1883, S. 68. — 10) Farbwerke, Höchst, Ber. 1883, S. 817 (D.P.). — 11) Majert Ebend. 1884, Ref. S. 393 (D.P.). — 12) O. Fischer u. Täuber, Ebend. 1884, S. 2925. — 13a) O. Fischer, Sitzungsber. d. Kgl. Bayr. Acad. d. Wissensch. Juli 1885, S. 327. — 13) Bernthsen u. W. Hess, Ber. 1885, S. 29. — 14) Nölting u. Weingärtner, Ebend. 1885, S. 1340. — 15) Geigy u. W. Königs, Ebend. 1885, S. 2406. — 16) W. Königs u. Nef, Ebend. 1886, S. 2427. — 17) Comstock u. W. Königs, Ebend. 1885, S. 2379. — 18) H. Goldschmiedt, Wien. Monatsh. 1885, S. 954. — 19) C. Beyer, J. pr. Chem. [2] 33, S. 393; Ber. 1886, S. 344 Ref. — 20) La Coste, Ber. 1882, S. 562. — 21) La Coste u. Sorger, Ann. Chem. 230, S. 1. — 22) Claus, Ber. 1885, S. 410. — 23) Bernthsen, Ebend. 1885, S. 1014. — 24) O. Fischer, Ber. 1883, S. 1820. — 25) Bernthsen u. Bender, Ebend. 1883, S. 1802. — 26) Claus u. Nicolaysen, Ebend. 1885, S. 2706. — 27) O. Fischer, Ebend. 1886, S. 1036. — 28) Zeitschr. Kryst. 10, S. 1.

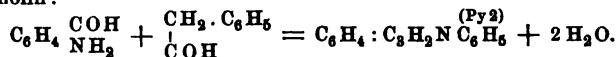
bei der Condensation von Aldehyd mit Acetophenon entstehenden hypothetischen Aethylidenacetophenon:

$C_6H_5COCH:CHCH_3 + C_6H_5NH_2 = C_6H_4:C_3HN(C_6H_5)(CH_3) + H_2O + H_2$.
Bei diesem Vorgange pflegt die Carbonylgruppe, wie dies auch bei der Formylgruppe der Aldehyde der Fall ist (s. voriges Beispiel), in die Py 3-Stellung zum Stickstoff zu treten¹⁹⁾.

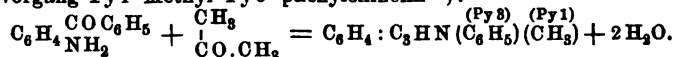
3) Durch Condensation von o-Amidobenzaldehyd mit aromatischen Aldehyden oder Ketonen. Aus Acetophenon entsteht hierbei ein Py 1-Derivat⁸⁾:



bei der Einwirkung von Phenylacetaldehyd³⁾ $C_6H_5CH_2COH$ dagegen ein Py 2-Phenylchinolin:



4) Aus o-Amidobenzophenon und Aceton entsteht durch einen ähnlichen Condensationsvorgang Py 1-Methyl-Py 3-phenylchinolin¹⁶⁾:



5) Aus o-Amidoacetophenon und p-Amidoacetophenon entsteht p-Amido-Py 1-phenyl-Py 3-methylchinolin (Flavanilin)^{12a)}.

6) Aus verschiedenen auf unten näher angegebene Weise erhältlichen Oxyderivaten⁴⁾ b) und Carbonsäuren der Phenylchinoline durch Reduction oder Abspaltung von Kohlensäure.

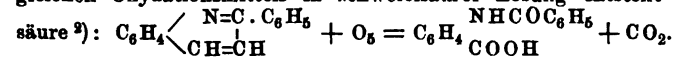
1. Py 1-Phenylchinolin.

(a)-Phenylchinolin bildet sich durch Erhitzen eines Gemenges von Anilin, Zimmtaldehyd und Nitrobenzol bei Gegenwart concentrirter Schwefelsäure auf 170° bis 180°¹⁾ oder concentrirter Salzsäure²⁾, und wurde von Grimaux für ein Py 3-Derivat gehalten (Ausbeute ca. 10 Proc. des angewendeten Anilins); aus o-Amidobenzaldehyd, Acetophenon und wenig Natronlauge³⁾; durch Destillation von m-Oxy-Py 1-Phenylchinolin⁴⁾ oder Py 1-Phenyl-Py 3-Oxychinolin⁵⁾ mit der zehnfachen Menge Zinkstaubs.

O. Döbner u. W. v. Miller²⁾ empfehlen zur Darstellung 30 Thle. Zimmtaldehyd und 20 Thle. Anilin mit 20 Thln. roher rauchender Salzsäure am Rückflusskühler im Paraffinbad zwei Stunden auf 180° bis 200° zu erhitzen, und die braune Masse mit verdünnter Salzsäure auszukochen, wobei ein röthlicher, harzartiger Körper ungelöst bleibt. Die nach dem Erkalten filtrirte Flüssigkeit wird mit Natronlauge übersättigt, die das Phenylchinolin, gemengt mit etwas Zimmtanilid, abscheidet, von dem es mittelst Aether getrennt, dann durch Destillation und Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol gereinigt wird.

Nach Friedländer und Göhring³⁾ erwärmt man eine Lösung von o-Amidobenzaldehyd und etwas überschüssiges Acetophenon in verdünntem Alkohol mit einigen Tropfen Natronlauge, säuert mit Salzsäure an, verjagt überschüssiges Acetophenon und Alkohol, fällt dann das Phenylchinolin durch Natronlauge aus, und krystallisirt aus Alkohol um.

Das Py 1-Phenylchinolin krystallisirt aus Weingeist in weissen, feinen, seideglänzenden, zuweilen zolllangen Nadeln, schmilzt bei 84°¹⁾ 3), 83°²⁾, siedet über 300° ohne Zersetzung²⁾ und erstarrt beim Erkalten krystallinisch. Der Körper löst sich sehr leicht in Aether, wenig in kaltem, aber in 3 bis 4 Thln. siedendem Alkohol, auch in Säuren; in Wasser ist er fast unlöslich, mit Wasserdämpfen nur schwer flüchtig. Salpetrige Säure verändert die tertiäre Base nicht. Durch Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung wird das Py 1-Phenylchinolin nur sehr schwierig angegriffen und theilweise zu Oxalsäure oxydirt, durch Einwirkung des gleichen Oxydationsmittels in schwefelsaurer Lösung entsteht Benzoylanthransäure²⁾:



Von den Salzen des Py 1-Phenylchinolins¹⁾ 2) 4) sind das Chlorhydrat, das Sulfat und das Nitrat krystallisirbar, in Wasser leicht löslich und durch viel Wasser zersetzbar. — Das Chlorplatinat $(C_{16}H_{11}N \cdot HCl)_2PtCl_4$ bildet gekrümmte, gelbe, in Wasser, selbst in der Wärme wenig lösliche Nadeln²⁾, concentrisch verwachsene kurze Prismen⁴⁾. — Das sehr beständige und charakteristische Dichromat $C_{16}H_{11}N \cdot H_2Cr_2O_7$ krystallisirt in schwer löslichen, goldgelben Blätt-

chen²⁾ oder rothen Prismen⁴⁾. — Das Pikrat $C_{15}H_{11}N \cdot C_6H_5N_3O_7$ scheidet sich aus der heissen alkoholischen Lösung in ähnlichen Krystallen aus²⁾.

Das Jodmethylat $C_{15}H_{11}N \cdot CH_3J$, aus der Base und Jodmethyl durch Erhitzen am Rückflusskühler oder im geschlossenen Rohre dargestellt, bildet aus Alkohol derbe, orangefarbene, in Wasser schwer, in Aether unlösliche Krystalle²⁾.

Das Jodäthylat $C_{15}H_{11}N \cdot C_2H_5J$, auf die gewöhnliche Weise bereitet, bildet gelbe, schwer in Wasser und Alkohol, nicht in Aether lösliche, bei 195° schmelzende gelbe Prismen. Durch Schütteln der wässrigen Lösung mit Chlorsilber entsteht das in Wasser und Alkohol sehr leicht, in Aether unlösliche²⁾.

Chloräthylat $C_{15}H_{11}N \cdot C_2H_5Cl \cdot 2H_2O$, welches ein schwer lösliches, zwischen 227° und 234° schmelzendes Platindoppelsalz $(C_{15}H_{11}N \cdot C_2H_5Cl)_2PtCl_4$ liefert²⁾.

Das Chloräthylat ist sehr wahrscheinlich identisch mit einem in erheblicher Menge bei der Darstellung des Py1-Phenylchinolins entstehenden Nebenproduct, welches nach Abscheidung des Phenylchinolins mit Natronlauge und Anschütteln desselben mit Aether aus der alkalischen Lösung durch eine gesättigte Kochsalzlösung gefällt, durch Auskochen und wiederholtes Aussalzen gereinigt wird. Die farblosen, nach dem Trocknen aus absolutem Alkohol unter Zusatz von Aether umkrystallisirten, glänzenden, feinen, langen Nadeln zeigen dann obige Zusammensetzung des Chloräthylats und verlieren ihr Wasser beim Trocknen im Vacuum über Schwefelsäure. Concentrirte Alkalien verharzen den Körper, er liefert ein in seinen Eigenschaften und dem Schmelzpunkt mit dem obigen übereinstimmendes Chloroplatinat, mit Silbernitrat unter Abscheidung von Chlorsilber ein in langen Nadeln krystallisirendes, salpetersaures Salz. Das Chlorid wird beim Erwärmen mit Schwefelsäure unter Salzsäureentwicklung in ein nadelförmiges, schwer lösliches, schwefelsaures Salz übergeführt; durch Kaliumdichromat fällt aus der heissen schwefelsauren Lösung ein beständiges, in feinen Nadeln krystallisirendes Chromat²⁾.

Substitutionsderivate des Py1-Phenylchinolins⁴⁾.

m-Nitrophenylchinolin $C_{15}H_{10}N \cdot NO_2$ erhält man durch ca. dreistündiges Erhitzen eines Gemisches von 50 g m-Nitrozimmtaldehyd, 30 g Anilin und 100 g concentrirter Salzsäure im Schwefelsäurebade, bis die Temperatur auf 140° gestiegen ist. Zuerst bildet sich das in hellgelben Nadeln krystallisirende salzsaure Anilid des m-Nitrozimmtaldehyds, das sich in eine dunkelbraune, neben vielem Harz m-Nitrophenylchinolin enthaltende Schmelze verwandelt. Diese wird wiederholt mit grösseren Mengen stark salzsauren Alkohols ausgekocht, die von der zurückbleibenden bröcklichen Harzmasse getrennten alkoholischen Auszüge auf $\frac{1}{2}$ Vol. eingedampft, von einem beim Erkalten sich abscheidendem Harz abgesssen und mit dem gleichen Volum Wasser verdünnt. Durch kräftiges Schütteln beschleunigt man die Abscheidung weiteren Harzes, trennt die Flüssigkeit von diesem, neutralisirt, nachdem dieses Verfahren wenn nöthig nochmals wiederholt wurde, den grössten Theil der Salzsäure mit Ammoniak und versetzt die noch klare Lösung mit essigsaurem Natron, wodurch sich das Nitroproduct neben amorphen Massen abscheidet; es wird abgesaugt, gewaschen und lufttrocken aus heissem Alkohol wiederholt umkrystallisirt. 100 g m-Nitrozimmtaldehyd liefern 20 bis 23 g rohes Product. Die gereinigte Verbindung krystallisirt in weissen Nadeln, schmilzt bei 124°, ist in kaltem Alkohol und Aether sehr schwer, in heissem Alkohol und Benzol leicht löslich. Das m-Nitrophenylchinolin ist eine schwache Base, die sich nur mit starken Säuren zu schon durch Wasser Zersetzung erleidenden Salzen verbindet.

Das salzsaure Salz $C_{15}H_{10}NNO_2 \cdot HCl$ wird aus heisser salzsaurer Lösung in wässrigem Alkohol als Gallerte abgeschieden, die sich erst nach längerem Stehen in warzenförmige, an der Luft Salzsäure abgebende und durch Wasser zersetzliche Krystalle verwandelt. Das Platindoppelsalz $(C_{15}H_{10}N \cdot NO_2 \cdot HCl)_2PtCl_4$ bildet in wässrigem Alkohol schwer lösliche Täfelchen. Das Pikrat, welches sich in ähnlicher Form auf Zusatz alkoholischer Pikrinsäurelösung abscheidet, erleidet beim Waschen mit Alkohol Zersetzung.

m-Amido-Py1-Phenylchinolin $C_{15}H_{10}N \cdot NH_2$ entsteht aus m-Nitrophenylchinolin durch Reduction mit Zinn und Salzsäure in Gegenwart von Alkohol bei Wasserbadwärme zunächst in Form des sehr schwer löslichen Zinnchlorürdoppelsalzes. Aus diesem wird auf bekannte Weise das salzsaure Salz und aus diesem mit Ammoniak die Base als ein beim Stehen krystallinisch erstarrendes Oel erhalten. Zur Reinigung dient das schwer lösliche, gut krystallisirende schwefelsaure Salz. Durch Ammoniak aus diesem wieder abgeschieden und aus heissem wässrigem Alkohol umkrystallisirt, bildet die Base centimeterlange, glänzende, bei 120° schmelzende Nadeln. Sie ist in kaltem Wasser und Ligroin schwer, leicht

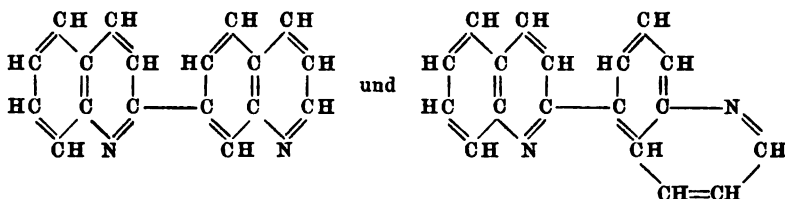
in Aether, Benzol und Methylalkohol löslich, krystallisirt aus heissem Wasser in dünnen Nadelchen und scheint bei hoher Temperatur unzersetzt flüchtig zu sein. Das m-Amidophenylchinolin bildet zwei Reihen von Salzen; die neutralen Salze sind farblos, die basischen intensiv gelb gefärbt, jedoch ohne Färbvermögen. Erstere gehen auf Zusatz von essigsaurem Natron oder durch theilweises Abstumpfen mit Ammoniak in letztere über.

Das neutrale schwefelsaure m-Amidophenylchinolin $C_{15}H_{10}NNH_2 \cdot H_2SO_4 + 2H_2O$ ist schwer löslich in kalter, leicht löslich in heisser verdünnter Schwefelsäure und krystallisirt in dicken, farblosen, in Alkohol unlöslichen, scharf nach Pfeffer schmeckenden Prismen. Wasser löst dieselben mit gelber Farbe unter theilweiser Zersetzung in basisches Salz. — Die Verbindung verliert bei 100° ihr Krystallwasser, nimmt hierbei eine hochrothe Farbe an, die bei Wiederaufnahme des Wassers verschwindet.

Das neutrale salzsaure Salz krystallisirt in farblosen, asbestähnlichen, fadenförmigen, in Wasser leicht, in Salzsäure schwer löslichen Nadeln.

Das Platindoppelsalz $C_{15}H_{10}NNH_2 \cdot 2HCl \cdot PtCl_4$ wird aus heisser Lösung als harziger Niederschlag gefällt, der sich bei weiterem Erhitzen in ein dunkelgelbes, krystallinisches Pulver verwandelt. Beim Fällen einer kalten salzsauren Lösung der Base scheidet sich dagegen in langen feinen Nadeln ein beim Erhitzen der Lösung in das erstere Salz übergehendes Doppelsalz ab, dessen Zusammensetzung annähernd auf die Formel $(C_{15}H_{10}N \cdot NH_2HCl)_2PtCl_4$ stimmt (berechnet 22,89 Proc. Pt, gefunden 23,96 und 23,93 Proc.).

Das m-Amido-Py1-Phenylchinolin liefert, der Skraup'schen Reaction unterworfen, zwei isomere Dichinolyline $C_{18}H_{12}N_2$ — beide α (Py1)-m(B)-Dichinolyline — von welchen das eine bei 159° schmelzende, wenig gefärbte Derivat aus heissem Alkohol kleine monokline Täfelchen von lebhaftem Fettglanze, das andere bei 115° schmelzende honiggelbe, trikline Krystalle von lebhaftem diamantähnlichen Glanze bildet. Welche von den beiden Formeln



jedem dieser Derivate zukommt, ist noch unentschieden.

m-Hydroxy-Py1-Phenylchinolin lässt sich durch Einwirkung von Natriumnitrit auf eine verdünnte und auf 0° abgekühlte Lösung von m-Amidophenylchinolin in verdünnter Schwefelsäure gewinnen. Die durch Natriumcarbonat als harzige, bald krystallinisch erstarrende Masse abgeschiedene Verbindung bildet, nach wiederholtem Umkrystallisiren aus heissem verdünnten Alkohol, lange, bei 156° schmelzende, leicht in Alkohol und Aether lösliche Nadeln. Von Säuren und fixen Alkalien wird die Verbindung mit gelber Farbe gelöst; das schwefelsaure und salzsaure Salz krystallisiren in gelben Nadelchen und sind bei Gegenwart von freier Säure sehr schwer löslich. Das Platindoppelsalz bildet aus heisser salzsaurer Lösung schiefe Täfelchen.

Das in Natronlauge in der Kälte sehr schwer lösliche Natriumsalz krystallisirt aus heisser Lauge in glänzenden gelben Blättchen.

Das m-Hydroxyphenylchinolin geht bei der Destillation mit der zehnfachen Menge Zinkstaubs in das bei 83° schmelzende Py1-Phenylchinolin über (s. oben).

Additionsproducte des Py1-Phenylchinolins^{2) 4)}.

Das Py1-Phenylchinolin nimmt bei der Reduction mit Zinn und Salzsäure 4 At. Wasserstoff auf und geht in das

Tetrahydro-Py1-Phenylchinolin $C_{15}H_{15}N$, eine secundäre Base, über, die durch Natronlauge abgeschieden, mit Aether aufgenommen und durch Destillation der mit Aetzkali getrockneten Lösung gewonnen wird. Die Verbindung siedet constant zwischen 341° und 344° , und ist ein farbloses, zähflüssiges, leicht in Aether und heissem Alkohol, nicht in Wasser lösliches Oel. Das selbst in heissem Wasser sehr schwer lösliche Chlorhydrat $C_{15}H_{15}N \cdot HCl$ krystallisirt aus heissem Alkohol in feinen Nadeln; die salzsaure Lösung giebt mit Platinchlorid einen gelben, sich sehr bald zersetzenden Niederschlag des Platinsalzes.

Löst man die Hydrobase in Salzsäure, so scheidet sich das salzsaure Salz krystallinisch ab, und auf Zusatz der in Wasser gelösten berechneten Menge von Natriumnitrit fällt als Oel eine Nitrosoverbindung $C_{15}H_{14}N(NO)$ aus, die nach dem Aufnehmen mit Aether aus diesem als zähflüssiges, gelbes, selbst in der Kälte nicht erstarrendes Oel gewonnen wird. Dasselbe zeigt die Liebermann'sche Reaction ³⁾.

m-Nitrophenylhydrochinolin $C_{15}H_{14}NNO_2$ scheidet sich nach monatlichem Stehen aus einer alkoholischen Lösung der bei der Reinigung des m-Nitrophenylchinolins abfallenden, schwer löslichen braunen Schmier ab. Es bildet sich in Folge der reducirenden Wirkung des bei der Bildung des m-Nitrophenylchinolins freiwerdenden Wasserstoffs, der statt die Nitrogruppe zu reduciren, den Pyridinkern hydrirt. Nach öfterem Umkrystallisiren aus heissem Alkohol erhält man bei 100° bis 101° schmelzende hellgelbe Täfelchen. Das salzsaure Salz der Base krystallisirt aus heissem verdünnten Alkohol in seidenglänzenden Nadeln. Beim Versetzen der salzsauren alkoholischen Lösung mit Natriumnitrit fällt eine beim Stehen krystallinisch erstarrende Verbindung in Oeltröpfchen nieder. Aus heissem verdünnten Alkohol krystallisirt sie in farblosen, bei 71° schmelzenden, die Liebermann'sche Nitrosoreaction in ausgezeichneter Weise zeigenden farblosen Nadelchen ⁴⁾.

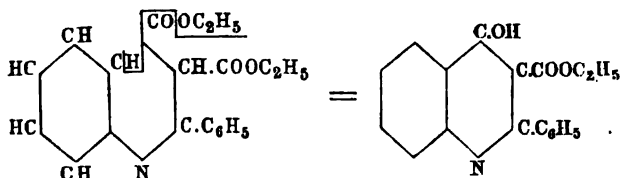
m-Amido-Py1-phenylhydrochinolin $C_{15}H_{14}N.NH_2$ wird aus dem reinen salzsauren Salz der Base (s. unten) durch Zerlegen mit kohlensaurem Natron und Ausschütteln mit Aether als fadenziehender, beim Stehen über Schwefelsäure nicht krystallisirender Syrup erhalten; ist nicht unzersetzt flüchtig, wird bei 100° dünnflüssig und entwickelt einen unangenehmen Geruch; es reducirt ammoniakalische Silberlösung, nicht aber Fehling'sche Lösung.

Das salzsaure Salz der Base $C_{15}H_{14}N.NH_2.2HCl$ erhält man durch zweibis dreistündiges Kochen des m-Nitrophenylhydrochinolins (s. oben) oder auch des m-Amidophenylchinolins mit Zinn und concentrirter Salzsäure unter Zusatz von Alkohol am aufsteigenden Kühler, Verdünnen mit Wasser, Einleiten von Schwefelwasserstoff und Eindampfen des Filtrats bis zur Krystallhaut in röthlich gefärbten, monoklinen Täfelchen, die schwer in kalter, leicht in heisser Salzsäure, sehr leicht in Wasser löslich sind. Beim Versetzen einer abgekühlten, wässrigen Lösung des salzsauren Salzes mit einer äquivalenten Menge Natriumnitrit färbt sich die Flüssigkeit gelb und Natriumcarbonat fällt einen rothgelben, sich in starken Säuren mit fuchsinrother Farbe lösenden, die Liebermann'sche Reaction zeigenden Nitrosokörper.

Platinchlorid fällt aus der wässrigen Lösung des Chlorhydrats einen rothen, amorphen Niederschlag, Kaliumdichromat zersetzt die Verbindung sofort unter Abscheidung brauner amorpher Massen. Durch essigsaures Natron wird keine Gelbfärbung hervorgerufen, da das basische Salz farblos ist.

Das Nitrat ist in überschüssiger Säure schwer löslich und reducirt Silbernitrat.

In naher Beziehung zu dem Py1-Phenylchinolin steht der von Just ^{5) 7)} durch Erhitzen des Anilbenzenylmalonsäureesters (aus Benzanilidimidchlorid $C_6H_5CClNC_6H_5$ und Natriummalonsäureäther) auf 150° erhaltene Aethylester des Py1-Phenyl-Py2-carboxyl-Py3-oxychinolins $C_{16}H_{11}NO_3.H_2O$, dessen Bildung durch nebenstehendes Schema veranschaulicht wird:



Dieser Aethylester ist ein in Aether und Wasser unlöslicher, in heissem Alkohol etwas löslicher, bei 262° schmelzender Körper, dessen salzsaures Salz gut krystallisirt und ein in gelben Nadeln ausfallendes Platindoppelsalz liefert. Durch Verweilen mit starker Salzsäure oder Kalilauge entsteht die freie Säure, die durch Umkrystallisiren aus Essigsäure gereinigt wird. Sie schmilzt bei 232° und entwickelt bei höherer Temperatur Kohlensäure, löst sich schwer in heissem Wasser und siedendem Alkohol, leicht in Essigsäure. Sie zersetzt Carbonate unter Bildung charakteristischer Salze.

Das Calciumsalz $(C_{16}H_{10}NO_3)_2Ca$ bildet zarte, schneeweiße, in kaltem Wasser ziemlich schwer lösliche, krystallwasserhaltige Nadeln. Das Barium-

und Strontiumsalz sind dem Calciumsalz sehr ähnlich. Das Silbersalz $C_{16}H_{10}NO_3Ag$ ist ein dicker, weisser, gegen Licht und Hitze ziemlich beständiger Niederschlag, in Wasser schwer löslich. Es zerfällt beim Erhitzen im Wasserstoffstrome glatt in Kohlensäure, Silber und

Py1-Phenyl-Py3-oxychinolin $C_{15}H_{11}NO = (Py1)(Py3)C_9H_5N(OH)$, das sich auch direct durch Erhitzen des Esters mit Salzsäure auf 150^0 , oder bei der trocknen Destillation der Carbonsäure erhalten lässt. Im ersteren Falle entsteht zunächst das salzsaure Salz $C_{15}H_{11}NO \cdot HCl + \frac{1}{2}H_2O$ in papierartig verfilzten Nadeln vom Schmelzpunkt 234^0 , aus dem durch Natriumcarbonat die freie Base rein erhalten wird. Farblose Blättchen vom Schmelzpunkt 253^0 , unlöslich in Aether sehr schwer löslich in Wasser, leicht in heissem Alkohol. Es zeigt gleichzeitig den Charakter einer Base und Säure; aus einer Lösung in verdünnter Natronlauge scheidet Kohlensäure die Verbindung aus. Platinchlorid fällt aus der salzsauren Lösung der Base ein schön krystallisirendes Platindoppelsalz. Durch Destillation mit Zinkstaub liefert das Py1-Phenyl-Py3-Oxychinolin das oben beschriebene Py1-Phenylchinolin.

Py1-Phenyl-Py2-methylchinolin.

α -Phenyl- β -methylchinolin $C_{16}H_{13}N = (Py1)(Py2)C_9H_5N(CH_3)(CH_3)$, isomer mit Flavolin (s. S. 239) und Py3-Phenylchinaldin, bildet sich nach v. Miller und Kinkelin⁶⁾, wenn 40 g roher α -Methylzimmtaldehyd mit einem Gemisch vor 25 g Anilin und 25 g concentrirter Salzsäure in einem offenen Kolben vier Stunden auf 200^0 im Schwefelsäurebad erhitzt werden. Man löst die dunkelbraune Masse in wenig salzsaurem Alkohol, verdünnt die Flüssigkeit mit Wasser und fällt aus der von ausgeschiedenem Harz abgessenen Lösung die Basen mit Aetznatron aus, nimmt mit Aether auf und fractionirt den nach dem Abdestilliren des letzteren hinterbleibenden Rückstand^{*)}. Der von 250^0 an übergehende dickflüssige Antheil wird in verdünnter Schwefelsäure gelöst, die Lösung mit Natriumnitrit versetzt, aufgeköcht und vom Harz abfiltrirt. Durch Ausfällen mit Alkali, Ausziehen mit Aether, Ueberführen der Base in das schwer lösliche Pikrat, einmal wiederholte Abscheidung und Destillation erhält man ein dickes, bei mehrtägigen Stehen krystallinisch erstarrendes Oel, und nach Abpressen und Umkrystallisiren aus wenig Petroläther concentrisch verwachsene, farblose, beim Erhitzen stechend riechende Prismen des rhombischen Systems (Hauschofer), welche bei 52^0 bis 53^0 schmelzen und erst über 300^0 destilliren. Es ist unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Petroleumäther und giebt mit Salz- und Schwefelsäure leicht lösliche Salze.

Das Platindoppelsalz $(C_{16}H_{13}NHCl)_2PtCl_4$ fällt als krystallinischer Niederschlag, der nach dem Auflösen in der stark sauren Mutterlauge beim Erkalten rothgelbe Blättchen bildet. Pikrinsaures Salz $C_{16}H_{13}N \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$. Grossgelbe Blätter vom Schmelzpunkt 202^0 , sehr schwer löslich in heissem Alkohol. — Das Chromat krystallisirt aus sehr verdünnter Lösung in rothen Prismen⁶⁾.

m-Nitro-Py1-Phenyl-Py2-methylchinolin $C_{16}H_{12}NNO_2$ entsteht in analoger Weise bei vier- bis fünfständigem Erhitzen von 40 g Anilin, 50 g concentrirter Salzsäure und 50 g m-Nitromethylzimmtaldehyd (aus m-Nitrobenzaldehyd Propionaldehyd und Natronlauge erhalten) auf 170^0 bis 180^0 , und Behandeln der Schmelze wie oben angegeben.

Das nach mehrtägigem Stehen zum Theil auskrystallisirende m-Nitro-Py1-phenyl-Py2-methylchinolin lässt sich von anhängendem Syrup durch Anrühren mit Aether befreien und durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol reinigen durch Verjagen des Aethers, Ansäuern des Rückstandes mit Schwefelsäure, Verdünnen mit Wasser, Beseitigen des ausfallenden Harzes und Versetzen mit Natriumacetat erhält man aus dem abgesogenen Syrup noch weiteres, mit Harz verunreinigtes m-Nitrophenylmethylchinolin. Zur weiteren Reinigung wird die Base in Benzol aufgenommen, mit Petroleumäther versetzt und die schwach gelb gefärbte Lösung von den gefällten Verunreinigungen abgessogen, das Lösungsmittel abdestillirt und die Base nochmals aus heissem Alkohol umkrystallisirt.

Kleine Blättchen vom Schmelzpunkt 145^0 , leicht löslich in heissem Alkohol und Benzol, schwer löslich in Aether und Petroleumäther⁶⁾.

^{*)} Beim Ausschütteln der Rohbase mit Aether hinterbleibt in der wässerigen alkalischen Lösung ein durch Aussalzen daraus gewinnbares Nebenproduct von bis jetzt unauferklärter Constitution, dessen Platinsalz auf die Formel $(C_{19}H_{17}NHCl)_2PtCl_4$ stimmend Zahlen lieferte.

Das salzsaure Salz bildet concentrisch verwachsene, kurze Prismen, leicht löslich in heissem Alkohol; zersetzt sich mit Wasser.

Das Platindoppelsalz $(C_{16}H_{12}N.N.O_2.HCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$ bildet lange Nadeln, welche bei 120° wasserfrei werden.

m-Amido-Py1-Phenyl-Py2-methylchinolin $C_{16}H_{12}NNH_2$ entsteht bei der Reduction des obigen Nitroderivats mit Zinn und Salzsäure. Aus der verdünnten, entzintten und dann eingeeengten Lösung krystallisirt beim Erkalten in schön gefärbten glänzenden Prismen das salzsaure Salz dieser Base, das durch Umkrystallisiren aus heisser verdünnter Salzsäure gereinigt wird. Durch Ammoniak fällt aus der wässrigen Lösung die freie Base harzig aus; man nimmt mit Aether auf, der nach dem Verdampfen die Verbindung als dicken, beim Zusammenbringen mit einem Krystallfragment des Phenylmethylchinolins krystallinisch erstarrenden Syrup hinterlässt. Das Amidophenylmethylchinolin krystallisirt schwierig aus wässrigem Alkohol in Prismen vom Schmelzpunkt 115° ; in Alkohol und Benzol ist es sehr leicht, in Aether ziemlich leicht löslich. Es ist eine zweisäurige Base, deren neutrale Salze farblos, während die basischen gelb gefärbt sind.

Das neutrale salzsaure Salz $C_{16}H_{12}NNH_2 \cdot 2HCl + 2H_2O$ (bei 100° wasserfrei) bildet gelbliche, glänzende, in Wasser leicht mit gelber Farbe, in kalter verdünnter Salzsäure schwer lösliche Prismen.

Das Platindoppelsalz $(C_{16}H_{12}NNH_2 \cdot 2HCl)PtCl_4 + 2H_2O$ fällt aus kalten Lösungen wasserhaltig als amorpher, nach mehreren Stunden in rautenförmige, orange Täfelchen übergelender Niederschlag, aus einer heissen Lösung als amorpher Niederschlag, der sich in concentrisch verwachsene, hellgelbe Blättchen des wasserfreien Salzes umwandelt⁶⁾.

m-Amido-Py1-Phenyl-Py2-Methylchinolin ist dem Flavanilin isomer, aber kein Farbstoff wie dieses. Im Gegensatz zum Flavanilin lässt es sich durch zweistündiges Erwärmen auf dem Wasserbade mit Zinn und Salzsäure leicht zu einer Hydrobase, dem

m-Amido-Py1-Phenyl-Py2-methylhydrochinolin $C_{16}H_{16}NNH_2$ reduciren. Nach dem Entzinnen der Lösung etc. hinterbleibt ein nicht krystallisirender Syrup des salzsauren Salzes, aus dem durch Ammoniak die in Aether lösliche Hydrobase gefällt wird. Sie stellt nach dem Abdampfen des Lösungsmittels eine dicke, ammoniakalische Silberlösung reducirende, mit Platinchlorid und Chromsäure dunkelfarbige Niederschläge erzeugende Masse dar. Auch das schwefelsaure und pikrinsaure Salz und das Jodmethylat krystallisiren nicht.

Mit Essigsäureanhydrid erhitzt, liefert die Base ein nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus heissem Alkohol in dünnen, farblosen Prismen krystallisirendes, bei 178° schmelzendes und in Säuren unlösliches Diacetat $C_{16}H_{16}N_2(COCH_3)_2$ ⁶⁾.

Py1-phenyl-Py3-methylchinolin.

Das p-Amidoderivat desselben, Paramidophenyllepidin $C_{16}H_{11}N_2$, wurde von Rudolph zuerst durch Erhitzen von Acetanilid mit Chlorzink auf 250° bis 270° erhalten, und von O. Fischer in Gemeinschaft mit Rudolph, Besthorn und Täuber^{8) 9) 12)} ausführlicher untersucht. Majert¹¹⁾ hat dasselbe aus dem Acetylderivat des Aethenylidiphenylamidins (s. Bd. I, S. 607) ebenfalls durch Erhitzen mit Chlorzink auf hohe Temperatur dargestellt. Nach E. Nölting und E. Weingärtner¹⁴⁾ liefert chlorwasserstoffsäures Acetanilid $[C_6H_5NH(COCH_3)]_2HCl$ beim halbstündigen Erhitzen auf 250° im zugeschmolzenen Rohr neben Essigsäure salzsaures Aethenylidiphenylamidin, bei sechstündigem Erhitzen auf 280° neben anderen Producten Flavanilin.

Zur Gewinnung des einfach-salzsauren Salzes, das den gelben Farbstoff Flavanilin bildet, erhitzt man entweder 2 Thle. Acetanilid, oder gleiche Moleküle Anilin und Eisessig mit 1 Thl. Chlorzink einige Stunden auf 250° , oder man kann auch salzsaures Anilin und essigsaures Zink anwenden. Auch Acetylchlorid oder Essigsäureanhydrid liefern bei Gegenwart von Chlorzink, mit Anilin auf nur 100° bis 130° erhitzt, ebenfalls schon geringe Mengen des Farbstoffs. In allen Fällen beträgt die Ausbeute höchstens nur 15 bis 20 Proc. der Theorie. Statt Anilin und Acetanilid können auch die Amidobenzoësäuren und Eisessig oder deren Acetylderivate, oder essigsaures Zinkoxyd und salzsaure Amidobenzoësäuren angewendet werden.

Nach dem W. Majert¹¹⁾ patentirten Verfahren lässt man zu 20 Thln. Aethenylidiphenylamidin unter guter Kühlung 7,15 Thle. Chloracetyl fliessen, wodurch sich Aethenylacetylidiphenylamidin bildet. Nach Zusatz von 40 Thln. Chlorzink wird acht Stunden lang auf 260° bis 270° erhitzt.

Die nach dieser oder den obigen Methoden erhaltene Rohschmelze wird mit salzsäurehaltigem Wasser ausgekocht, die erkaltete Lösung abfiltrirt, der Farb-

stoff ausgesalzen und durch Umkrystallisiren aus angesäuertem Wasser gereinigt. Durch Zusatz von Ammoniak oder wässrigen Alkalien wird die Base selbst zuerst als milchiger, bald in lange, farblose Nadeln übergehender Niederschlag abgeschieden. Krystallisirt aus Benzol in zolllangen, weissen Prismen vom Schmelzpunkt 97°; löst sich in Wasser sehr schwer, leicht in Alkohol. Auch aus Holzgeist kann die Verbindung umkrystallisirt werden.

Die Base ist in kleinen Mengen bei hoher Temperatur unzersetzt flüchtig und färbt sich durch Anziehung von Kohlensäure an der Luft rasch gelb. Saure Reductionsmittel, wie Zink oder Zinn mit Essig- oder Mineralsäuren, lassen das Flavanilin unverändert, dagegen wird es mit Natrium und Alkohol zu einer Base reducirt, deren Salze ungefärbt sind ²⁷⁾. Dasselbe ist eine starke zweisäurige Base, deren einfach-saure Salze prächtig gelbroth gefärbt und in Wasser mit rein gelber Farbe löslich, während die zweifach-sauren Salze mit Mineralsäuren farblos sind.

Das zweifach-salzsäure Flavanilin $C_{16}H_{14}N_2 \cdot 2HCl$ scheidet sich beim Eingiessen in concentrirte Salzsäure in farblosen Nadeln oder warzenförmigen Aggregaten ab; in concentrirter Salzsäure schwer löslich, sehr leicht dagegen in Wasser unter Bildung des gelben Salzes. Auch bei längerem Erhitzen auf 100° giebt das Salz etwas Säure ab ^{12a)}. — Das Platindoppelsalz $C_{16}H_{14}N_2 \cdot 2HCl \cdot PtCl_4$ ist ein schwer löslicher, schwach gelb gefärbter krystallinischer Niederschlag.

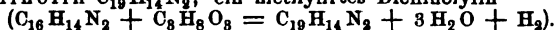
Das einfach-salzsäure Salz, Flavanilin, $C_{16}H_{14}N_2 \cdot HCl \cdot 1\frac{1}{2}H_2O$ (bei 100° wasserfrei) scheidet sich in prächtigen, dunkel gelbrothen, zolllangen Säulen oder Prismen mit blauem Oberflächenschimmer ab. Kleinere Krystalle haben Aehnlichkeit mit Chromsäure. Es ist leicht löslich in Wasser, und aus dieser Lösung durch Chlornatrium ausfällbar. Die Lösung färbt Seide und Wolle gelb mit schön moosgrüner Fluorescenz ^{12a)}.

Die Acetylverbindung, Acetylflavanilid, $C_{18}H_{16}N_2O$ ^{12a)} bildet sich beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbade. Sie krystallisirt aus verdünntem Alkohol in glänzenden kurzen Prismen.

Monäthylflavanilin ⁸⁾ ^{12a)} resp. das jodwasserstoffsäure Salz $C_{16}H_{13}N_2(C_2H_5)HJ$ bildet sich beim Erhitzen von Flavanilin mit 1 Mol. Jodäthyl in alkoholischer Lösung auf 100° bis 110°; krystallisirt aus sehr verdünnter Jodwasserstoffsäure in langen, rubinrothen Nadeln. Aus der wässrigen Lösung fällt Ammoniak Aethylflavanilin $C_{16}H_{13}N_2(C_2H_5)$ als weisse harzige Masse. Die Salze des Aethylflavanilins färben Seide orange und besitzen einen rötheren Ton als die Salze des Flavanilins. Ein gelb färbendes Phenylflavanilin wurde durch Erhitzen von Flavanilin mit überschüssigem Anilin und etwas Benzoesäure auf 170° erhalten.

Durch Anwendung der Skraup'schen Reaction auf das Flavanilin bildet sich nach O. Fischer ^{12a)}

Flavochinolin $C_{19}H_{14}N_2$, ein methylieres Dichinolylin



Zur Darstellung dieser Base werden 10 g Flavanilin, 5 g Nitrobenzol und 30 g Glycerin nach und nach mit 30 g concentrirter Schwefelsäure vermischt, dann am Rückflusskühler bis zum Eintritt der heftigen Reaction erhitzt und dann noch ca. 3 Stunden gelinde gekocht. Aus der mit Wasser verdünnten Reactionsmasse wird überschüssiges Nitrobenzol im Dampfstrom entfernt, und durch Natronlauge eine dicke schmierige Masse ausgefällt, die in Salzsäure völlig löslich ist.

Zur Reinigung wird die mit Natronlauge übergossene Base im Oel-, besser im Metallbade auf 300° erhitzt und Wasserdampf eingeleitet. Das Uebergehende ist eine gelb gefärbte, ölige, schon im Kühler erstarrende Masse, die, aus heissem Alkohol wiederholt umkrystallisirt, glänzende, fast farblose, bei 138° schmelzende, anscheinend rhombische Krystalle liefert. — Die Salze des Flavochinolins mit Mineralsäuren, besonders mit Salzsäure, zeigen in stark verdünnter Lösung prächtige blaue Fluorescenz. Erhitzt man die Base unter Druck auf 100° mit Jodmethyl und Holzgeist, so erhält man das Jodmethylat des Flavochinolins $C_{19}H_{14}N_2CH_3J$, welches sowohl aus Wasser, wie aus verdünntem Alkohol und Holzgeist in gelblichen feinen Nadelchen krystallisirt ²⁷⁾.

Die wässrige Lösung des Flavanilins giebt mit Natriumnitrit einen gelbrothen, krystallinischen, beim Erhitzen verpuffenden Niederschlag einer Diazamidoverbindung; die mit überschüssiger Salzsäure (etwas mehr als 2 Mol.) versetzte Lösung der Base mit Natriumnitrit einen Diazokörper, der beim Aufkochen unter Gasentwicklung in ein Hydroxyderivat Flavenol übergeht. Dieses wird entweder mit Ammoniak direct gefällt, oder durch Versetzen mit Salzsäure als salzsaures Flavenol in stark gefärbten, büschelförmigen Krystallaggregaten abgeschieden, die durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser und Anwendung von Thierkohle gereinigt werden (Ausbeute 80 Proc. der theoretischen).

Das Flavenol⁶⁾ 12a) $C_{16}H_{13}N(OH)$ krystallisirt aus Alkohol in farblosen, schön irisirenden Blättchen, welche bei 238° schmelzen und theilweise unzersetzt sublimiren. Löst sich in Holzgeist, Alkohol, Aether, Benzol ziemlich schwer.

Das Flavenol zeigt die Eigenschaften eines Phenols und einer Base, und löst sich dementsprechend sowohl in Mineralsäuren als auch in Alkalien und Ammoniak, nicht aber in kohlensauren Alkalien auf.

Das salzsaure Salz $C_{16}H_{13}N(OH).HCl + xH_2O$ bildet wasserhaltige, leicht verwitternde und zu einem gelben Pulver zerfallende lange Nadeln. Das Platinchloriddoppelsalz bildet gelb gefärbte, sehr schwer lösliche Nadelchen, das schwefelsaure Salz $[C_{16}H_{13}N(OH)]_2H_2SO_4 + xH_2O$ farblose Nadeln, welche sich beim Liegen an der Luft gelb färben.

Die Alkalisalze scheiden sich in gelben, sehr leicht in Wasser löslichen Tafeln ab, deren Lösungen nur schwaches Färbvermögen besitzen. Das Ammoniumsalz ist höchst unbeständig und wird schon durch Wasser oder verdünnten Alkohol in Flavenol und Ammoniak zerlegt.

Acetylflavenol $C_{16}H_{12}NO(CH_3CO)^9) 12a)$, durch einstündiges Kochen von Flavenol mit überschüssigem Essigsäureanhydrid erhalten, krystallisirt aus Alkohol in langen, prächtigen Prismen oder schmalen Blättchen vom Schmelzpunkt 128° bis 129°.

Flavenol liefert durch Oxydation mit Kaliumpermanganat^{9) 12) 12a)} in alkalischer Lösung, je nachdem man 6, 9 oder 11 Mol. des Oxydationsmittels auf 1 Mol. Flavenol anwendet, eine bei 182° schmelzende Lepidincarbonsäure, eine bei 232° schmelzende und sich bei 236° zersetzende Picolintricarbonsäure, welche nach O. Fischer vermuthlich identisch ist mit der von Michael aus Collidinmonocarbonensäure erhaltenen Picolintricarbonsäure, und endlich eine Pyridintetracarbonensäure vom Schmelzpunkt 227°, bezw. von 187° bis 188°, wenn nur auf dem Wasserbade getrocknet wurde.

Bei der Destillation von Flavenol mit dem zehnfachen Gewicht Zinkstaubs erhält man bei dunkler Rothgluth

Flavolin^{6) 12a)}, Py1-Phenyl-P3-Methylchinolin $C_{16}H_{13}N$ als dickes Oel, das durch Natronlauge von Flavenol befreit und durch Destillation gereinigt wird. Das über 360° übergehende hellgelbe Oel erstarrt in einer Kältemischung zu schönen, farblosen, quadratischen Krystalltafeln, und krystallisirt aus Ligroin in dicken, weissen, glänzenden, schwach riechenden Krystallen vom Schmelzpunkt 64° bis 65°. Es siedet zwischen 373° bis 375°; die Base ist gegen Oxydationsmittel in saurer Lösung sehr beständig. Kaliumpermanganat oxydirt sie sehr rasch¹³⁾. Durch Reduction mit absolutem Alkohol und Natrium liefert Flavolin eine flüssige (?) Base, deren salzsaures Salz sehr leicht löslich ist, in farblosen, warzenförmigen Krystallen erhalten wird und ein krystallisirbares Nitrosamin liefert²⁷⁾.

Das salzsaure Salz $C_{16}H_{13}N.HCl + 2H_2O$ krystallisirt in langen, farblosen, leicht in Wasser, viel schwerer in Salzsäure löslichen, weichen Nadeln, welche beim Trocknen im Vacuum über Kalk ein wenig verwittern, und bei 100° fast alles Wasser verlieren.

Platinsalz $2(C_{16}H_{13}NHCl) + PtCl_4^6) 12a)$ krystallisirt in röthlichgelben, sehr schwer löslichen Nadeln.

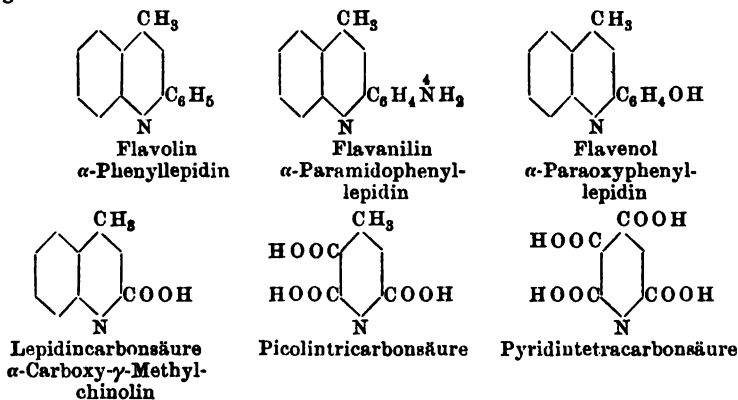
Das Flavolin bildet einige sehr schwer lösliche Salze^{9) 12)}. — Das Pikrat scheidet sich aus heissen alkoholischen Lösungen in schönen, gelben, selbst in siedendem Alkohol nur wenig löslichen Blättchen ab. — Das Chromat bildet einen gelbrothen, aus Büscheln bestehenden, ebenfalls sehr schwer löslichen Niederschlag.

Mit Jodmethyl verbindet es sich zu Flavolinjodmethyl $C_{16}H_{13}N.CH_3J^{13)}$. Dunkelgelbe, glänzende, schiefe abgeschnittene, vierseitige Prismen von rhombischem Querschnitt, welche bei 185° unter starker Gasentwicklung und Rothfärbung schmelzen; in Alkohol und heissem Wasser ziemlich leicht, in kaltem schwer löslich sind. Alkalien fällen aus der Lösung eine leicht veränderliche Ammoniumbase $C_{16}H_{13}N.CH_3OH^{13)}$ als braunrothen, beim Reiben zusammenbackenden Niederschlag, der von heissem Alkohol mit dunkelgrüner, von Aether, heissem Ligroin und Benzol theilweise mit purpurrother Farbe aufgelöst wird. Ueberschichtet man die wässrige Lösung des Jodids mit Aether und übersättigt mit Alkali, so geht die Base fast unverändert in den Aether, der sich nur schwach gelb färbt; beim Verdunsten der ätherischen Lösung hinterbleibt eine halbweiche, schmutzig gelbliche Masse, die bei Erwärmen mit Alkohol resp. Ligroin wieder die oben erwähnten grünen, bezw. rothen Lösungen liefert. Die Ammoniumbase rein zu erhalten, gelang nicht. Ihre salzsaure Lösung giebt aber ein Platinchloriddoppelsalz $(C_{16}H_{13}N.CH_3Cl)_2PtCl_4$ in gelblichen, derben, ziemlich schwer löslichen Kryställchen, zuweilen auch längeren Nadeln, welches sich völlig

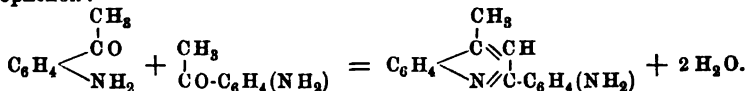
identisch mit dem aus Flavolinjodmethyl mittelst Chlorsilber und Platinchlorid bereiteten erwies.

Mit Salpetersäure auf 50° bis 60° erwärmt, bildet das Flavolin mehrere Nitroderivate^{8) 9) 12a)}, von denen das noch schwach basische Mononitroflavolin durch Salzsäure in Lösung gebracht wird. Das salzsaure Salz desselben krystallisiert in farblosen Nadeln. Durch Alkalien wird daraus das röthlichgelbe Mononitroflavolin gefällt, durch Reduction mit Zink und Eisessig geht es in Flavanilin über. Nach früheren Angaben erhielten Fischer und Rudolph ein in kleinen gelben Nadeln krystallisirendes Nitroderivat von intensivem Moschusgeruch, das anscheinend auch zu Flavanilin reducirt werden konnte.

Die Constitution und gegenseitige Beziehung der oben beschriebenen Flavanilinderivate und ihrer Oxydationsproducte lassen sich nach O. Fischer durch folgende Formeln ausdrücken:



Die Bildung des Flavanilins aus Acetanilid erklärt sich nach O. Fischer durch eine Condensation von gleichzeitig entstehendem Ortho- und Paraamidacetophenon:



Thatsächlich wird beim Erhitzen der beiden Amidacetophenone mit Chlorzink eine reichliche Ausbeute an Flavanilin erhalten, und ebenso entsteht bei der Condensation von Orthoamidacetophenon mit Acetophenon bei Gegenwart von Natronlauge Flavolin^{27) 12a)}.

Nach Besthorn und Fischer⁹⁾ liefert das Anilid der Propionsäure ebenfalls einen gelben Farbstoff, Formanilid aber keinen solchen, sondern schön krystallisirte farblose Derivate. Bei der Einwirkung von Chlorzink auf Acetdiphenylamin entsteht ebenfalls eine Base, die von Rudolph zuerst dargestellt, dann von O. Fischer und Besthorn^{8) 9)} ausführlicher untersucht und gleichzeitig von Bernthsen²⁵⁾, sowie von Fischer²⁴⁾ als Methylacridin erkannt wurde.

Py 2-Phenylchinolin.

β -Phenylchinolin entsteht aus Phenylacetaldehyd und o-Amidobenzaldehyd in verdünnter alkoholischer Lösung auf Zusatz von wenig Natronlauge. Durch Umkrystallisiren des ziemlich schwer löslichen salzsauren Salzes aus verdünnter Salzsäure lässt es sich von Nebenproducten reinigen und durch Natronlauge abscheiden. Farbloses, bei niedriger Temperatur erstarrendes Oel; löst sich leicht in gebräuchlichen Lösungsmitteln, ist mit Wasserdämpfen schwer flüchtig. Das Chlorhydrat $\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{N} \cdot \text{HCl}$ bildet feine, weisse Nadeln, die bei ca. 93° schmelzen und durch viel Wasser partiell zersetzt werden, das Platindoppelsalz feine, gelbe, in kaltem Wasser fast unlösliche Nadeln.

Py 3-Phenylchinolin

wurde von Königs und Nef¹⁰⁾ aus Py 3-Phenylchinaldinsäure durch Erhitzen derselben auf 180° bis 190° dargestellt. Man löst nach dem Aufhören der Gasentwicklung das Reactionsproduct in verdünnter Schwefelsäure, digerirt mit Thierkohle und fällt mit Ammoniak die Base als Oel aus, das beim Kratzen mit einem

Glasstabe rasch erstarrt. Schneeweisse, krystallinische Flocken (aus Weingeist), farblose Nadeln (aus Aether oder Ligroin) vom Schmelzpunkt 61° bis 62° . Ist unzersezt flüchtig, löst sich leicht in Alkohol und anderen Lösungsmitteln ausser Wasser. Das schwefelsaure und salzsaure Salz sind leicht löslich in Wasser, mit stark blavioletter Fluorescenz. Das Platinchloriddoppelsalz $(C_{15}H_{11}N \cdot HCl)_2PtCl_4$ krystallisirt in vierseitigen gelben Tafeln vom Schmelzpunkt 245° , schwer löslich in Wasser. Das Pikrat bildet gelbe, schöne, in Alkohol schwer lösliche Krystalle, das Chromat leicht lösliche Nadeln.

Das Py3-Phenylchinolin ist möglicherweise als die Stammsubstanz des Apocinchens und damit auch der Chinaalkaloide zu betrachten¹⁷⁾. Nach G. Goldschmidt¹⁸⁾ ist auch das Papaverin ein Abkömmling des Py3-Phenylchinolins.

Py1-methyl-Py3-phenylchinolin.

Py3-Phenylchinaldin wurde von Geigy und Königs¹⁵⁾ durch Condensation von o-Amidobenzophenon und Aceton in alkoholischer Lösung mittelst Kalilauge, von Beyer¹⁹⁾ auch aus Anilin, Acetophenon, Paraldehyd und Salzsäure dargestellt. Man sättigt je 1 Mol. Paraldehyd und Acetophenon mit Salzsäuregas, fügt 1 Mol. Anilin, in der doppelten Gewichtsmenge Salzsäure gelöst, hinzu und erwärmt mehrere Stunden im Wasserbade, verdünnt mit Wasser, schüttelt die nicht basischen Producte mit Aether aus, entfernt, nachdem man alkalisch gemacht, das Anilin im Wasserdampfströme, löst den Rückstand in verdünnter Salzsäure, fällt mit Ferrocyankalium, und versetzt die durch Natronlauge freigemachte, und durch Schütteln mit Aether gewonnene Base in salzsaure Lösung so lange mit Natriumnitrit, als noch eine Abscheidung erfolgt, welche durch Kochen und Filtriren beseitigt wird. Man übersättigt das Filtrat aufs Neue mit Alkali, schüttelt wieder mit Aether aus und löst das zurückbleibende Oel in nicht zu viel verdünnter Schwefelsäure. Die Lösung erstarrt beim Reiben mit einem Glasstabe zu einem Brei von Krystallnadeln des Sulfats, aus welchem nach dem Umkrystallisiren und Behandeln mit Thierkohle durch Natronlauge die reine Base als bald erstarrendes Oel abgeschieden wird. Farblose, anscheinend rhombische Krystalle vom Schmelzpunkt 98° bis 99° ; kaum in Wasser, leicht in Aether, Alkohol und in verdünnten Säuren löslich; die sauren Lösungen sind durch prächtig blaue Fluorescenz ausgezeichnet¹⁹⁾, sie werden von Natriumnitrit nicht angegriffen¹⁵⁾. Das schwefelsaure Salz bildet hübsche, lange, schwach gelblich gefärbte Nadeln, welche bei 235° schmelzen, und ziemlich schwer löslich sind. Das chromsaure Salz fällt beim Versetzen mit Kaliumdichromat als bald erstarrendes Oel aus, welches aus heissem Wasser in langen, orangerothen, schwer löslichen Spiessen krystallisirt¹⁵⁾¹⁹⁾.

Das Platindoppelsalz $(C_{16}H_{13}NHCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$ wird als ein gelbrothes, anscheinend aus kurzen, sechsseitigen Prismen bestehendes, schwer lösliches Pulver abgeschieden; es schmilzt bei 225° ¹⁹⁾.

Mit Phtalsäureanhydrid und Chlorzink 6 bis 8 Stunden auf 150° bis 160° erhitzt, entsteht ein Phtalon, welches aus Alkohol oder Eisessig in schönen, goldgelben, bei 270° schmelzenden Nadelchen krystallisirt; kaum löslich in Wasser, verdünnten Säuren oder Alkalien, sehr schwer in Aether und Weingeist, etwas leichter in Eisessig und Benzol¹⁵⁾. Es wird von verdünntem Chromsäuregemisch leicht zu Py3-Phenylchinaldinsäure oxydirt, während das Chinaldin selbst von Oxydationsmitteln nur schwierig angegriffen wird. Zur Gewinnung der Py3-Phenylchinaldinsäure $C_{16}H_{11}NO_2$ wird das bei der Oxydation mit Chromsäure und Schwefelsäure entstandene chromsaure Salz durch Behandeln mit wenig Natronlauge gelöst, und aus dieser Lösung durch Zusatz von mehr Natronlauge das in überschüssiger Lauge sehr schwer lösliche Natronsalz der Phenylchinaldinsäure in farblosen Flocken gefällt, und daraus durch vorsichtigen Zusatz von verdünnter Schwefelsäure die Säure in gelben Nadeln abgeschieden (Ausbeute ca. 50 Proc. des Phtalons). Sie krystallisirt aus Weingeist in gelben Nadeln, welche bei 171° schmelzen und sich schwer in allen neutralen Lösungsmitteln, am leichtesten in heissem verdünnten Weingeist lösen¹⁵⁾.

Die Phenylchinaldinsäure bildet sowohl mit Säuren als auch mit Basen Salze.

Das Platindoppelsalz krystallisirt in langen, schönen, gelben Nadeln.

Das Chromat wird in gelben, platten Nadeln erhalten.

Das Natrium- und Kaliumsalz werden durch überschüssiges Alkali vollständig in farblosen Nadeln ausgefällt; aus schwach alkalischer Lösung krystallisirt das Natriumsalz in farblosen, breiten, in der Kälte schwer löslichen Nadeln. Silbernitrat fällt aus seiner wässerigen Lösung das beständige Silbersalz in farblosen, beim Kochen krystallinisch werdenden Flocken.

Das Bariumsalz bildet aus heisser wässriger Lösung feine federartige Krystalle.

Chlorcalcium, Bleinitrat, Kupfervitriol fallen aus einer Lösung des Natronsalzes die entsprechenden Salze in Form schwer löslicher, flockiger, beim Erwärmen dichter werdender Niederschläge¹⁹⁾.

Phenylchinolincarbonsäuren.

Eine Phenylchinolinmono- und eine Dicarbonsäure entstehen neben anderen Säuren nach Claus und Nicolaysen²⁰⁾ durch Oxydation von Phenylacridin mit Kaliumpermanganat in schwach schwefelsaurer Lösung. Sie können mittelst der Barytsalze getrennt werden. Das schwer lösliche phenylchinolindicarbonsaure Barium $C_{17}H_9NO_4Ba + 4H_2O$ bildet feine, farblose, glänzende, nicht verwitternde Nadeln, das phenylchinolinmonocarbonsaure Barium $(C_{16}H_{10}NO_2)_2Ba + 6H_2O$ krystallisiert ebenfalls in Nadeln.

Diese vom Py₃-Phenylchinolin sich ableitenden Carbonsäuren sind noch nicht näher untersucht.

II. Im Benzolkern phenylierte Chinoline²¹⁾.

Derartige Verbindungen sind bis jetzt nur aus Amidoderivativen des Diphenyls nach der Skraup'schen Methode erhalten worden.

1. B1-Phenylchinolin.

o-Phenylchinolin $C_{15}H_{11}N$ wurde von La Coste und Sorger²¹⁾ aus o-Amidodiphenyl in der bei dem p-Phenylchinolin näher beschriebenen Weise dargestellt. Die mit Benzol aus der Reaktionsmasse aufgenommene Rohbase, durch fractionirte Destillation im Vacuum, schliesslich durch Ueberführen in das Dichromat und Zerlegen desselben mit Natronlauge gereinigt, bildet ein dickes, fast farbloses, gelblichgrün fluorescirendes, beim Stehen an der Luft dunkler und röthlich werdendes, nicht erstarrendes Oel, welches unter 80 mm Druck zwischen 270° und 276° siedet; fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, Schwefelkohlenstoff und Chloroform. Die leicht löslichen Salze der Base zeigen, mit Ausnahme des dichromsauren Salzes, in Lösung eine bläuliche Fluorescenz. Das Platindoppelsalz $(C_6H_5C_9H_6N \cdot HCl)_2PtCl_4$ krystallisiert in kleinen Nadeln.

Dichromsaures Salz $(C_6H_5C_9H_6N)_2H_2Cr_2O_7$ krystallisiert aus Wasser in röthlichgelben Blättchen, und unterscheidet sich dadurch wesentlich von dem in Nadeln krystallisirenden Salz des B3-Phenylchinolins. In Wasser ist es ziemlich leicht, in kaltem Alkohol und Chloroform schwer, in Aether, Benzol und Schwefelkohlenstoff nicht löslich; heisser Alkohol löst es zu einer dunkelbraunen Flüssigkeit.

B1-Phenylchinolinmethyljodid $C_6H_5 \cdot C_9H_6N \cdot CH_3J$, durch Erhitzen einer ätherischen Lösung der Base mit dem gleichen Gewicht Jodmethyl auf 100° dargestellt, krystallisiert in röthlichgelben Tafeln, oder scheidet sich aus sehr concentrirten Lösungen als feines krystallinisches Pulver ab. Eine in rothen Flocken vor oder gleichzeitig mit den Krystallen ausfallende Substanz muss durch Filtration beseitigt werden. Beim Erhitzen färbt es sich dunkler und schmilzt bei 163°, ist löslich in Wasser, Alkohol und besonders in Chloroform, schwerer in Benzol, nicht in Aether und Schwefelkohlenstoff.

Durch Digestion mit frisch gefälltem Chlorsilber entsteht das Chlorid, welches mit Platinchlorid das Platindoppelsalz $(C_6H_5C_9H_6NCH_3Cl)_2PtCl_4$, kleine warzenförmige, in kaltem Wasser, Alkohol, Benzol und Schwefelkohlenstoff fast unlösliche, bei 192° bis 193° schmelzende Krystalle, giebt.

2. B3-Phenylchinolin.

p-Phenylchinolin wurde zuerst von La Coste²⁰⁾ aus p-Amidodiphenyl, Glycerin, Nitrobenzol und Schwefelsäure dargestellt und in Gemeinschaft mit Sorger²¹⁾ ausführlich untersucht. 34 g p-Amidodiphenyl werden in einem geräumigen Kolben mit 75 g Glycerin, 65 g concentrirter Schwefelsäure und 20 g Nitrobenzol vorsichtig auf dem Sandbade am Rückflusskühler mehrere Stunden bis zu gelindem Kochen erhitzt, dann mit Wasser verdünnt, unverändertes Nitrobenzol durch Wasserdampf entfernt, und auf Zusatz von Alkali die Base ausgefällt. Dieselbe, anfangs weiss, nimmt bald in Folge zugleich ausgeschiedener Verunreinigungen, die in Berührung mit Luft braun werden, eine dunkle Färbung an. Zur Reinigung schüttelt man entweder die alkalische Flüssigkeit sammt Niederschlag mehrmals mit Benzol aus, oder man filtrirt besser den Niederschlag ab und löst ihn nach dem Trocknen in erwärmtem Benzol, filtrirt von theerartigen Producten

ab, und destillirt nach Entfernung des Benzols die Base im luftverdünnten Raume. Ist nach dem Abdestilliren des Benzols das Phenylchinolin durch Schmelzen verunreinigt, so ist es vortheilhaft, das Product in einer grösseren Menge erwärmten Aethers zu lösen, und nach dem Filtriren und Abdestilliren des Aethers wie angegeben zu verfahren.

Auch aus dem ungereinigten Zinndoppelsalze des p-Amidodiphenyls, von dem 100 Thle. ca. 56 Thle. freier Base entsprechen, lässt sich das Phenylchinolin darstellen²¹⁾, doch ist diese Methode weniger empfehlenswerth. Die mit Aether abgespülten, zwischen Filtrirpapier gepressten Krystalle werden aus einem Gemenge von Aether und Benzol umkrystallisirt.

Ohne Erfolg haben Ia Coste und Sorger versucht, das B3-Phenylchinolin aus p-Bromchinolin, Brombenzol und Natrium, oder durch Einwirkung von p-Bromchinolin auf Benzol, sowie von Brombenzol auf Chinolin, bei Gegenwart von Aluminiumchlorid zu erhalten, und ebensowenig führte die Destillation eines Gemenges von Chinolin und Benzol durch ein glühendes Rohr zum Ziele.

Das p-Phenylchinolin krystallisirt aus Aether in derben Krystallen, nach Dr. Oebbeke²¹⁾ rhombisch: $a:b:c = 0,9887:1:2,8906$. Flächen: (111) P, (001) 0 P. Zwillinge nach (001) 0 P, der eine Krystall aber stets nur als kleines Blättchen ausgebildet. Spaltbarkeit nach (010) $\infty P \infty$. Weitere Angaben über die Krystallformen des Körpers aus verschiedenen Lösungsmitteln sind auch von O. Lehmann²⁶⁾ gemacht worden.

Es schmilzt bei 110° bis 111°, siedet unter gewöhnlichem Luftdruck über 360°, unter 77 mm bei 260°. Mit Wasserdämpfen nur schwer flüchtig. Specif. Gewicht des geschmolzenen und wieder erstarrten Körpers bei 20° = 1,945. In Alkohol, Chloroform, Benzol und Schwefelkohlenstoff ist er leicht löslich, schwieriger in Aether und Petroleumäther.

Seine Salze sind in Wasser leicht löslich und gut krystallisirbar.

Saures weinsaures Salz $C_{15}H_{11}N \cdot C_4H_6O_6 + 3H_2O$ krystallisirt in zu Büscheln vereinigten Nadeln, die bei 155° schmelzen.

Dichromsaures Salz $C_{15}H_{11}N \cdot H_2Cr_2O_7$ krystallisirt aus stark verdünnten, wässrigen Lösungen in centimeterlangen, rothgelben, unter Wasser schmelzenden Nadeln. Schwer in kaltem, reichlicher in heissem Wasser, etwas in Alkohol löslich. Schmelzpunkt 136°.

Mit Halogenalkylen vereinigt sich die Base zu gelb gefärbten und gut krystallisirenden Verbindungen.

B3-Phenylchinolinmethyljodid $C_6H_5C_9H_6NJCH_3 + 2H_2O$. Gelbe prismatische Krystalle, welche bei 194° zu einer rothen Flüssigkeit schmelzen. Schwer löslich in Aether und kaltem Wasser, reichlicher in Alkohol, leicht in siedendem Wasser. 1 Thl. löst sich in 306 Thln. Wasser von 20°, und etwa in 3 bis 4 Thln. siedenden Wassers. Durch Kochen mit frisch gefälltem Chlorsilber entsteht das entsprechende, noch nicht analysirte erhaltene Chlorid.

Das Platindoppelsalz $(C_6H_5C_9H_6NCH_2Cl)_2PtCl_4$ ist ein gelblicher Niederschlag, welcher aus Wasser in kleinen, gelben, wasserfreien Nadeln krystallisirt.

B3-Phenylchinolinäthyljodid $C_6H_5C_9H_6NJC_2H_5 + 1H_2O$ oder $2H_2O$. Feine, hellgelbe Nadeln mit 2 Mol. Krystallwasser, die sich, mit der Mutterlauge in Berührung, in derbe, gelbe Prismen mit nur 1 Mol. Krystallwasser verwandeln. Die wasserfreie Verbindung schmilzt bei 169° zu einer rothen Flüssigkeit²¹⁾.

Wasserstoffadditionsproducte des B3-Phenylchinolins.

Mit Reductionsmitteln behandelt, nimmt die Base leicht 4 At. Wasserstoff auf, und geht in eine secundäre Base, das Tetrahydro-B3-phenylchinolin $C_{15}H_{15}N$, über²¹⁾. Zur Darstellung reducirt man salzsaures B3-Phenylchinolin mit granulirtem Zinn und concentrirter Salzsäure bis deutliche Wasserstoffentwicklung eintritt, zerlegt das in strohgelben, nadelförmigen Krystallen sich abscheidende Zinndoppelsalz mit Schwefelwasserstoff, und fällt aus dem Filtrat die Base mit Natronlauge aus. Weisses, harzartiger Niederschlag, der sich an der Luft leicht verändert, in kaltem Wasser, Chloroform und Benzol unlöslich, in heissem Wasser, Alkohol und Aether löslich ist.

Salzsaures Salz $C_{15}H_{15}N \cdot HCl + 1\frac{1}{2}H_2O$ bildet lange, farblose, in Wasser ziemlich schwer lösliche Nadeln, die durch heisses Wasser eine theilweise Zersetzung unter Abscheidung der freien Base erleiden. Salzsäurehaltiges Wasser löst das Salz beim Erwärmen leicht, es wird von Alkohol und Chloroform, schwieriger von Benzol aufgenommen; in Schwefelkohlenstoff und Aether ist es unlöslich und färbt sich durch längeres Liegen an der Luft röthlich. Das Salz fängt bei 190° an zu erweichen, wird dabei durchsichtig und schmilzt bei 204°.

Pikrinsaures Salz $C_6H_5C_9H_{10}N \cdot C_6H_3(NO_2)_3OH$, gelber voluminöser Niederschlag, krystallisiert aus heissem Wasser in feinen Nadelchen; in Alkohol, Benzol, und Chloroform, nicht aber in Schwefelkohlenstoff löslich. Es schmilzt bei 165^0 zu einer dunkelbraunen Flüssigkeit.

Nitrosoderivat $C_6H_5C_9H_9N(NO)$, aus der mit Schwefelsäure angesäuerten Lösung des salzsauren Salzes durch die berechnete Menge Natriumnitrit als gelblichweisser, bald dunkel- bis rothgelb werdender Niederschlag gefällt, krystallisiert aus Petroleumäther in derben, gelben Krystallen, schmilzt bei 111^0 bis 112^0 , ist leicht in Benzol und Chloroform, schwieriger in Alkohol, Aether und Petroleumäther löslich.

Acetylverbindung $C_6H_5C_9H_9N(C_2H_3O)$, durch Kochen des salzsauren Salzes des Tetrahydrochinolins mit Essigsäureanhydrid bereitet, bildet centimeterlange, weisse, seidenglänzende, zu Büscheln vereinigte Nadeln, die sich leicht in Alkohol, Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff, schwieriger in Wasser und Aether lösen, bei 99^0 bis 100^0 schmelzen.

Benzoylverbindung $C_6H_5C_9H_9N(COC_6H_5)$ bildet aus Alkohol weisse, glänzende, zu Rosetten vereinigte Tafeln vom Schmelzpunkt 137^0 ; in heissem Alkohol sehr leicht löslich.

Methyltetrahydro-B3-phenylchinolin $C_6H_5C_9H_9N(CH_3)$ wird durch Fällen mit Ammoniak und Ausschütteln mit Aether aus dem bei Einwirkung von Zinn und Salzsäure auf B3-phenylchinolinmethylchlorid entstehenden salzsauren Salz der Base als weisses, in Schwefelkohlenstoff, Benzol, kaltem Wasser unlösliches, in Chloroform schwer, leichter in heissem Wasser lösliches weisses Pulver erhalten, das sich aus letzterem Lösungsmittel theilweise öligartig abscheidet²¹⁾.

Das salzsaure Salz $C_6H_5C_9H_9N(CH_3) \cdot HCl$ krystallisiert aus Alkohol in feinen, concentrisch gruppirten Krystallnadeln, löst sich in Chloroform, nicht in Aether, Benzol und Schwefelkohlenstoff, und wird durch reines Wasser theilweise unter Abscheidung der Base zersetzt.

Auch das Platindoppelsalz ist nicht beständig. Beim Trocknen, mehr noch in warmer wässriger Lösung verändert sich der gelbe, flockig-krystallinische Niederschlag unter Bildung eines röthlichen Pulvers und Grünfärbung der Lösung.

Jodwasserstoffsäures Salz $C_6H_5C_9H_9NCH_3 \cdot HJ$ wird durch Reduction des B3-phenylchinolinmethyljodids mit Zinn und Salzsäure erhalten, und bildet kleine, derbe Krystalle; durch Wasser noch leichter zersetzlich als das Chlorid.

Pikrinsaures Salz $C_6H_5C_9H_9NCH_3 \cdot C_6H_3(NO_2)_3OH$ krystallisiert aus Wasser in gelben Krystallblättchen, aus Alkohol in kurzen gelben Nadeln; löst sich in Chloroform und Benzol, nicht in Schwefelkohlenstoff, und schmilzt bei 147^0 zu einer dunkelrothen Flüssigkeit.

Methyltetrahydro-B3-phenylchinolinmethyljodid $C_6H_5C_9H_9NCH_3 \cdot CH_3J + H_2O$ entsteht durch mehrstündiges Erhitzen der freien Base mit Jodmethyl und bildet aus heissem Wasser gelbe Blättchen, die von einer anhängenden röthlichen, harzartigen Substanz durch Umkrystallisiren aus Alkohol befreit werden. Derbe, prismatische Krystalle; in Chloroform löslich, in Aether aber unlöslich; schmilzt bei 194^0 bis 195^0 .

Brom-B3-phenylchinolin²¹⁾. Brom in Eisessig, Chloroform oder Schwefelkohlenstoff giebt mit der in den gleichen Lösungsmitteln gelösten Base ein öliges, oder aus verdünnten Lösungen rothe Krystallnadeln bildendes unbeständiges Bromadditionsproduct (?), das beim Trocknen unter Abgabe von Brom und Bromwasserstoff in das bromwasserstoffsäure Salz eines bromirten B3-Phenylchinolins übergeht. Ein nicht näher untersuchter, beim Trocknen sich nicht verändernder, bei 215^0 bis 216^0 schmelzender Körper, der gelbliche, lange, in Wasser, Alkohol und Chloroform, nicht aber in Aether und Benzol lösliche Nadeln bildet, entsteht beim längeren Kochen der alkoholischen Lösung des sich bei der Einwirkung von 1 Mol. Brom auf das salzsaure Salz der Base bildenden gelben Niederschlages.

Beim Erhitzen des salzsauren Phenylchinolins mit Wasser und Brom unter Druck entstehen ölige Substitutionsproducte, die nach dem Behandeln mit Natronlauge und Schütteln mit Aether nach Wochen zu undeutlich krystallinischen Massen erstarren.

Mononitro-B3-phenylchinolin $C_{15}H_{10}(NO_2)N(?)$ bildet sich beim Erwärmen einer Lösung von B3-phenylchinolin in Eisessig mit der doppelten zur Bildung der Mononitroverbindung nöthigen Menge rauchender Salpetersäure. Das mit Wasser abgeschiedene und durch Erwärmen gelöste Nitroproduct ist eine voluminöse, undeutlich krystallinische Masse von hellgelber Farbe, die zwar in heissem Wasser, Alkohol, Aether und Benzol löslich ist, aber aus keinem dieser Lösungsmittel gut krystallisiert erhalten werden kann. Schmelzpunkt 173^0 . Es löst sich

leicht in verdünnten Säuren, ist aber wahrscheinlich ein Gemenge zweier, einander sehr ähnlicher, vielleicht isomerer Körper, wofür sein Verhalten gegen Platinchlorid spricht; versetzt man nämlich die salzsaure Lösung des Körpers mit überschüssigem Platinchlorid, so entsteht ein gelber Niederschlag, der sich beim Erhitzen der Flüssigkeit nur zum Theil wieder löst. Das Filtrat liefert beim Erkalten ein Platindoppelsalz $[C_{15}H_{10}(NO_2)_2N \cdot HCl]_2PtCl_4$ in undeutlichen gelben Nadelchen; der in heissem Wasser ungelöst gebliebene Theil des Niederschlages löst sich langsam beim Erwärmen mit Alkohol und concentrirter Salzsäure, und giebt beim Erkalten ein in warzenförmig vereinigten undeutlichen Krystallen sich auscheidendes Platindoppelsalz.

Dinitro-B3-phenylchinolin $C_{15}H_9(NO_2)_2N$ entsteht sehr leicht beim Eintragen der Base in kalte oder erwärmte rauchende Salpetersäure, krystallisirt aus Alkohol in gelblichweissen, gruppenförmig vereinigten Kryställchen vom Schmelzpunkt 208° , ist unlöslich in Wasser und Aether, löslich in Alkohol und Benzol ²¹⁾.

B3-Phenylchinolinsulfosäuren ²¹⁾. Nach zwei- bis dreitägigem Digeriren des Phenylchinolins mit gewöhnlicher concentrirter Schwefelsäure oder rascher durch kalte rauchende Schwefelsäure entstehen zwei isomere Monosulfosäuren, die mit Hilfe ihrer Ammoniumsalze vollständig getrennt werden können. Zunächst krystallisirt das Ammoniumsalz der α -Säure, aus dem durch verdünnte Mineralsäuren die α -B3-Phenylchinolinsulfosäure $C_{15}H_{10}NSO_2OH + 2H_2O$ abgeschieden wird. Sie bildet centimeterlange, weisse Nadeln, ist in kaltem Wasser wenig, in heissem ziemlich reichlich, in Alkohol, Benzol, Schwefelkohlenstoff aber unlöslich; sie färbt sich beim Erhitzen auf 300° , ohne zu schmelzen, braun. Ihre Salze krystallisiren meist gut. Das Ammoniumsalz $C_{15}H_{10}NSO_2ONH_4$ bildet glänzende, bläulichweisse, in heissem Wasser leicht, in kaltem viel schwerer, in Alkohol unlösliche Blättchen vom Schmelzpunkt 310° .

Das Natriumsalz $C_{15}H_{10}NSO_2ONa + H_2O$ bildet silberglänzende Krystallblättchen, das Calciumsalz $(C_{15}H_{10}NSO_2O)_2Ca$ warzenförmige, weissgrünliche, sehr leicht in Wasser lösliche Krystalle.

Kalium- und Bariumsalz sind in Wasser ziemlich schwer lösliche, weisse Krystallblättchen; das Quecksilberoxydsalz ist ein weisser pulverartiger Niederschlag.

Von Chromsäure wird die Säure selbst bei mehrtägigem Kochen nicht angegriffen. Kaliumpermanganat oxydirt sie in alkalischer Lösung auf dem Wasserbade zu p-Sulfobenzoësäure neben einem gelb gefärbten, in Wasser sehr leicht löslichen, schwer krystallisirenden Körper, von dem sie mittelst Bleiessig getrennt werden kann.

β -B3-Phenylchinolinsulfosäure $C_{15}H_{10}NSO_2OH + H_2O$ wird durch verdünnte Schwefelsäure aus der wässrigen Lösung des Ammoniumsalzes in weissen, bei 300° noch nicht schmelzenden Krystallblättern ausgeschieden, die sich in Wasser, besonders heissem, leicht, in Alkohol schwer, nicht in Aether, Schwefelkohlenstoff und Chloroform lösen.

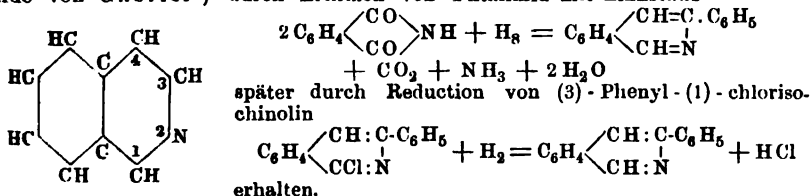
Das Ammoniumsalz $C_{15}H_{10}NSO_2ONH_4$ krystallisirt aus der Mutterlauge des α -Salzes in grösseren Blättchen, und kann auch daraus durch Fällen mit der vierfachen Menge Alkohol und Aether erhalten werden.

Anhang.

Phenylisochinolin $C_{15}H_{11}N$,

ein Derivat des zuerst von Hoogewerff und van Dorp ¹⁾ aus Steinkohlentheerchinolin gewonnenen Isochinolins:

wurde von Gabriel ²⁾ durch Erhitzen von Phtalimid mit Zinkstaub



Phenylisochinolin: ¹⁾ Hoogewerff u. van Dorp, Ber. 1885, S. 384, Ref.; s. a. Rec. trav. chim. 4, p. 125, 129. — ²⁾ Gabriel, Ber. 1880, S. 1684. — ³⁾ Gabriel, Ebend. 1885, S. 2433. — ⁴⁾ Gabriel, Ebend. 1885, S. 3470. — ⁵⁾ Gabriel, Ebend. 1886, S. 830. — ⁶⁾ Gabriel, Ebend. 1886, S. 1653. — ⁷⁾ Gabriel, Ebend. 1886, S. 2354.

6 Thle. (3)-Phenyl-(1)-Chlorisochinolin werden mit 1 Thl. amorphem Phosphor und 24 Thln. Jodwasserstoffsäure 3 Stunden auf 170° erhitzt, die Masse mit viel Wasser gekocht, die nach dem Filtriren ausgefallenen glänzenden, schwefelgelben Nadeln des Jodhydrats mit Natronlauge zerlegt, und die Base aus heissem Alkohol umkrystallisirt. Rhombische, bei 103° bis 105° schmelzende, mit Wasserdampf sehr langsam flüchtige Blättchen; giebt mit Säuren schwer lösliche Salze.

Das Platindoppelsalz $(C_{15}H_{11}N.HCl)_2.PtCl_4$ bildet orangeröthliche, feine, spitze Nadelchen ⁴⁾.

Phenylchlorisochinoline. (3)-Phenyl-(1)-chlorisochinolin ^{3) 4) 6)} $C_{15}H_{10}NCl$ entsteht durch längere Einwirkung von $2\frac{1}{2}$ Thln. Phosphortrichlorid auf 1 Thl.

Isobenzalptthalimidin $\left(C_6H_4 \begin{array}{l} \text{CH:C.C}_6H_5 \\ \text{C(OH):N} \end{array} \right.$ oder $C_6H_4 \begin{array}{l} \text{CH:C.C}_6H_5 \\ \text{CO-NH} \end{array} \right)$ bei 130°, besser bei $\frac{1}{4}$ - bis $\frac{1}{2}$ stündigem Erhitzen dieses Körpers mit 2 Thln. Phosphoroxychlorid, Lösen in Alkohol und Fällen mit Wasser.

Feine, flache, spitze Nadeln vom Schmelzpunkt 77° bis 78°, löst sich leicht in Benzol, Chloroform, Ligroin, Schwefelkohlenstoff und Aether, schwer in verdünntem Alkohol. Schwache Base, löst sich nur in viel überschüssiger concentrirter Salzsäure, und wird durch Wasser unverändert gefällt. Stark saure Platinchloridlösung liefert ein durch Wasser zersetzliches, röthlichweisse Nadeln bildendes Platindoppelsalz. Giebt mit Phosphor und Jodwasserstoff Phenylisochinolin, mit Phosphorpentachlorid das Dichloriderivat, mit Natriumalkoholat (3,1)-Phenyl-oxäthylisochinolin $C_{17}H_{15}NO$ ^{6) 7)}, aus Alkohol flache, farblose, in den üblichen Lösungsmitteln leicht lösliche, zwischen 45° und 46° schmelzende Nadeln. Bildet mit viel Salzsäure ein durch Wasser zersetzbares feinnadeliges Chlorhydrat, mit Platinchlorid ein schwach röthliches, körniges Platinsalz $(C_{17}H_{15}NO.HCl)_2.PtCl_4$ ⁵⁾, und wird durch rauchende Salzsäure bei 100° in Chloräthyl und Isobenzalptthalimidin zerlegt.

(3)-Phenyl-(4)-chlorisochinolin entsteht durch Reduction des Dichlorisochinolins mit Phosphor und Jodwasserstoffsäure, Zerlegen des citronengelben, jodwasserstoffsäuren Salzes, Auflösen der Base in heissem Alkohol und Versetzen mit heissem Wasser bis zur Trübung.

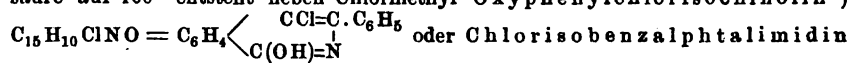
Diamantglänzende, kurze, bei 68° bis 70° schmelzende Säulchen. Schwache Base. Das Chlorhydrat $C_{15}H_{10}NCl.HCl$ mittelst concentrirter Salzsäure erhalten, bildet kleine, derbe, wohl ausgebildete, wasserklare, bei 100° unter Salzsäureverlust in ein zähes Oel übergehende Krystalle.

Das Platindoppelsalz $(C_{15}H_{10}NCl.HCl)_2.PtCl_4$ besteht aus orangegelben, sehr schwer löslichen Nadeln. Giebt durch Oxydation mit $\frac{3}{2}$ Thln. Permanganat in schwach schwefelsaurer Lösung bei 100° Phtalsäure und Benzoesäure ⁴⁾.

(3)-Phenyl-(1,4)-Dichlorisochinolin $C_{15}H_9NCl_2$ ^{3) 4)} entsteht durch Erhitzen von Isobenzalptthalimidin oder (3)-Phenyl-(1)-chlorisochinolin mit Phosphorpentachlorid auf 100°. In kaltem Alkohol wenig lösliche, bei 162° bis 163° ⁴⁾ schmelzende Nadeln, giebt durch Reduction mit Jodwasserstoffsäure (3)-Phenyl-(4)-isochinolin, mit Natriummethylalkoholat bei dreistündigem Erhitzen auf 100°



Derbe, farblose, in Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol und Eisessig lösliche, bei 76° schmelzende Krystallnadeln. Sehr schwache Base, giebt mit rauchender Salzsäure ein salzsaures Salz, mit stark saurer Platinlösung ein krystallinisches Doppelsalz; beide werden durch Wasser zersetzt. Beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf 100° entsteht neben Chlormethyl Oxyphenylchlorisochinolin ⁷⁾



$C_6H_4 \begin{array}{l} CCl = C.C_6H_5 \\ CO-NH \end{array}$ in feinen, seidenglänzenden, mässig in kaltem Alkohol und Aether, leicht in Eisessig, Benzol und Chloroform, nicht in Alkalien, löslichen Nadeln vom Schmelzpunkt 211° bis 212°. Die Unlöslichkeit in Alkalien spricht für Formel II.

(3,1,4)-Phenylloxynitroisochinolin ⁵⁾ $C_{15}H_{10}N_2O_3$, vielleicht Nitroisobenzalptthalimidin $C_6H_4 \begin{array}{l} C(NO_2):C.C_6H_5 \\ CO-NH \end{array}$ entsteht bei der Einwirkung von gasförmiger, salpetriger Säure auf eine erkaltete Lösung von Isobenzalptthalimidin in 8 Thln. Eisessig. Kleine, gelbe, derbe, in siedendem Alkohol schwer, in siedendem

Eisessig leicht, wenig in Aether und kaltem, besser in heissem Benzol und Chloroform, sehr wenig in Schwefelkohlenstoff und fast gar nicht in Ligroin lösliche Krystalle, die bei ca. 225° sintern und unter schwacher Gasentwicklung und Bräunung bei 245° schmelzen. Giebt mit überschüssiger heisser Natronlauge ein in feinen, haargelben Nadeln krystallisirendes, sehr leicht in Wasser und Alkohol lösliches Natronsalz.

Durch zweistündiges Erhitzen mit Jodmethyl und Kali auf 100° in methylalkoholischer Lösung bildet dasselbe (3,1,4)-Phenylmethoxynitroisochinolin $C_{16}H_{13}N_2O_5$ ⁵⁾, aus Alkohol schwefelgelbe, platte, in genanntem Lösungsmittel mässig, leicht in Chloroform, Benzol, heissem Eisessig, Aether, wenig in Ligroin, Schwefelkohlenstoff und nicht in Alkalien lösliche, bei 167° bis 169° schmelzende Krystalle.

Jodwasserstoff und Phosphor führen das Phenylloxynitroisochinolin in (3,1,4)-Phenylloxymidoisochinolin $C_{16}H_{13}N_2O$ ⁶⁾ bezw. Amidoisobenzalphtalimidin über. Feine, gelbe, kugelig vereinte, bei 180° sinternde, und um 190° schmelzende, leicht in Eisessig und heissem Alkohol, mässig in heissem Benzol, schwer in Chloroform und Aether, kaum in Schwefelkohlenstoff und Ligroin, in verdünnter Natronlauge mit gelber Farbe lösliche Krystalle.

(3,1,4)-Phenylchlornitroisochinolin⁵⁾ $C_{15}H_{11}N_2O_2Cl$ entsteht beim $\frac{1}{2}$ -ständigen Kochen von Phenylloxynitroisochinolin mit der dreifachen Menge Phosphoroxychlorid und etwas Phosphorpentachlorid und Eingiessen des Reactionsproductes in gekühlten Alkohol. Hellgelbes, aus kurzen, derben, bei 155° bis 156° schmelzenden Nadeln resp. Säulen bestehendes Krystallpulver, ziemlich schwer in Alkohol, leicht in heissem Eisessig, Benzol, Chloroform, ziemlich leicht in Aether, Schwefelkohlenstoff und nur spurenweis in Ligroin löslich, riecht beim Erwärmen moschusartig. Giebt durch Reduction

(3,4)-Phenylamidoisochinolin⁶⁾ $C_{15}H_{13}N$, aus siedendem Petroläther schwach gelbliche, nahe über 100° schmelzende Blättchen und Nadelbüschel, leicht löslich in den üblichen Lösungsmitteln, wenig in Aether und Ligroin, leicht in Säuren; das mit concentrirter Salzsäure entstehende Chlorhydrat bildet flache, das Platindoppelsalz orangerothe Nadeln.

Jodwasserstoffsäures Salz⁵⁾ $C_{15}H_{13}N_2.HJ$, aus Alkohol schön gelbe, glitzernde Krystalle, ist das unmittelbar bei obiger Reduction entstehende Product.

(3)-Phenyltetrahydroisochinolin⁴⁾ $C_{15}H_{15}N$ entsteht aus dem Phenyl-dichlor- und Mono-(1)-chlorisochinolin durch dreistündiges Kochen in alkoholischer Lösung mit überschüssigem 3proc. Natriumamalgam; farbloses Oel, zu glasglänzenden, zwischen 45° und 48° schmelzenden Krystallen erstarrend, leicht löslich in üblichen Lösungsmitteln, zerfliesslich in Chloroform und Schwefelkohlenstoffdampf. Giebt ein in feinen Nadeln krystallisirendes salzsaures Salz $C_{15}H_{15}N.HCl$.

Khr.

Py1-Phenylchinolinamin $C_{15}H_{13}N = (C_6H_5N)NHC_6H_5$ erhielten Friedländer u. Weinberg*) durch Erhitzen gleicher Moleküle Py1-Chlorchinolin und Anilin, Auskochen des krystallinisch erstarrenden Reactionsproductes mit verdünnter Natronlauge und Umkrystallisiren aus Alkohol. Glänzende, weisse, durch Luft und Licht braun werdende, bei 98° schmelzende und über 360° fast unzersetzt destillirende Blättchen. Wird von Salzsäure bei 150° nicht angegriffen. Löst sich leicht in verdünnten Mineralsäuren. Das Platindoppelsalz ist krystallinisch, das Chromat fast unlöslich.

p-Brom-Phenylchinolinamin $(C_6H_5N)NHC_6H_4Br$, in analoger Weise aus Bromanilin erhalten, bildet aus verdünntem Alkohol silberglänzende Schüppchen vom Schmelzpunkt 146°.

Die Verbindungen dürften besser als Anilidochinolin und p-Brom-anilidochinolin bezeichnet werden.

Khr.

Phenylchlorcarbinoläthyläther, Benzyläthoxylchlorid $C_6H_5.CHCl.OCH_2H_5$ entsteht nach Hübner und Bente**) beim Kochen von Benzylidenchlorid mit alkoholischem Ammoniak als eine bei 210° bis 212° siedende Flüssigkeit.

Phenylcrotonsäure s. Bd. V, S. 220.

Phenylcrotonylen s. Bd. V, S. 166.

Phenylcoumarin, Phenylcoumarsäure s. Toluylsäure.

Phenylcyanamidin, Cyananilid, Carbophenylidiimid s. Bd. II, S. 865.

*) Ber. 1885, S. 1528. — **) Ber. 6, S. 805.

Phenylcyanat syn. Phenylcarbimid s. Bd. II, S. 880.

Phenyleyanid syn. Benzonitril s. Bd. I, S. 1145.

Phenylcymylketon s. Bd. II, S. 907.

Phenylcystein s. unter Phenylmercaptursäure.

Phenyldisulfid s. unter Benzol (Bd. I, S. 1123).

Phenylen. Phenylenverbindungen nennt man die zweifach-substituirten Benzole: Körper, welche den Rest C_6H_4 (Phenylen) enthalten, der für sich in der aromatischen Reihe nicht existenzfähig ist. — Es werden hier nur diejenigen Substitutionsproducte des Benzols beschrieben, welche nicht bereits an anderer Stelle Erwähnung gefunden haben. — Die Eintheilung des Stoffes ist die folgende:

- 1) Phenylenoxyd und Derivate.
- 2) Phenylendiamine und Derivate.
- 3) Orthophenylendiacylsäure.
- 4) Orthophenylendipropionsäure.
- 5) Phenylen-m-disulfacetsäure.
- 6) Triphenylen.

1) Phenylenoxyd

C_6H_4O ¹⁾ wird erhalten bei der trocknen Destillation von Salicylsäure (Salicylsäureanhydrid). Das unter 300^0 Uebergehende wird behufs Entfernung des begleitenden Phenols erwärmt und die zurückbleibende Verbindung C_6H_4O durch Umkrystallisiren aus Weingeist unter Zusatz von Thierkohle gereinigt. — Guido Goldschmiedt ²⁾ konnte den Körper nach den Angaben von Märker ¹⁾ nicht erhalten; dagegen beobachtete R. Richter ³⁾ das Auftreten desselben unter den Nebenproducten bei der Darstellung von Carbonyldiphenyloxyd aus Phenylphosphat und salicylsaurem Natron. — Phenylenoxyd krystallisirt aus Weingeist in weissen, seidenglänzenden Nadeln, schmilzt bei 103^0 , ist fast ganz unlöslich in Wasser und in Aether, leichter löslich in kochendem Weingeist. Mit Brom, Salpetersäure, Schwefelsäure behandelt, liefert der Körper Substitutionsproducte (s. unten). Aus seinem Nitroderivat lässt sich durch Reduction eine Base darstellen.

Ein mit Phenylenoxyd isomeres Isophenylenoxyd wurde einmal von Leeds ⁴⁾ als Nebenproduct neben Nitrobenzol, Pikrinsäure und Oxalsäure, bei längerem Einleiten von Untersalpetersäure in Benzol erhalten. Diese Substanz soll bei 215^0 , ohne zu schmelzen, in feinen hellgelben Nadeln sublimiren, geruchlos und in Alkohol löslich sein.

Phenylen: ¹⁾ Märker, Ann. Chem. 124, S. 249 ff. — ²⁾ G. Goldschmiedt, Monatsh. 4, S. 121. — ³⁾ R. Richter, J. pr. Chem. 28, S. 273 ff.; Ber. 1883, S. 3070. — ⁴⁾ Leeds, Am. Chem. J. 2, p. 277; Beilstein, Handb. 1. Aufl., S. 804. — ⁵⁾ Merz u. Weith, Ber. 1872, S. 461. — ⁶⁾ Beilstein, Handb. 1. Aufl., S. 1190. — ⁷⁾ Gräbe, Ann. Chem. 179, S. 1801. — ⁸⁾ Griess, J. pr. Chem. [2] 3, S. 143; [2] 6, S. 202; Ber. 1872, S. 202. — ⁹⁾ Salkowsky, Ann. Chem. 173, S. 58. — ¹⁰⁾ Zincke u. Sintenis, Ber. 1873, S. 123. — ¹¹⁾ V. Meyer u. Wurster, Ann. Chem. 171, S. 63. — ¹²⁾ Hübner, Ebend. 209, S. 359 ff. — ¹³⁾ Rinne u. Zincke, Ber. 1874, S. 1374. — ¹⁴⁾ Lellmann, Ann. Chem. 221, S. 5 ff.; Ber. 1883, S. 592, 2766. — ¹⁵⁾ Hübner, Ann. Chem. 208, S. 291 ff.; Ber. 1874, S. 1314. — ¹⁶⁾ Ders., Ann. Chem. 210, S. 328 ff.; Ber. 1882, Ref. S. 365. — ¹⁷⁾ Ladenburg, Ber. 1876, S. 222. — ¹⁸⁾ Griess, Ebend. 1882, S. 2195. — ¹⁹⁾ Zimmermann u. Knyrim, Ebend. 1883, S. 515. — ²⁰⁾ Knorr, Ebend. 1884, S. 545. — ²¹⁾ Rudolf, Ebend. 1879, S. 2212. — ²²⁾ Hinsberg, Ebend. 1885, S. 1228. — ²³⁾ Ladenburg, Ebend. 1878, S. 600. — ²⁴⁾ Laubenheimer, Ebend. 1876, S. 773. — ²⁵⁾ Witt, Ebend. 1874, S. 1604. — ²⁶⁾ Wurster, Ebend. 1873, S. 1544. — ²⁷⁾ Remmers, Ebend. 1874, S. 347. — ²⁸⁾ Sachse, Ann. Chem. 188, S. 148 ff. — ²⁹⁾ Post u. Hardtung, Ebend. 205, S. 98 ff.; Ber. 1880, S. 38. — ³⁰⁾ Brückner, Ann. Chem. 205, S. 114 ff. — ³¹⁾ Lellmann u. Würthner, Ebend. 228, S. 199 ff. — ³²⁾ Rudolph, Ber. 1879, S. 1295. — ³³⁾ Steiner, Inauguraldissertation Neuchâtel. 1886. — ³⁴⁾ Griess, Ber. 1882, S. 1878 ff. — ³⁵⁾ Wiesinger, Ann. Chem. 224, S. 353; Ber. 1884, Ref. S. 431. — ³⁶⁾ Hinsberg, Ber. 1886, S. 2027. — ³⁷⁾ Wundt, Ebend. 1878, S. 827. — ³⁸⁾ Sadebeck, JB. 1878, S. 167. — ³⁹⁾ Hübner, Ann. Chem. 209, S. 352 ff. — ⁴⁰⁾ Hübner u. Rudolf, Ber. 1875, S. 471. — ⁴¹⁾ Hübner u. Retschy, Ebend. 1873, S. 798. — ⁴²⁾ Ladenburg, Ebend. 1875, S. 677. — ⁴³⁾ Salkowsky, Ebend. 1877, S. 1693. — ⁴⁴⁾ Hübner, Ebend. 1876, S. 774. — ⁴⁵⁾ Ders., Ebend. 1875, S. 564. — ⁴⁶⁾ Ders., Ebend. 1877, S. 1710 ff. — ⁴⁷⁾ Ruhemann, Ebend. 1881, S. 2653 ff.

Perchlorphenylenoxyd $C_6Cl_4O = O \langle \begin{smallmatrix} C_6Cl_4 \\ C_6Cl_4 \end{smallmatrix} \rangle O$ (?)⁵⁾ entsteht beim

Destilliren von Kaliumperchlorphenylat C_6Cl_5OK in einer Verbrennungsröhre, so wie beim anhaltenden Kochen von Perchlorphenol selbst. Aus dem Kaliumsalz dargestellt, beträgt die Ausbeute 60 Proc. der theoretischen. — Das Destillationsproduct wird zerrieben, mit Weingeist gewaschen und aus heissem Nitrobenzol umkrystallisirt. Die beim Erkalten sich ausscheidenden blätterigen Nadeln werden durch wiederholtes Umkrystallisiren aus siedendem Terpentinöl entfärbt. — Die so gereinigte Substanz bildet weisse, breite, benzoësäureähnliche Nadeln, ist geruchlos in der Kälte und riecht beim Erhitzen stechend und kratzend. Perchlorphenylenoxyd schmilzt gegen 320^0 , sublimirt in langen Nadeln und geht weit über dem Siedepunkte des Quecksilbers unverändert über. Es ist kaum löslich in Weingeist, Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, mässig löslich in heissem Terpentinöl, sehr leicht löslich in kochendem Nitrobenzol. Der Körper ist wenig reactionsfähig: Natriumamalgam, sowie Phosphorpentachlorid wirken nicht darauf ein; kochende concentrirte Salpetersäure zersetzt ihn äusserst langsam, unter Chlor- und Kohlensäureentwicklung.

- ⁴⁶⁾ Hübner u. Mensching, Ann. Chem. 210, S. 345. — ⁴⁹⁾ Ladenburg, Ber. 1878, S. 1648. — ⁵⁰⁾ Ladenburg u. Engelbrecht, Ebend. 1878, S. 1653. — ⁵¹⁾ Ladenburg u. Rügheimer, Ebend. 1878, S. 1660. — ⁵²⁾ Bladin, Ebend. 1885, S. 672. — ⁵³⁾ Hübner u. Frerichs, Ebend. 1876, S. 776. — ⁵⁴⁾ Zinin, J. pr. Chem. 33, S. 34. — ⁵⁵⁾ A. W. Hofmann, JB. 1861, S. 512; 1863, S. 422. — ⁵⁶⁾ Gerde-mann, Zeitschr. Chem. 1865, S. 51. — ⁵⁷⁾ Wurster u. Ambühl, Ber. 1874, S. 214. — ⁵⁸⁾ Wurster, Ebend. 1874, S. 149. — ⁵⁹⁾ Schultz, Chemie des Steinkohlentheers, 1. Aufl., S. 392 ff. — ⁶⁰⁾ Zincke u. Sintenis, Ber. 1872, S. 792. — ⁶¹⁾ Witt, Ebend. 1877, S. 350, 1509. — ⁶²⁾ A. W. Hofmann, Ebend. 1877, S. 213, 388, 1378. — ⁶³⁾ Griess, Ebend. 1882, S. 2196. — ⁶⁴⁾ Monnet u. Co., Ebend. 1885, Ref. S. 676. — ⁶⁵⁾ Witt, Ebend. 1877, S. 657. — ⁶⁶⁾ Nölting u. Stricker, Ebend. 1886, S. 546 ff. — ⁶⁷⁾ Sandmeyer, Ebend. 1884, S. 2652. — ⁶⁸⁾ Kuhn, Ebend. 1885, S. 1478. — ⁶⁹⁾ Gucci, Ebend. 1884, S. 2656. — ⁷⁰⁾ Griess, Ebend. 1878, S. 624. — ⁷¹⁾ Preusse u. Tiemann, Ebend. 1878, S. 627. — ⁷²⁾ Beilstein u. Kurbatow, Ann. Chem. 197, S. 76. — ⁷³⁾ Hollemann, Zeitschr. Chem. 1865, S. 555. — ⁷⁴⁾ Barbaglia, Ber. 1874, S. 1257 ff. — ⁷⁵⁾ Beilstein u. Kurbatow, Ann. Chem. 192, S. 233. — ⁷⁶⁾ Körner, JB. 1875, S. 353. — ⁷⁷⁾ Limpricht, Ber. 1875, S. 290. — ⁷⁸⁾ Bässmann, Ann. Chem. 191, S. 244 ff. — ⁷⁹⁾ A. W. Hofmann, JB. 1863, S. 422. — ⁸⁰⁾ Wurster u. Morley, Ber. 1879, S. 1814. — ⁸¹⁾ Leymann, Ebend. 1882, S. 1237. — ⁸²⁾ Laubenheimer, Ebend. 1878, S. 1158. — ⁸³⁾ Wallach u. Schulze, Ebend. 1882, S. 3020. — ⁸⁴⁾ Kelbe, Ebend. 1883, S. 1200. — ⁸⁵⁾ Zimmermann, Ebend. 1882, S. 518. — ⁸⁶⁾ Klusemann, Ebend. 1874, S. 1261. — ⁸⁷⁾ Bell, Ebend. 1874, S. 497. — ⁸⁸⁾ Hübner, Ann. Chem. 208, S. 298. — ⁸⁹⁾ Mac Hugh, Ber. 1874, S. 1268. — ⁹⁰⁾ Michler u. Zimmermann, Ebend. 1881, S. 2177. — ⁹¹⁾ Warder, Ebend. 1875, S. 1180. — ⁹²⁾ Biedermann, Ebend. 1876, S. 1668. — ⁹³⁾ Witt, Ebend. 1877, S. 654 ff. — ⁹⁴⁾ A. W. Hofmann, Ebend. 1877, S. 213, 388. — ⁹⁵⁾ Griess, Ebend. 1877, S. 390. — ⁹⁶⁾ Actiengesellschaft für Anilinfarbenfabrikation in Berlin. Ber. 1883, Ref. S. 1519. — ⁹⁷⁾ Griess, Ber. 1883, S. 2028. — ⁹⁸⁾ Caro u. Griess, Zeitschr. Chem. 1867, S. 278. — ⁹⁹⁾ Arppe, Ann. Chem. 96, S. 113 ff. — ¹⁰⁰⁾ Rinne u. Zincke, Ber. 1874, S. 871. — ¹⁰¹⁾ A. W. Hofmann, JB. 1863, S. 421. — ¹⁰²⁾ Lermontow, Ber. 1882, S. 235. — ¹⁰³⁾ Martius u. Griess, J. pr. Chem. 97, S. 263; Zeitschr. Chem. 1866, S. 136. — ¹⁰⁴⁾ Nietzki, Ber. 1878, S. 1097 ff. — ¹⁰⁵⁾ Boasson, D. R.-P. Nr. 34 472 v. 15. April 1885; s. Schultz, Chemie des Steinkohlentheers, 2. Aufl., S. 310. — ¹⁰⁶⁾ Hobrecker, Ber. 1872, S. 920. — ¹⁰⁷⁾ Biedermann u. Ledoux, Ebend. 1874, S. 1531 ff. — ¹⁰⁸⁾ Skraup u. Vortmann, Monatsh. Chem. 4, S. 569 ff.; Ber. 1883, S. 2519. — ¹⁰⁹⁾ Ladenburg, Ber. 1884, S. 149. — ¹¹⁰⁾ Griess, Ebend. 1884, S. 607. — ¹¹¹⁾ Ders., Ebend. 1886, S. 319. — ¹¹²⁾ Krause, Ebend. 1879, S. 52. — ¹¹³⁾ Griess, Ebend. 1883, S. 338. — ¹¹⁴⁾ Krause, Ebend. 1876, S. 835. — ¹¹⁵⁾ Nietzki, Ebend. 1883, S. 464 ff. — ¹¹⁶⁾ Bindschedler, Ebend. 1883, S. 864 ff. — ¹¹⁷⁾ Bonnet u. Co., Engl. Patent 5730; Ber. 1884, Ref. S. 454. — ¹¹⁸⁾ Witt, Ber. 1875, S. 145. — ¹¹⁹⁾ Körner, JB. 1875, S. 353. — ¹²⁰⁾ Schraube, Ber. 1875, S. 619. — ¹²¹⁾ Weber, Ebend. 1877, S. 762. — ¹²²⁾ Wurster, Ebend. 1879, S. 522 ff. — ¹²³⁾ Michler u. Walder, Ebend. 1881, S. 2176. — ¹²⁴⁾ Sendtner, Ebend. 1879, S. 530 ff. — ¹²⁵⁾ Wurster u. Sendtner, Ebend. 1879, S. 1803. — ¹²⁶⁾ Binder, Ebend. 1879, S. 535. — ¹²⁷⁾ Baur, Ebend. 1879, S. 534. — ¹²⁸⁾ Koch, Ebend. 1879, S. 592. — ¹²⁹⁾ Wurster, Ebend. 1879, S. 2071. — ¹³⁰⁾ Witt, Ebend. 1879, S. 931 ff. — ¹³¹⁾ Wurster u. Schobig, Ebend. 1879, S. 1807 ff. — ¹³²⁾ Hofmann, JB. 1863, S. 422; Lond. R. Soc. Proc. 12, p. 639;

Bromphenylenoxyd $C_6H_5BrO^{1)}$ wird erhalten durch mehrstündiges Erhitzen von Phenylenoxyd mit Brom im Einschmelzrohr auf 100^0 . Das Product wird mit Wasser gewaschen und aus heissem Weingeist, worin es bedeutend schwerer löslich ist als Phenylenoxyd, umkrystallisirt. — Weisse Nadeln, die sich bei gewöhnlicher Temperatur kneten lassen und 195^0 schmelzen.

Dijodphenylenoxyd $C_6H_5J_2O_2$, wahrscheinlich Tetrajoddiphenylchinon $C_{12}H_4J_4O_2$ s. Bd. V, S. 26 u. 121.

Nitrophenylenoxyd $C_6H_5(NO_2)O^{1)}$ bildet sich bei mehrtägigem Stehenlassen des Phenylenoxyds mit concentrirter Salpetersäure. Aus der salpetersauren Auflösung fällt Wasser eine harzige Masse, die mit heissem Alkohol extrahirt wird. aus welchem der Nitrokörper in weissen, bei 150^0 schmelzenden Nadeln krystallisirt. — Aus der Nitroverbindung entsteht bei mehrtägigem Erwärmen mit weingeistigem Schwefelammonium

Amidophenylenoxyd $C_6H_5(NH_2)O^{1)}$, eine in gelben Nadeln krystallisirende Base, die sich schwierig in Wasser, leicht in kochendem Weingeist löst.

Salzsaures Salz $C_6H_5(NH_2)O.HCl$. Leicht löslich in Wasser und in Weingeist. Giebt mit Platinchlorid einen in Wasser etwas löslichen, gelben, krystallinischen Niederschlag von $(C_6H_5NO)_2H_2PtCl_6$.

Phenylensulfid $C_6H_5S^6)$ ist Diphenylendisulfid $C_{12}H_{10}S_2^7)$ (s. S. 187).

2) Phenylendiamine,

Diamidobenzole $C_6H_8N_2 = C_6H_4(NH_2)_2$ entstehen durch Reduction der Dinitrobenzole oder der Nitroamidobenzole mit Essigsäure und Eisen, oder mit Zinnchlorür, sowie beim Glühen der Diamidbenzoesäuren mit Baryt. — Diese Diamine sind fest, unzersezt flüchtig und in Wasser leichter löslich als die Monoamine der Benzolreihe. Es sind zweisäurige Basen. Der Wasserstoff im Kern ist durch Halogenatome, die Nitro- und Sulfogruppe ersetzbar. Die Wasserstoffatome der Amidgruppen können durch Alkohol- oder Säureradiale vertreten werden. — Die durch Substitution von Wasserstoffatomen im Kern entstehenden Derivate lösen sich schwerer in Wasser als die Stammsubstanzen und sind schwächere Basen als diese. Durch Vertretung des Wasserstoffs in den Amidgruppen durch Alkoholradiale resultiren flüchtige Basen, welche sich direct mit 1 und 2 Mol. Jodür verbinden und in Jodüre nicht flüchtiger Ammoniumbasen übergehen. Die Substitution des Wasserstoffs in den Amidgruppen durch Säureradiale wird bewerkstelligt durch Behandeln der Diamine mit Säurechloriden oder -anhydriden oder durch bloßes Kochen mit Säuren. Auf diese Weise sind jedoch nur Säurederivate der Meta- und Paraverbindung erhältlich; die Orthoverbindung liefert sofort Anhydride der Säurederivate, Anhydrobasen oder Amidine (s. unten). — Auch im Verhalten gegen Aldehyde unterscheidet sich Ortho-Phenylendiamin von seinen beiden Isomeren. Alle drei liefern damit, unter Wasseraustritt, stickstoffhaltige Derivate; während aber aus Meta- und Paraphenylendiamin Körper mit ganz schwach basischen Eigenschaften entstehen, welche durch Säuren wieder in ihre Componenten

Zeitschr. Chem. Pharm. 1863, S. 361. — ¹³⁵⁾ Schweitzer, Ber. 1886, S. 149. — ¹³⁴⁾ Nölting u. Collin, Ebend. 1884, S. 267. — ¹³⁶⁾ Oehler, D.R.-P. 12 932 v. 14. Juli 1880. — ¹³⁶⁾ Morley, Ber. 1879, S. 1796. — ¹³⁷⁾ Nietzki u. Witt, Ebend. 1879, S. 1399 ff. — ¹³⁸⁾ Nietzki, Ebend. 1884, S. 343 ff. — ¹³⁹⁾ Mixter, Am. Chem. J. 5, p. 282 ff.; Ber. 1883, S. 2927. — ¹⁴⁰⁾ Zimmermann u. Knyrim, Ber. 1883, S. 515. — ¹⁴¹⁾ Gattermann u. Wrampelmeyer, Ebend. 1885, S. 2604. — ¹⁴²⁾ Hübner, Ebend. 1877, S. 1709. — ¹⁴³⁾ Lellmann, Ebend. 1882, S. 826. — ¹⁴⁴⁾ Biedermann, Ebend. 1877, S. 1163 ff. — ¹⁴⁵⁾ Fleischer u. Nemes, Ebend. 1877, S. 1296. — ¹⁴⁶⁾ Lauth, Ebend. 1876, S. 1035. — ¹⁴⁷⁾ Koch, Ebend. 1879, S. 2069. — ¹⁴⁸⁾ Majert, Ebend. 1884, Ref. S. 296. — ¹⁴⁹⁾ Norton u. Elliot, Ebend. 1878, S. 327. — ¹⁵⁰⁾ Körner, JB. 1875, S. 354. — ¹⁵¹⁾ Dechend u. Wichelhaus, Ber. 1875, S. 1609 ff. — ¹⁵²⁾ Städeler, J. pr. Chem. 96, S. 65. — ¹⁵³⁾ Claus, Ann. Chem. 168, S. 1 ff.; Ber. 1875, S. 39, 600, 723. — ¹⁵⁴⁾ Ders., Ber. 1877, S. 1303. — ¹⁵⁵⁾ Gabriel, Ebend. 1879, S. 1639. — ¹⁵⁶⁾ Schultz, Ann. Chem. 174, S. 229. — ¹⁵⁷⁾ Schmidt u. Schultz, Ebend. 203, S. 135. — ¹⁵⁸⁾ Gottlieb, Ebend. 85, S. 27 ff. — ¹⁵⁹⁾ A. W. Hofmann, Ebend. 115, S. 249 ff. — ¹⁶⁰⁾ Hintze, Zeitschr. Kryst. 9, S. 552. — ¹⁶¹⁾ W. H. Perkin jun., Ber. 1886, S. 435. — ¹⁶²⁾ Möhlau, Ebend. 1886, S. 2010. — ¹⁶³⁾ Merz u. Ris, Ebend. S. 1749. — ¹⁶⁴⁾ Ris, Ebend. S. 2206. — ¹⁶⁵⁾ Bernthsen, Ebend. S. 3256. — ¹⁶⁶⁾ Bernthsen, Ebend. S. 2690. — ¹⁶⁷⁾ Bernthsen u. Schweitzer, Ebend. S. 2604; Ann. Chem. 236, S. 332. — ¹⁶⁸⁾ Merz, Ber. 1886, S. 726. — ¹⁶⁹⁾ Wurster, Ebend. S. 3195 ff.

zerlegt werden, bildet die Orthoverbindung mit Aldehyden starke Basen, die Aldehydine (s. unten). Das Chlorhydrat des Orthodiamins, wenn es mit einigen Tropfen Bittermandelöl übergossen und auf 110° bis 120° erwärmt wird, entwickelt nach wenigen Minuten deutlich Chlorwasserstoff, während dies bei der Meta- und der Paraverbindung nicht eintritt. (Allgemeine Reaction auf Orthodiamine). — Glyoxal und analoge Verbindungen (Brenztraubensäure, Benzil, Phenanthrenchinoxalin u. s. w.) geben mit Orthophenylendiamin (wie mit Orthodiaminen überhaupt) basische Verbindungen, Chinoxaline (s. Bd. IV, S. 942), die aus Meta- und Paradiaminen nicht entstehen. — Das, durch Einwirkung von Rhodanammonium oder Rhodankalium auf das Chlorhydrat des Orthophenylendiamins erhaltene Rhodanat desselben (s. dieses) $C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{NH}_2\text{CSNH} \\ \text{NH}_2\text{CSNH} \end{smallmatrix}$ zerfällt beim Erhitzen in

Orthophenylenthioharnstoff $C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{NH} \\ \text{NH} \end{smallmatrix} \text{CS}$ und Thioharnstoff, während beim Meta- und Paraderivat Umlagerung eintritt, zu m- resp. p-Phenylendithioharnstoff $C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{NHCSNH}_2 \\ \text{NHCSNH}_2 \end{smallmatrix}$. — Das Diadditionsproduct von Allylsenföl und Ortho-

phenylendiamin $C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{NHCSNHC}_2\text{H}_5 \\ \text{NHCSNHC}_2\text{H}_5 \end{smallmatrix}$ zerfällt beim Erhitzen in Orthophenylenthioharnstoff und Diallylthioharnstoff; die isomere Paraverbindung unterliegt einer complicirteren Zersetzung, während das Metadiamin unverändert schmilzt. — Die Additionsproducte von einem Molekül Phenylsenföl mit einem Molekül Ortho- oder Paraphenylendiamin $C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{NHCSNHC}_2\text{H}_5 \\ \text{NH}_2 \end{smallmatrix}$, spalten beim Erhitzen, ohne zu schmelzen, Anilin ab, während dem das isomere Metaderivat schmilzt, ohne eine solche Zersetzung zu erleiden. — Dagegen verhalten sich die Cyanate der drei Isomeren $C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{NH}_2\text{CONH} \\ \text{NH}_2\text{CONH} \end{smallmatrix}$ beim Erhitzen gleich: sie lagern sich zu

den entsprechenden Phenylendiharnstoffen $C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{NHCONH}_2 \\ \text{NHCONH}_2 \end{smallmatrix}$ um. Ebenso zeigen die Additionsproducte von einem Molekül Phenylencyanat mit einem Molekül Diamin in den drei isomeren Formen dasselbe Verhalten: in der Hitze erfolgt Bildung von Phenylenharnstoffen $C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{NH} \\ \text{NH} \end{smallmatrix} \text{CO}$, unter Abspaltung von Anilin.

Thiocarbonylchlorid liefert mit Orthophenylendiamin hauptsächlich Orthophenylenthioharnstoff, als Nebenproduct Orthophenylsenföl. Dagegen wandelt dieses Reagens das Meta- und das Paradiamin glatt in die entsprechenden Senföle um³³⁾.

Salpetrige Säure verwandelt Orthophenylendiamin in Amidoazophenylen, erzeugt aus Metaphenylendiamin Phenylenbraun und aus der Paraverbindung einen Diazokörper. (Bei Anwendung eines Ueberschusses von salpetriger Säure entsteht im letzteren Falle auch Chinon).

Metaphenylendiamin und seine Derivate vereinigen sich mit Diazokörpern zu orange bis braun gefärbten Azofarbstoffen, Chrysoidine. —

Paraphenylendiamin liefert beim Kochen mit Braunstein und Schwefelsäure Chinon, das aus den beiden Isomeren nicht entsteht.

I. Orthophenylendiamin $C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{NH}_2 (1) \\ \text{NH}_2 (2) \end{smallmatrix}$ entsteht beim Glühen der beiden Orthodiamidobenzoessäuren mit Baryt^{8) 9)}, bei der Reduction von Ortho-Nitrilanilin¹⁰⁾, von Parabromorthonitrilanilin^{11) 12)} oder von Ortho-Dinitrobenzol¹³⁾. — Behufs Darstellung des Orthodiamins geht man aus von Orthonitrilanilin, das man nach Lellmann¹⁴⁾ am zweckmässigsten aus Nitrobenzanilid¹⁵⁾ darstellt, oder noch leichter nach einem, in neuester Zeit von Merz und Ris¹⁶³⁾ veröffentlichten Verfahren gewinnt, indem man Orthonitrophenol mit 35 proc. Salmiakgeist (auf je 3 g Nitrophenol 20 cbcm Ammoniaklösung) 7 Stunden lang unter Druck auf 160° bis 170° erhitzt. Der Röhreninhalt wird mit Aether extrahirt und durch Verdunsten des letzteren das Orthonitrilanilin in lichtgelben, bei 71° schmelzenden Krystallen erhalten. — Durch Reduction der oberflächlich gereinigten Nitrobase mit Zinnsalz und Salzsäure erhält man 70 Proc. der theoretischen Menge an reinem Orthophenylendiamin¹⁶⁴⁾.

Orthophenylendiamin krystallisirt aus Wasser in farblosen, glänzenden, quadratischen Blättchen, aus Chloroform in glänzenden grossen Krystallen. Es schmilzt bei 102° bis 103°¹⁶⁵⁾, siedet bei 252°⁸⁾ und ist sublimirbar⁹⁾. Es ist schwer löslich in kaltem Wasser, leicht löslich in heissem Wasser, Alkohol, Aether, Chloroform. Beim Erhitzen mit Brenzcatechin liefert Orthophenylendiamin Phenazin¹⁶⁴⁾

(s. S. 254). — Orthophenylendiamin erzeugt mit Toluylchlorid Anhydrotoluylidiamidobenzol in geringer Menge, neben Ditolyldiamidobenzol. — Salpetrige Säure¹⁷⁾, sowie Paradiazobenzolsulfosäure¹⁸⁾ verwandeln das Diamin in Azimidobenzol (s. S. 258). Beim Behandeln mit Chloressigsäureäther und nachheriger Digestion mit starker Salzsäure entsteht aus dem Orthodiamin ein, bei 135° schmelzender, in langen gelben Nadeln krystallisirender Körper, wahrscheinlich Orthophenylendiglycocol¹⁹⁾. — Wird Orthophenylendiamin (1 Mol.) in Acetessigester (2 Mol.) aufgelöst im Einschmelzrohr auf 170° erhitzt, so erhält man Krystalle von Phenylendiamidobuttersäure $C_{14}H_{16}N_2O_4$ ²⁰⁾. Dieser Körper schmilzt bei 176°, ist Säure und Base, giebt ein prächtiges Hydrochlorat, Chlorplatinat, aber keine Reaction mit Eisenchlorid. 30 proc. Salzsäure spaltet bei 120° wieder das Diamin ab. — Eine concentrirte alkoholische Lösung von Orthophenylendiamin absorbiert unter Wärmeentwicklung Cyangas und färbt sich dunkelbraun, wobei Dicyanorthophenylendiamin (s. S. 263) gebildet wird. — Zur Erkennung des Orthodiamins können folgende Reactionen dienen: Eine concentrirte salzsaure Lösung der Base bildet mit einer concentrirten Eisenchloridlösung rubinrothe Nadeln einer Azoverbindung²¹⁾ (s. S. 257). Mit Bittermandelöl übergossen, entwickelt das chlorwasserstoffsäure Diamin Salzsäure²³⁾. Eine alkoholische Lösung des Orthodiamins ($\frac{1}{2}$ mg) erzeugt beim Kochen mit einem Tropfen einer Lösung von Phenanthrenchinon in Eisessig einen hellgelben krystallinischen Niederschlag²²⁾, der, mit concentrirter Salzsäure behandelt, sich roth färbt (Diphenylenchinoxalin vergl. Bd. IV, S. 1220). — Ueber das Verhalten der Rhodanate, Cyanate beim Erwärmen, sowie über die Einwirkung von Säure auf die freie Base s. S. 251.

Salze des Ortho-Phenylendiamins^{9) 1b)}: Chlorhydrat $C_6H_5N_2 \cdot 2HCl$. Farblose prismatische Krystalle; in Salzsäure schwer, in Wasser leicht löslich. Bildet mit Platinchlorid ein Doppelsalz $C_6H_4(NH_2)_2 \cdot H_2PtCl_6$, das sich aus Wasser in braunrothen Nadelchen ausscheidet. — Saures Sulfat $C_6H_5N_2 \cdot H_2SO_4 + \frac{1}{2}H_2O$. Kleine glänzende Blättchen, in Wasser und Alkohol in der Kälte schwer, in der Wärme leicht löslich. Wird dieses Salz aus Alkohol umkrystallisirt, so scheidet sich aus der Lösung das neutrale Sulfat $(C_6H_5N_2)_2 \cdot H_2SO_4$ aus.

Derivate des o-Phenylendiamins, entstanden durch Substitution von Wasserstoffatomen des Benzolkerns.

Chlorphenylendiamin $C_6H_7N_2Cl = C_6H_5(NH_2)(NH_2)Cl$ ^{(1) (2) (4) 24)} wird erhalten aus Chlor-Orthodinitrobenzol, indem man dieses mit concentrirter Salzsäure übergießt und unter Erwärmen auf dem Wasserbade so lange Zinn einträgt, bis die anfangs dunkel gewordene Flüssigkeit wieder hell gefärbt erscheint. Das Zinn wird mit Schwefelwasserstoff entfernt, die Lösung mit Aetznatron übersättigt und mit Aether ausgeschüttelt. Aus letzterem hinterbleibt beim Abdestilliren ein beim Erkalten erstarrendes Oel, das zweimal aus Wasser unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt wird; kleine, farblose, rautenförmige Blättchen. Schmelzpunkt 72°. Löst sich ziemlich schwer in kaltem Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Mit Wasserdämpfen ist es etwas flüchtig. Die concentrirte wässrige Lösung giebt mit Silbernitrat einen weissen käsigen Niederschlag, der rasch nachdunkelt, beim Kochen wird die Silberlösung sofort reducirt. Die Base erzeugt mit Quecksilberchlorürlösung einen weissen, mit Kupfervitriol einen blauvioletten Niederschlag. Diese Fällungen sind in Säuren leicht löslich. — Die Salze des Chlorphenylendiamins sind in Wasser leicht löslich; sie färben sich an der Luft roth. Die Lösung des salzsauren Salzes giebt mit Eisenchlorid eine intensiv rothe Färbung und einen amorphem, dunkelbraunrothen Niederschlag. — Von Natriumamalgam wird die Base nur sehr langsam angegriffen.

Dichlor-o-phenylendiamin $C_6H_6Cl_2N_2 = C_6H_4(NH_2)(NH_2)ClCl$ ^{(1) (2) (3) (5) 25)} entsteht bei der Reduction von m-Dichlor-o-nitroanilin⁶⁾ mittelst Zinn und Salzsäure. — Krystallisirt aus Alkohol in langen, biegsamen, atlasglänzenden, weissen Nadeln, die bei 60,5° schmelzen.

Parabromorthophenylendiamin $C_6H_7N_2Br = C_6H_3(NH_2)(NH_2)Br$ entsteht bei der Reduction von o-Nitro-m-bromanilin^{26) 27)}, oder von o-Nitro-p-Bromanilin¹²⁾ mittelst Zinn und Salzsäure. Aus der von Zinn befreiten, alkalisch gemachten Lösung kann man die bromirte Base durch Ausschütteln mit Aether oder durch Ueberdestilliren mit Wasserdämpfen gewinnen. — Farblose, zarte, in Wasser, Alkohol und Chloroform leicht lösliche Nadeln, die bei 63° schmelzen. Die Base verbindet sich nur mit einem Molekül Säure. Von Natriumamalgam wird sie in o-Phenylendiamin übergeführt²⁶⁾.

Chlorhydrat $C_6H_7N_3Br \cdot HCl$ ⁽¹⁾, aus dem Sulfat und der äquivalenten Menge Chlorbarium gewonnen, bildet farblose Nadeln, die sich leicht in Wasser, schwer in concentrirter Salzsäure lösen. — Sulfat $C_6H_7N_3Br \cdot H_2SO_4$. Farblose Blätter, wenig löslich in kaltem Wasser, leicht löslich in kochendem Wasser und in Alkohol.

Paranitroorthophenylendiamin $C_6H_7N_3O_2 = C_6H_3(NH_2)(NH_2)(NO_2)$ wurde von Biedermann und Ledoux ⁽¹⁰⁷⁾ als ein Derivat des Paraphenylendiamins angesehen. Nach Ladenburg ⁽¹⁰⁸⁾ kommt der Verbindung die obige Constitutionformel zu. Der Körper wurde zuerst dargestellt von Gottlieb ⁽¹⁰⁸⁾ durch Kochen von Dinitranilin (Schmelzpunkt 185^0) mit Schwefelammoniumlösung. Das Rohproduct wird durch Zusatz von Salzsäure in das Chlorhydrat übergeführt, dieses mit Ammoniak zerlegt und die ausgeschiedene Base mehrmals aus heissem Weingeist umkrystallisirt. — Feine, lange, dunkelrothe Nadeln mit goldgelbem Schimmer. Schmilzt bei 195^0 , ist leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Einsäurige Base ⁽¹⁰⁸⁾ ⁽¹⁰⁹⁾.

Chlorhydrat $C_6H_7N_3O_2 \cdot HCl + H_2O$ ⁽¹⁰⁸⁾. Gelbbraune Nadeln oder Prismen, die bei durchfallendem Lichte hell braungrün erscheinen und sich in Wasser mit braungrüner Farbe lösen. — Platindoppelsalz $(C_6H_7N_3O_2)_2H_2PtCl_6$ ⁽¹⁰⁹⁾. Lange braunrothe Prismen. — Nitrat $C_6H_7N_3O_2 \cdot HNO_3$. Glänzende, grün, gelb und bläulich schillernde Blättchen. — Sulfat $(C_6H_7N_3O_2)_2H_2SO_4$. Grosse, fettglänzende, gelbliche Schuppen. — Oxalat $(C_6H_7N_3O_2)_2C_2O_4H_2$ ⁽¹⁰⁸⁾. Lange, braungelbe Prismen oder feine Nadeln, schwer löslich in Wasser. — Platincyanürdoppelsalz $(C_6H_7N_3O_2)_2 \cdot 2HCN + Pt(CN)_4$ ⁽¹⁰⁸⁾. Glänzende, breite, lichtbraungelbe Prismen, die erst bei 220^0 ganz wasserfrei werden.

Leitet man in eine mässig concentrirte Lösung von salpetersaurem Nitroorthophenylendiamin einen Strom salpetriger Säure ⁽¹⁰⁹⁾, so scheiden sich beim Erkalten der Flüssigkeit weitere Krystalle aus, die nach Griess ⁽⁸⁴⁾

Azimidonitrobenzol $(NO_2)C_6H_3 \begin{smallmatrix} N \\ | \\ N \end{smallmatrix} NH$ sind. Hofmann ⁽¹⁰⁹⁾ findet die

Zusammensetzung der Verbindung der Formel $C_6H_4N_4O_2$ entsprechend. — Der Körper krystallisirt aus Wasser in langen, weissen, bei 211^0 schmelzenden Nadeln. Sublimirt unter theilweiser Zersetzung. Schwer löslich in kaltem, leicht in siedendem Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether. Reagirt sauer und verbindet sich mit Basen. Verändert sich nicht beim Kochen mit Kalilauge oder Salzsäure.

Salze ⁽¹⁰⁹⁾. Kaliumsalz $C_6H_5N_4O_2K$. Abgeplattete Prismen, leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Kalilauge. — Silbersalz $C_6H_5O_4Ag$. Weisser, amorpher Niederschlag, verpufft beim Erhitzen. — Das Ammoniumsalz krystallisirt in Nadeln, ist sehr zersetzlich. Seine Lösungen fällen: Kupfersalze hellblau, Nickellösung hellgrün, Eisenoxydulsalze tief braunroth, Eisenoxysalze reifarben, Blei-, Zink-, Mangan- und Quecksilbersalze weissflockig.

Orthophenylendiaminsulfonsäure $C_6H_8N_2SO_3 + 1\frac{1}{2} H_2O =$ ⁽¹⁾ ⁽²⁾ ⁽³⁾ $C_6H_3(NH_2)(NH_2)(SO_3H) + 1\frac{1}{2} H_2O$ ⁽²⁸⁾ entsteht bei der Reduction von Orthodinitrobenzolsulfonsäure mittelst Schwefelwasserstoff oder mit Zinn und Salzsäure. Man behandelt eine ammoniakalische Lösung oder freie Dinitrobenzolsulfonsäure mit Schwefelwasserstoff, dampft die Lösung auf ein kleines Volum ein und setzt einen Ueberschuss von Essigsäure zu. Die nach 24 Stunden ausgeschiedene Krystallmasse wird mit kaltem Wasser gewaschen und aus heissem Wasser umkrystallisirt. — Zolllange, glasglänzende, rhombische Säulen mit schiefer Endfläche oder tafelförmige, mitunter auch nadelige Krystalle. Leicht löslich in heissem, schwer in kaltem Wasser; in Aether und Alkohol kaum löslich. Die Säure zersetzt sich beim Erhitzen, ohne vorher zu schmelzen. Sie reagirt stark sauer, giebt aber mit Basen schlecht charakterisirte Verbindungen. Sie vereinigt sich leicht mit Mineralsäuren und liefert beim Kochen mit salpetriger Säure und Bromwasserstoff die entsprechende Orthodibrombenzolsulfonsäure.

Chlorhydrat $C_6H_3(NH_2)_2SO_3H \cdot HCl$. Schwach röthlich gefärbte Nadeln, leicht löslich in heissem, schwieriger in kaltem Wasser.

Zinnchlorürchlorwasserstoffdiamidosulfobenzolsäure $C_6H_3(NH_2)_2SO_3H \cdot HCl \cdot SnCl_2$ bildet sich bei der Reduction der Dinitrosulfobenzolsäure mit Zinn und Salzsäure, und wird durch Umkrystallisiren aus wenig heissem Wasser gereinigt. — Kleine, farblose, glänzende Nadeln, die sich an der Luft gelblich färben. — Bromhydrat $C_6H_3(NH_2)_2SO_3H \cdot HBr$. Röthlich gefärbte, glänzende, kleine Säulen oder lange Nadeln. — Sulfat $[C_6H_3(NH_2)_2SO_3H]_2 \cdot H_2SO_4 + H_2O$. Wird erhalten durch Erwärmen der Amidosulfonsäure mit Schwefelsäure, die mit dem gleichen Volum Wasser verdünnt ist, bis Lösung eintritt. Beim Er-

kalten scheidet sich das Salz in farblosen glänzenden Tafeln ab, die bald trübe werden. — Aus der Mutterlauge krystallisirt ein Salz $C_6H_3(NH_2)_2SO_3H, H_2SO_4 + \frac{1}{2}H_2O$ in kleinen vierseitigen Prismen, die an der Luft gelblich werden.

Isomer oder vielleicht identisch mit obiger Säure ist die

Orthodiamidobenzolsulfonsäure $C_6H_3N_2SO_3$ von Post und Hard-tung²⁸⁾, die entsteht, wenn salzsaures Orthophenyldiamin mit der $7\frac{1}{2}$ -fachen Menge rauchender Schwefelsäure auf 100° erwärmt wird, oder wenn man Nitro-anilinsulfonsäure (aus Orthonitroanilin und Pyroschwefelsäure) mit Zinn und Salz-säure reducirt. — Fast farblose, sehr kleine und zarte Nadeln, welche nicht un-zersetzt schmelzen und in heissem Wasser ziemlich leicht löslich sind.

Calciumsalz $[C_6H_3(NH_2)_2SO_3]_2Ca + 3H_2O$; krystallisirt aus wässerigem Alkohol in braunen, derben Nadeln, die in Wasser sehr leicht löslich sind. — Bariumsalz $[C_6H_3(NH_2)_2SO_3]_2Ba + 5\frac{1}{2}H_2O$. Hellbraune, dünne, vierseitige Tafeln oder Nadeln, in Wasser sehr leicht löslich.

Derivate des o-Phenyldiamins, entstanden durch Substitu-tion von Wasserstoffatomen der Amidgruppen.

Phenylenderivate des Orthophenyldiamins. Phenazin, Azophenylen von Claus¹⁵³⁾ $C_{12}H_8N_2 = C_6H_4 \begin{matrix} (1)-N-(1) \\ (2)-N-(2) \end{matrix} > C_6H_4$, wurde von Claus erhalten

beim Glühen von meta- oder paraazobenzoësaurem Kalk mit Kalkhydrat. Das Destillat wurde in alkoholischem Ammoniak gelöst und in die Lösung Schwefel-wasserstoff eingeleitet. Das auffallende Hydrophenazin (Hydrazophenylen) liess sich durch einmalige Sublimation vollständig in Phenazin überführen. — In neuester Zeit hat Ris¹⁶⁴⁾ durch synthetische Darstellung des Körpers aus Ortho-phenyldiamin und Brenzcatechin denselben als eine Diorthoverbindung charak-terisirt. Nach Ris erhitzt man je 5 g Orthophenyldiamin und Brenzcatechin in Einschmelzröhren während 30 Stunden auf 200° bis 210°. Der Röhreninhalt wird alsdann mit Wasser ausgekocht und der Rückstand zunächst durch Subli-mation, hierauf durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol gereinigt. — Ris hat auch durch directes Erhitzen von Orthoamidophenol Phenazin erhalten¹⁶⁴⁾, während Bernthsen¹⁶⁵⁾ ein spurenweisses Auftreten des Körpers beim Durch-leiten von Anilin durch glühende Röhren beobachtete.

Phenazin bildet lange, hellgelbe, bei 170° bis 171° schmelzende Nadeln. Es siedet oberhalb 360° und ist ohne Zersetzung sublimirbar und mit Wasserdämpfen flüchtig. Es ist löslich in 50 Thln. kaltem Alkohol, leicht in heissem Alkohol, etwas schwerer in Aether und Benzol, sehr wenig in Wasser. Es verbindet sich mit Säuren und mit Salzen; mit ersteren zu wenig beständigen Verbindungen. In concentrirter Schwefelsäure löst sich Phenazin mit blutrother Farbe, die auf Zu-satz von Wasser in Gelb übergeht. Löst man den Körper in alkoholischem Am-moniak und leitet Schwefelwasserstoff ein, so scheiden sich silberglänzende Blätt-chen von Hydrophenazin (s. unten) aus¹⁵³⁾. Eine concentrirte salzsaure Lösung von Phenazin wird durch Zinnchlorür grün gefärbt; bei grösserer Verdünnung der Lösung erfolgt bloss Grünfärbung¹⁶⁵⁾. — Nach Bernthsen u. Schweitzer¹⁶⁷⁾ ist das Phenazin als Muttersubstanz der Farbstoffe der Toluylenrothgruppe an-zusehen und steht dasselbe auch in naher Beziehung zu den Safraninen (s. d.)¹⁶⁸⁾.

Salze¹⁶⁴⁾. Chlorhydrat $C_{12}H_8N_2, HCl$ entsteht beim Auflösen von Phenazin in kochender Salzsäure. Grosse rhombische Tafeln. Giebt an heisses Wasser Salzsäure ab. — Quecksilberdoppelsalz $C_{12}H_8N_2, 2HCl, 2HgCl_2$. — Platin-doppelsalz $(C_{12}H_8N_2)_2, H_2PtCl_6$. Goldglänzende Nadelchen. — Golddoppelsalz $C_{12}H_8N_2, HCl, AuCl_3$. Gelbe Fällung. — Bromhydrat $C_{12}H_8N_2, HBr$. Bräunliche Krystalle. — Jodhydrat $C_{12}H_8N_2, HJ$. Dunkelgrüne Nadeln. — Salpetersaures Quecksilberoxyd-Phenazin $C_{12}H_8N_2, Hg(NO_3)_2$. Beständige, rubinrothe Krystalle. — Salpetersaures Silberoxyd-Phenazin $C_{12}H_8N_2, AgNO_3$. Goldglänzende Blättchen. — Pikrat $C_{12}H_8N_2, C_6H_5(NO_2)_3OH$ ¹⁶⁴⁾ entsteht beim Vermischen gleicher Moleküle Pikrinsäure und Phenazin in heisser, benzolischer Lösung. Hell-gelbe Nadeln, die bei 160° sintern, bei 180° bis 190° schmelzen, in Alkohol und Chloroform reichlich, in Benzol und Aether schwer, in Ligroin fast unlöslich sind.

Phenazinchlorid $C_{12}H_8N_2Cl_2$, syn. Azophenylenchlorid¹⁶⁴⁾, entsteht beim Einleiten von Chlorgas in eine alkoholische Lösung von Phenazin. — Rothe Krystalle, die sich an feuchter Luft unter Chlorentwicklung gelb färben.

Phenazinbromid $C_{12}H_8N_2Br_2$, syn. Azophenylenbromid¹⁶³⁾, wird er-halten durch vorsichtiges Zusetzen von Brom zu einer Auflösung von Phenazin in Benzol. — Gelbe Nadeln, die sich an der Luft unter partieller Zersetzung roth färben.

Dichlorphenazin $C_{12}H_6Cl_2N_4$, syn. Dichlorazophenylene¹⁶³), entsteht beim Erhitzen von Phenazin mit Phosphorpentachlorid und Zerlegen des Productes mit Wasser. — Gelber, bei 144° schmelzender Körper.

Nitrophenazin $C_{12}H_7(NO_2)N_4$, syn. Nitroazophenylene¹⁶³), bildet sich bei achtstündigem Sieden von Phenazin mit Salpeterschwefelsäure. — Feine, gelbgrüne, bei 209° bis 210° schmelzende Nadelchen. Unzersetzbar sublimierbar. Der Nitrokörper wird in alkoholischer Ammoniaklösung durch Schwefelwasserstoff reducirt, wobei ein rother, in Säuren leicht löslicher Körper entsteht, wahrscheinlich ein Amidophenazin (Amidoazophenylene¹⁶³).

Methylphenazin, Phentolazin $C_{13}H_{10}N_2 = C_6H_4 \begin{matrix} (1) \cdot N \cdot (1) \\ (2) \cdot N \cdot (2) \end{matrix} > C_6H_5 (4) CH_3$

wurde zuerst dargestellt von Herz¹⁶⁸) durch fünfzigstündiges Erhitzen gleicher Moleküle Brenzkatechin und Orthotoluylendiamin ($CH_3:NH_2:NH_2 = 1:3:4$) im Einschmelzrohr auf 200° bis 220°. Die Reactionsmasse wurde mit Wasser ausgezogen, der Rückstand am Rückflusskühler in kochendem Weingeist gelöst. Aus der alkoholischen Lösung schied sich auf Zusatz von Wasser eine flüssige schwarze Masse aus, aus deren Filtrat das Methylphenazin in hellgelben Nadeln auskristallisirte. Die Ausbeute an reinem Methylphenazin betrug etwa die Hälfte vom Gewicht des angewandten Brenzkatechins. — Bernthsen¹⁶⁷) ist es gelungen, durch Einwirkung von salpetriger Säure auf das „einfachste Toluylenroth“ (s. dieses) das gleiche Methylphenazin zu erhalten, wonach das Toluylenroth als ein Dimethylamidomethylphenazin aufzufassen wäre (s. Art. Toluylenroth).

Methylphenazin schmilzt bei 117°, sublimirt in Nadeln, destillirt unter theilweiser Zersetzung gegen 350° und ist mit Wasserdämpfen, allerdings schwer, flüchtig. Sein Dampf bewirkt Hustenreiz und Niessen. In kaltem Ligroin und kochendem Wasser ist es schwer, in den übrigen Lösungsmitteln leicht löslich. Methylphenazin löst sich in verdünnten Säuren mit gelber, in concentrirter Schwefelsäure mit blutrother Farbe¹⁶⁸). Die salzsaure Lösung wird durch Zusatz von siedendem Wasser zersetzt, wobei die freie Base in Nadeln ausfällt¹⁶⁷). — Leitet man in eine kalte alkoholische Lösung des Methylphenazins, nach Zusatz von etwas Ammoniak, Schwefelwasserstoff ein, so geseht die Lösung zu einem Brei aus weissen, silberglänzenden Blättchen, die sich an der Luft rasch verändern. Offenbar entsteht der gleiche Körper, Hydromethylphenazin, auch beim Erhitzen von Brenzkatechin mit Orthotoluylendiamin, oxydirt sich jedoch an der Luft sofort weiter zu Methylphenazin¹⁶⁸). In der verdünnten salzsauren Lösung des Methylphenazins erzeugt Zinnchlorür einen voluminösen grünen Niederschlag, welcher beim Kochen sich löst; beim Erkalten scheidet sich die Verbindung in gekrümmten grünen Nadeln wieder ab. Selbst in sehr verdünnten Lösungen entsteht noch eine grüne Färbung¹⁶⁷).

Platinchloriddoppelsalz $(C_{13}H_{10}N_2)_2 \cdot H_2PtCl_6$ ¹⁶⁸). Hellgelbe Blättchen (aus verdünnter Salzsäure mit 6 Mol. H_2O); aus Weingeist umkristallisirt, röthlichgelbe Blättchen, mit 3 Mol. H_2O .

Pikrat $C_{13}H_{10}N_4 \cdot C_6H_5(NO_2)_3OH$ ¹⁶⁸) krystallisirt aus heissem Benzol in gelben, kugeligen Aggregaten und schmilzt unter Schwärzung gegen 168°.

Hydrophenazin $C_{13}H_{10}N_2 = C_6H_4 \begin{matrix} (1) \cdot NH \cdot (1) \\ (2) \cdot NH \cdot (2) \end{matrix} > C_6H_4$, syn. Hydrazophenylene, wurde dargestellt von Claus¹⁶³) durch Auflösen von Phenazin (1 Thl.) in Alkohol (60 Thle.), Sättigen der Lösung mit Ammoniak und hierauf mit Schwefelwasserstoff. — Weisse oder schwach lichtgelbe rhombische Blättchen, die an der Luft leicht bläulich werden. Zersetzt sich beim Schmelzen. Fast unlöslich in Wasser und Benzol, sehr schwer löslich in kochendem Alkohol. Löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit tiefgrüner Farbe, die auf Zusatz von mehr Schwefelsäure in Roth übergeht. Wasser färbt die schwefelsaure Lösung wieder grün. — Hydrophenazin geht bei längerem Kochen mit Alkohol an der Luft, sowie beim Sublimiren für sich in Phenazin über.

Lässt man eine Lösung von Hydrophenazin in Schwefelsäure an der Luft stehen, so tritt unter Grünfärbung der Lösung Oxydation ein, und es wird eine Base $C_{24}H_{18}N_4$ ¹⁶⁸) gebildet. Die freie Base ist höchst unbeständig. Ihre Salze entstehen, auch wenn eine Lösung von Hydrophenazin mit Säuren versetzt wird. Beim Vermischen dieser Lösungen mit Alkalien entstehen verschieden gefärbte Niederschläge.

Salze der Base $C_{24}H_{18}N_4$ ¹⁶³). — Chlorhydrat $C_{24}H_{18}N_4 \cdot 2HCl$. Blaugrüne, glänzende, zollange Nadeln. — Platindoppelsalz $C_{24}H_{18}N_4 \cdot H_2PtCl_6$. Feine grüne Nadeln. — Sulfat $C_{24}H_{18}N_4 \cdot H_2SO_4$. Feine, dichte, olivengrüne Nadeln. Verliert beim Umkristallisiren aus Wasser Schwefelsäure.

Toluidid des Orthophenylendiamins. Diparatolnyl-ortho-phenylen-diamin $C_{22}H_{20}N_2O_2 = C_6H_4(NHC_6H_7O)_2$ ¹⁶⁾ entsteht neben Tolenylphenylamidin bei der Einwirkung von Paratoluychlorid auf Orthophenylendiamin bei Gegenwart von Benzol. Das Gemenge wird in Eisessig gelöst und durch Zusatz von Wasser das Toluidid gefällt. — Derbe, bei 228° schmelzende Nadeln. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, leicht löslich in heissem Eisessig. Beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure auf 170° zerfällt die Verbindung in p-Toluylsäure und Tolenylphenylenamidin.

Harnstoffe des Orthophenylendiamins. Monoorthoamidodiphenylharnstoff $C_{13}H_{13}N_3O = CO < \begin{smallmatrix} NHC_6H_4NH_2 \\ NHC_6H_5 \end{smallmatrix} >$ ³¹⁾ wird erhalten, wenn man zu der Lösung von etwas überschüssigem Orthophenylendiamin in Benzol Phenylcyanat, mit Benzol verdünnt, in kleinen Portionen zufügt. Der amorphe Niederschlag wird abgesaugt, mit Benzol gewaschen und mehrmals aus heissem Alkohol umkrystallisirt. — Weisse, seidenglänzende Nadelchen, leicht löslich in Eisessig, schwer in Alkohol und Benzol, unlöslich in Aether. Bei 183° schmilzt die Substanz, wobei sie in Orthophenylharnstoff (s. unten) und Anilin zerfällt.

Orthophenylharnstoff $C_7H_6N_2O = C_6H_4 < \begin{smallmatrix} NH \\ NH \end{smallmatrix} > CO$ ³²⁾ entsteht beim Erhitzen von Orthoamidophenylurethan (s. unten). — Kleine, farblose, stark glänzende Blättchen, die bei 305° unter Braunfärbung schmelzen. Löslich in Alkohol, schwer löslich in siedendem Wasser. Unlöslich in verdünnten Säuren.

Orthophenylendiharnstoff $C_8H_{10}N_4O_2 = C_6H_5 < \begin{smallmatrix} NHCONH_2 \\ NHCONH_2 \end{smallmatrix} >$ ¹⁴⁾ wird dargestellt durch Vereinigung der wässrigen Lösungen von gleichen Gewichtstheilen Orthophenylendiaminchlorhydrat und Kaliumcyanat. Das gebildete Cyanat $C_6H_4 < \begin{smallmatrix} NH_2HCON \\ NH_2HCON \end{smallmatrix} >$ lagert sich sofort in Diharnstoff um, der sich in feinen farblosen Nadeln ausscheidet. Man filtrirt, presst ab und krystallisirt aus heissem verdünntem Alkohol um. — Zarte Nadeln, die bei 290° schmelzen und schon unter dieser Temperatur in schillernden Blättchen sublimiren. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, schwerer in Wasser, Aether, Chloroform, Benzol.

Urethan des Orthophenylendiamins. Orthamidophenylurethan $C_9H_{12}N_2O_2 = C_6H_4 < \begin{smallmatrix} NH_2 \\ NHCOC_2H_5 \end{smallmatrix} >$ ³³⁾ entsteht durch Reduction des Orthonitrophenylurethans (aus Orthonitroanilin und Chlorkohlensäureäther) mittelst Zinn und Salzsäure. Nach dem Entfernen des Zinns durch Schwefelwasserstoff und Eindampfen des Filtrats erhält man das salzsaure Salz in farblosen grossen Tafeln, die in Wasser ungemein löslich sind. Die wässrige Lösung dieses Salzes wird alkalisch gemacht, mit Aether extrahirt und die Base nach dem Abdestilliren des Aethers durch Umkrystallisiren aus Wasser oder aus einem Gemisch von Aether und Ligroin gereinigt. — Farblose, asbestartige Nadeln, welche bei 86° schmelzen. Wird die Base über ihren Schmelzpunkt erhitzt, so zerfällt sie in Alkohol und Orthophenylharnstoff (s. oben). Vermischt man wässrige Lösungen vom salzsauren Salze der Base und von Kaliumnitrit, so scheiden sich nach einiger Zeit farblose Nadelchen aus, die nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol bei 73° schmelzen. Ihre empirische Formel ist $C_9H_9N_3O_2$. Nach Gries³⁴⁾ wäre der Körper ein Azimido-phenylurethan $C_6H_4 < \begin{smallmatrix} N \\ N \end{smallmatrix} > NCOOC_2H_5$.

Thioharnstoffe des Orthophenylendiamins. Monoorthoamidodiphenylthioharnstoff $C_{13}H_{13}N_3S = CS < \begin{smallmatrix} NHC_6H_4NH_2 \\ NHC_6H_5 \end{smallmatrix} >$ ³¹⁾ entsteht beim Eintragen der berechneten Menge Phenylsenföl (das mit Benzol verdünnt wird) in eine warme Lösung von Orthophenylendiamin in Benzol. Die sich ausscheidenden Krystalle werden aus Alkohol umkrystallisirt. — Glänzende, farblose Prismen, die in Alkohol und Eisessig leicht löslich, in Benzol schwer, in Aether unlöslich sind. — Beim Erhitzen auf 141° sintert der Körper unter theilweiser Verflüssigung zusammen, wobei er in Orthophenylthioharnstoff und Anilin zerfällt.

Orthophenylthioharnstoff $C_7H_6N_2S = C_6H_4 < \begin{smallmatrix} NH \\ NH \end{smallmatrix} > CS$ ¹⁴⁾ wird dargestellt durch Auflösen von 1 Mol. Orthophenylendiaminchlorhydrat und etwas mehr als 2 Mol. Rhodanammonium in Wasser und Eindampfen der Lösung auf dem Wasserbade bis zur Syrupconsistenz. Das so gebildete

Dirhodanat $C_6H_4 \begin{smallmatrix} NH_2CSNH \\ NH_2CSNH \end{smallmatrix}$ ist leicht löslich in Wasser. Man erhitzt die Masse in einem Luftbade eine Stunde lang auf 120° bis 130° und digerirt das Product mit kaltem Wasser, welches das Nebenproduct Thioharnstoff löst. Der Rückstand wird in wenig siedendem Alkohol gelöst, mit Wasser gefällt und wiederholt unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt. Farblose Blätter, die beim Erhitzen schwarz werden und gegen 200° schmelzen. — Meta- und Paraphenylendiamin liefern beim Behandeln mit Rhodanammonium oder Rhodankalium keinen Monothioharnstoff, sondern Dithioharnstoffe (s. unten). — Nach Steiner³³⁾ entsteht Orthophenylthioharnstoff als Hauptproduct, neben Orthophenylsenfö (s. unten), beim Durchschütteln der wässerigen Lösung von Orthophenylendiaminchlorhydrat mit, in Chloroform gelöstem, Thiocarbonylchlorid. Der entstehende Niederschlag wird nach dem Abfiltriren in Alkohol gelöst, mit Thierkohle gekocht und durch Zusatz von Wasser gefällt. Steiner fand den Schmelzpunkt bei 298° (uncorr.).

Diallylorthophenylendithioharnstoff $C_{14}H_{18}N_4S_2 = C_6H_5NHCSNH \begin{smallmatrix} C_6H_5NHCSNH \\ C_6H_5NHCSNH \end{smallmatrix} > C_6H_5$ ³¹⁾ wird gebildet beim Kochen einer alkoholischen Lösung von Orthophenylendiamin mit Allylsenfö. Das Product wird mit Wasser gefällt und aus heissem Alkohol umkrystallisirt. — Weisse, verfilzte Nadelchen, schwer löslich in Aether und Benzol, leicht in Eisessig. Bei $158,5^{\circ}$ schmilzt die Verbindung, wobei Orthophenylthioharnstoff gebildet wird und sofortiges Wiedereinstarren erfolgt.

Diphenylorthophenylendithioharnstoff $C_{20}H_{18}N_4S_2 = (C_6H_5NHCSNH)_2C_6H_5$ ³¹⁾ wird erhalten durch Vermischen der berechneten Menge Orthophenylendiamin (in Alkohol gelöst) mit Phenylsenfö und Digeriren der Lösung auf dem Wasserbade. Nach einigen Stunden wird das ausgeschiedene Rohproduct mit heissem Alkohol extrahirt. — Aus letzterem krystallisirt der Harnstoff in glänzenden weissen Blättchen, die bei 151° sintern ohne zu schmelzen, wobei Spaltung eintritt in Diphenylthioharnstoff (der wegsublimirt) und Orthophenylthioharnstoff. Demzufolge schmilzt der Rückstand bei 290° unter Schwärzung.

Senfö des Orthophenylendiamins. Orthophenylsenfö $C_6H_4(NCS)_2$ ³³⁾ entsteht in kleiner Menge neben o-Phenylthioharnstoff (s. o.) beim Versetzen der wässerigen Lösung des Diaminchlorhydrats mit einer Auflösung von Thiocarbonylchlorid in Chloroform. Die saure Lösung wird mit Natronlauge neutralisirt und die entstandene flockige Fällung mit der Pumpe abfiltrirt. Das Filtrat hinterlässt nach dem Abdestilliren des Chloroforms eine harzige Masse, welche man mit Ligroin extrahirt. Aus diesem scheidet sich allmählig das rohe Senfö aus, das durch Destillation mit überhitztem Wasserdampf gereinigt wird. Die im Destillat enthaltenen Oeltropfen werden mit Ligroin aufgenommen, woraus die Verbindung in vierkantigen dünnen Blättchen, oder in Nadeln krystallisirt. Das Senfö schmilzt bei 59° , riecht wie alle Senföle, ist in Benzol, Ligroin, Chloroform, Aether leicht löslich. Mit Ammoniak und Alkohol vereinigt es sich zu krystallinischen Verbindungen.

Azoderivate des Orthophenylendiamins. Base $C_{24}H_{18}N_6O$ ²¹⁾. Das salzsaure Salz dieser Base wurde zuerst erhalten von Griess⁸⁾ aus der salzsauren Auflösung von Orthophenylendiamin durch Zusatz von Eisenchlorid. Auch Sal-kowsky⁹⁾ erhielt das Salz auf die gleiche Weise. Griess schrieb der zu Grunde liegenden Base die Formel $C_{12}H_{10}N_4$ zu; später ermittelte Rudolph²¹⁾ die richtige Zusammensetzung der Base, die von Wiesinger³⁵⁾ näher studirt wurde. Letzterer ist geneigt, den Körper für eine Azoxyverbindung zu halten. — Fügt man zu einer erwärmten, ziemlich gesättigten Lösung von salzsaurem Orthodiamin eine nicht zu gesättigte Lösung von Eisenchlorid, so scheiden sich bald lange rubinrothe Nadeln in reichlicher Menge aus. Man löst dieses Salz in Wasser und versetzt die nicht zu concentrirte Lösung mit reiner Sodalösung. Als bald scheidet sich die Base als ockergelber krystallinischer Niederschlag aus, der in Alkohol und in Wasser nur sehr schwer und nur unter theilweiser Zerlegung löslich ist. Beim Erwärmen wird die Base vollständig zersetzt.

Das salzsaure Salz $C_{24}H_{18}N_6O \cdot 2HCl + 5H_2O$ ³⁶⁾ verliert über Schwefelsäure 4 Mol. Wasser und wird dabei braun. Bei anhaltendem Erhitzen auf 100° wird das Salz wasserfrei, fast schwarz und besitzt einen grünen Schiller.

Sulfat $C_{24}H_{18}N_6O \cdot H_2SO_4 + 3H_2O$ ³⁶⁾, durch Auflösen der Base in verdünnter Schwefelsäure erhältlich, bildet stark glänzende Nadeln vom Aussehen des Chromsäureanhydrids; ist viel beständiger als das Chlorhydrat.

Azimidobenzol $C_6H_5N_3 = C_6H_4 \begin{smallmatrix} N \\ | \\ N \end{smallmatrix} NH^{18)} 34)$ wurde von Ladenburg¹⁷⁾ entdeckt und unter dem Namen Amidoazophenylen beschrieben. Es entsteht beim Eintragen von verdünnter Kaliumnitridlösung in eine sehr verdünnte Lösung von schwefelsaurem Orthophenylendiamin¹⁷⁾, sowie beim Versetzen einer wässrigen Lösung von salzsaurem Orthodiamin mit Paradiazobenzolsulfosäure¹⁸⁾. Durch mehrfaches Umkrystallisiren des Rohproductes aus einem Gemisch von Benzol und Toluol erhält man den Körper in weissen, perlmutterglänzenden Nadeln, die bei 98,5° schmelzen. Sehr beständig an der Luft. Wird durch Eisenchlorid nicht verändert¹⁷⁾.

Amidine des Orthophenylendiamins. Diese Amidine sind Anhydroverbindungen von Säurederivaten des Orthophenylendiamins. Die Säurederivate dieser Base (wie diejenigen der Orthodiamine überhaupt) zerfallen bei ihrer Entstehung sofort in Wasser und ein Anhydrid, das Amidin. Demzufolge erhält man die Amidine des Orthophenylendiamins durch blosses Kochen der Base mit organischen Säuren. Ferner entstehen diese Amidine bei der Reduction von Säurederivaten des Ortho-nitroanilins mittelst Zinn und Salzsäure. — Die Amidine sind feste Körper; in Wasser meist etwas löslich, sehr löslich in Alkohol. Sie schmelzen bei hohen Temperaturen und sind grösstentheils ohne Zersetzung flüchtig. Die Amidine sind sehr beständige, einsäurige Basen, deren Salze sich in Wasser sehr leicht lösen; am wenigsten löslich sind ihre Nitate. — Nach neuesten Arbeiten von Hinsberg³⁶⁾ sind die Aldehydine (s. unten) als substituirte Amidine aufzufassen.

Methenylphenylenamidin, Methenylorthophenylendiamin³⁷⁾ $C_7H_5N_2 \cdot C_6H_4 \begin{smallmatrix} NH \\ | \\ N \end{smallmatrix} CH$ wird erhalten durch 5- bis 6stündiges Erhitzen von Orthophenylendiamin mit reiner Ameisensäure am Rückflusskühler. Das Product wird destillirt, wobei über 360° das Amidin übergeht, das durch Umkrystallisiren aus Wasser oder Alkohol leicht zu reinigen ist. Der Körper scheidet sich aus Alkohol in rhombischen Krystallen aus³⁸⁾. Er schmilzt bei 167° und siedet über 360°. Das Amidin ist leicht löslich in Säuren und daraus durch Ammoniak wieder fällbar. — Seine Salze³⁷⁾ sind in Wasser ungemein löslich. — Salzsaures Salz $C_7H_5N_2, HCl + H_2O$. — Platindoppelsalz $(C_7H_5N_2)_2H_2PtCl_6$. — Golddoppelsalz $C_7H_5N_2, HCl, AuCl_3$. Federartige gelbe Krystalle.

Aethenylphenylenamidin, Anhydracetdiamidobenzol $C_8H_5N_2 = C_6H_4 \begin{smallmatrix} NH \\ | \\ N \end{smallmatrix} CHCH_3$ ³⁹⁾ wurde erhalten von Hübner u. Rudolph³⁹⁾ 40) durch Reduction von Orthonitracetanilid in eisessigsaurer Lösung mittelst Zinn. Man erwärmt auf 100°, verdünnt die Acetatlösung mit Wasser, fällt daraus das Zinn mit Schwefelwasserstoff und versetzt das Filtrat mit reiner Natronlauge. Ein Theil der Anhydrobase fällt sofort aus; der Rest wird der Lauge durch Aether entzogen. Nach Hübner und Retschy⁴¹⁾ entsteht der Körper auch bei der Reduction von Acetparabromonitroanilid mittelst Zinn und Salzsäure. Ladenburg¹²⁾ erhielt die Base beim Kochen von Orthophenylendiamin mit Eisessig. — Das Amidin bildet lange glänzende Nadeln, ist unzersetzt flüchtig und verdichtet sich aus dem Dampf in farblosen Blättern. Es schmilzt bei 170°³⁹⁾ (175°⁴²⁾; ist leicht löslich in kochendem Wasser, zerfliesslich in Aether und Alkohol.

Salzsaures Salz $C_8H_5N_2, HCl$ ³⁹⁾. Lange farblose Nadeln, in Wasser ungemein löslich. — Platinchloridverbindung $(C_8H_5N_2)_2H_2PtCl_6 + H_2O$ (?). Glänzende orangefarbene Nadeln. — Nitrat $C_8H_5N_2, NO_3H$ ³⁹⁾ entsteht durch Umsetzung des Chlorhydrats mit Silbernitrat. Derbe, fast farblose Nadeln, die mässig löslich in Wasser sind. — Saurer Sulfat $C_8H_5N_2, H_2SO_4$ ³⁹⁾ entsteht beim starken Ansäuern einer Lösung des Amidins mit Schwefelsäure. Lange, farblose, zerfliessliche Nadeln. — Neutrales Sulfat $(C_8H_5N_2)_2, H_2SO_4$ ³⁹⁾ wird aus einer Lösung der Base mit der berechneten Menge Schwefelsäure dargestellt, bildet kleine, undeutlich ausgebildete Krystalle.

Aethenylbromphenylenamidin $C_8H_7BrN_2 = C_6H_4Br \begin{smallmatrix} NH \\ | \\ N \end{smallmatrix} CCH_3$ entsteht nach Remmers²⁷⁾ bei der Reduction von Orthonitroparabromacetanilid mit Zinn und Salzsäure. Dieses gebromte Amidin krystallisirt in kleinen, undeutlichen Nadeln, aus heissem Wasser in Blättchen. Es ist wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in heissem Wasser und in Alkalien. — Das Chlorid bildet derbe, röthliche Nadeln, äusserst leicht löslich in Wasser und Salzsäure. — Nitrat. Schwerlösliche, farblose, sternförmig gruppirte Nadeln. — Platindoppelsalz. Röthliche Nadeln, schwer zersetzbar; in Wasser leicht, in Alkohol und besonders in Aether schwer löslich.

Aethenylamidophenylenamin, Aethenyltriamidobenzol $C_6H_2N_3 = C_6H_4NH_2 \langle \begin{smallmatrix} NH \\ N \end{smallmatrix} \rangle CCH_3$. Salkowsky ⁴³⁾ erhielt beim Kochen von Triamidobenzol $C_6H_4(NH_2)_3$ (1)(2)(3) mit Eisessig die Acetylverbindung dieses Amidins. Erwärmt man das Acetat mit Salzsäure, so entsteht das salzsaure Salz des Amidins. Salkowsky glaubt dasselbe Salz durch Reduction des β -Dinitroacetanilids mit Zinn und Salzsäure erhalten zu haben. Das Amidin selbst ist nicht isolirt worden. — Salzsaures Salz $C_6H_2N_3 \cdot 2HCl + 1\frac{1}{2}H_2O$. Stark glänzende, schwach röthlich gefärbte Krystalle, anscheinend dem triklinen System angehörig; leicht löslich in Wasser.

Acetyläthenyltriamidobenzol $CH_3C \langle \begin{smallmatrix} NH \\ N \end{smallmatrix} \rangle C_6H_4NHCOCH_3 + 2H_2O$ ⁴³⁾. Prismatische Krystalle; sehr leicht löslich in heissem, wenig in kaltem Wasser. Bei 100° wird der Körper wasserfrei.

Isomer oder vielleicht identisch mit obigem Amidin ist ein

Aethenyltriamidobenzol, das von Hobrecker ¹⁰⁶⁾ aus einem Phenylendiamin (welches?) durch Acetylierung, darauf folgende Nitrirung und Reduction des Nitroproductes dargestellt wurde. — Sein Amidin bildet lange weisse Nadeln, leicht löslich in Wasser und in Alkohol. — Das salzsaure Salz krystallisirt in dünnen, sehr leicht löslichen Nadeln. — Das Nitrat bildet schwerer lösliche, breite Nadeln.

Propenylphenylendiamin $C_9H_{10}N_2 = C_6H_4 \langle \begin{smallmatrix} NH \\ N \end{smallmatrix} \rangle C \cdot C_2H_5$ ³⁷⁾ entsteht beim Erhitzen von Orthophenylendiamin mit Propionsäure. — Krystallisirt aus Wasser in dünnen Blättchen, die in Alkohol und Aether leicht löslich sind. Das Amidin ist mit Wasserdämpfen flüchtig und siedet wenig über 360°. Alle Salze, mit Ausnahme des Pikrates, sind in Wasser sehr leicht löslich.

Salzsaures Salz $C_9H_{10}N_2 \cdot HCl$ krystallisirt erst aus syrupdicker Lösung. — Platindoppelsalz $(C_9H_{10}N_2)_2H_2PtCl_6 + 2H_2O$. Rothgelbe Krystalle. — Pikrinsaures Salz $(C_9H_{10}N_2 \cdot C_6H_2OH(NO_2)_3)_3$. Gelbe Nadeln (aus heissem Wasser).

Anhydrooxanilid $C_{14}H_{10}N_4 = C_6H_4 \langle \begin{smallmatrix} NH \\ N \end{smallmatrix} \rangle C \cdot C \langle \begin{smallmatrix} NH \\ N \end{smallmatrix} \rangle C_6H_4$ ¹²⁾ entsteht beim Kochen von Orthonitrooxanilid mit Zinn und Eisessig ¹²⁾. — Die Base krystallisirt aus Wasser in gelben Nadeln. Sie schmilzt über 300°, ist unzersetzt flüchtig, ziemlich löslich in Eisessig, schwer in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform und Aceton; unlöslich in Wasser, Schwefelkohlenstoff und Petroleum.

Salzsaures Salz $C_{14}H_{10}N_4 \cdot 2HCl + 2H_2O$. Farblose Nadeln oder Blättchen (aus starker Salzsäure). Gibt an Wasser alle Säure ab. — Das Platindoppelsalz bildet hellgelbe, in Wasser schwer lösliche Nadeln. — Sulfat $C_{14}H_{10}N_4 \cdot H_2SO_4 + 2H_2O$. Platte Nadeln. — Das Nitrat bildet farblose, in Wasser lösliche Nadeln.

Benzenylphenylenamin, Anhydrobenzdiamidobenzol, Benzenyldiamidobenzol $C_{13}H_{10}N_2 = C_6H_4 \langle \begin{smallmatrix} NH \\ N \end{smallmatrix} \rangle C \cdot C_6H_5$ ¹⁵⁾ wird erhalten bei der Reduction von Benzoylorthonitranilid mit Zinn und Salzsäure. Die Lösung der gebildeten Zinnchlorürverbindung wird eingetrocknet, der Rückstand mit etwas gesättigter Ammoniaklösung angerührt und mit schwefelhaltiger Schwefelammoniumlösung erwärmt. Die Anhydrobase bleibt ungelöst und wird mit Wasser ausgewaschen. — Das Amidin scheidet sich aus Wasser in kleinen farblosen Nadelchen, aus Eisessig in glänzenden rhombischen (?) Tafeln ab. Es schmilzt bei ungefähr 280°; ist wenig löslich in Benzol, Chloroform, Wasser, ziemlich leicht in Alkohol und in Eisessig. Benzoylchlorid wirkt auch bei hoher Temperatur nicht auf die Base ein. Mit Schwefelsäure bildet die Base eine sehr zersetzliche Sulfonsäure $C_{13}H_9N_2SO_3H$, deren Salze gut krystallisiren.

Salzsaures Salz $C_{13}H_{10}N_2 \cdot HCl$ ¹⁵⁾. Lange farblose Nadeln, leicht löslich in Wasser. — Doppelsalz $(C_{13}H_{10}N_2)_2H_2PtCl_6$. Gelbe Nadelchen. — Jodwasserstoffsäures Salz $C_{13}H_{10}N_2 \cdot HJ + H_2O$ ¹⁵⁾ wurde erhalten durch anhaltendes Kochen des Trijodides. Lange hellgelbe Nadeln. — Trijodid $C_{13}H_{10}N_2 \cdot HJ_3$ ¹⁶⁾ entsteht beim Erhitzen der Base mit Jod (6 Mol.) in alkoholischer Lösung. Jodähnliche, grünlich schimmernde Blättchen. Verliert bei 230° bis 235°, ehe es schmilzt, Jod. Auch bei anhaltendem Kochen entweicht Jod (2 At.). Leicht löslich in Alkohol, schwieriger in Eisessig, unlöslich in Wasser, Aether, Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Benzol. — Sulfat ¹⁵⁾ $(C_{13}H_{10}N_2)_2H_2SO_4 + 1\frac{1}{2}H_2O$. Lange farblose Nadeln, wenig löslich in kaltem, leicht löslich in kochendem Wasser. — Nitrat $C_{13}H_{10}N_2 \cdot HNO_3$ ¹⁵⁾. Farblose, am Lichte gelb werdende Nadeln. —

Das oxalsäure Salz¹⁵⁾ bildet lange farblose Nadeln, ist sehr schwer löslich in Wasser und zerfällt beim Kochen in Oxalsäure und Base.

Brombenzenylphenylenamidin $C_{13}H_9BrH_2 = C_6H_5 \cdot C \equiv N \cdot H \cdot C_6H_3Br$ entsteht bei der Reduction von Benzparabromorthonitranilid⁴⁶⁾ 46). Kleine, bei 200° schmelzende Nadeln. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol.

Chlorhydrat $C_{13}H_9BrN_2HCl$. Feine, in Wasser mässig lösliche Nadeln. — Nitrat $C_{13}H_9BrN_2 \cdot HNO_3$. In Wasser schwer lösliche Flocken. — Sulfat $C_{13}H_9BrN_2 \cdot H_2SO_4$. Sehr kleine, in Wasser sehr schwer lösliche Nadeln.

Nitrobenzylphenylenamidin, Nitroanhydrobenzdiamidobenzol $C_{13}H_9N_3O_2 = C_6H_3NO_2 \cdot \begin{smallmatrix} N \\ \diagup \diagdown \\ NH \end{smallmatrix} \cdot C_6H_5$ oder $C_6H_4 \cdot \begin{smallmatrix} N \\ \diagup \diagdown \\ NH \end{smallmatrix} \cdot C_6H_4NO_2$ ¹⁵⁾ wird erhalten durch Auflösen des Amidins in starker rauchender Salpetersäure, Fällen mit Wasser, Auflösen des Niederschlages in kochendem Eisessig und Wiederausfällen mit Wasser. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man den Nitrokörper in gelben Nadelchen, die bei 196° schmelzen. Die Verbindung ist sehr schwer löslich in Wasser, Chloroform und Aether, leicht löslich in heissem Alkohol und Eisessig. Sie bildet mit starken Säuren Salze, die sehr leicht zerlegt werden.

Amidobenzenylphenylenamidin, Amidoanhydrobenzdiamidobenzol¹⁵⁾ $C_{13}H_{11}N_3 = C_6H_3(NH_2) \cdot \begin{smallmatrix} N \\ \diagup \diagdown \\ NH \end{smallmatrix} \cdot C_6H_5$ oder $C_6H_4 \cdot \begin{smallmatrix} N \\ \diagup \diagdown \\ NH \end{smallmatrix} \cdot C_6H_4NH_2$ wird durch Reduction obiger Nitroverbindung mittelst Zinn und Salzsäure erhalten. — Zweisäurige Base. Bildet kleine Nadelchen, die bei 240° schmelzen, in Wasser kaum, in Alkohol leicht löslich sind.

Salzsaures Salz $C_{13}H_{11}N_3 \cdot 2HCl$ ¹⁵⁾. Farblose Blättchen, sehr löslich in Wasser, wenig in Salzsäure. — Nitrat $C_{13}H_{11}N_3 \cdot 2HNO_3$. Kleine, leicht lösliche Nadeln, die sich rasch bräunen. — Sulfat $C_{13}H_{11}N_3 \cdot H_2SO_4 + 2H_2O$ ¹⁵⁾. Farblose breite Nadeln, in heissem Wasser schwer löslich; leichter löslich in Säuren.

Benzenyloxydimethylphenylenamidin, Dimethylanhydrobenz-diamidobenzolhydroxyd¹⁶⁾ $C_{15}H_{16}N_2O = C_6H_4 \cdot \begin{smallmatrix} N(CH_3)_2(OH) \\ \diagup \diagdown \\ N=C \cdot C_6H_5 \end{smallmatrix}$. Das Superjodid dieser Base entsteht beim Erhitzen des Amidins mit Jodmethyl auf 180°. — Die freie Base, aus dem Jodid durch Kalilauge abgeschieden, bildet weisse Flocken, die nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol bei 152° schmelzen. Die Base schmeckt bitter, ist unlöslich in heissem Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol und in Kalilauge, leicht in kochendem Alkohol.

Salzsaures Salz $C_{15}H_{16}N_2Cl + H_2O$ ¹⁶⁾. Grosse farblose, leicht lösliche Tafeln, die rasch verwittern. — Doppelsalz $(C_{15}H_{16}N_2Cl)_2PtCl_4$. Orange gelber, krystallinischer, in Wasser sehr wenig löslicher Niederschlag. Jodwasserstoffsäures Salz $C_{15}H_{16}N_2J$ ¹⁶⁾ wird durch Kochen des Superjodids in alkalischer Lösung mit Bleioxydhydrat erhalten. Krystallisiert aus Wasser in fast farblosen Nadeln, die bei 280° schmelzen, in heissem Wasser und kochendem Alkohol sehr leicht löslich sind. — Trijodid $C_{15}H_{16}N_2J_3$ ¹⁶⁾ krystallisiert aus Alkohol in langen, rothbraunen Nadeln, die bei 140° bis 141° schmelzen, in Wasser unlöslich, in Alkohol leichter, in kochendem Eisessig sehr leicht löslich sind. Nitrat $C_{15}H_{16}N_2 \cdot NO_3$ ¹⁶⁾. Farblose leicht lösliche Krystalle. Sulfat $C_{15}H_{16}N_2SO_4H + H_2O$ ¹⁶⁾. Derbe Krystalle, leicht löslich in Wasser.

Benzenyläthylphenylenamidin $C_{15}H_{14}N_2 = C_6H_5 \cdot \begin{smallmatrix} N(C_2H_5) \\ \diagup \diagdown \\ N=C_6H_4 \end{smallmatrix}$ ⁴⁴⁾. Das

jodwasserstoffsäure Salz dieser Base entsteht beim Erhitzen von Benzenylphenylenamidin mit Jodäthyl auf 180°. — Aus der Lösung dieses Salzes fällt auf Zusatz von Natriumbicarbonat die Base als dicker weisser, in Wasser ziemlich löslicher Niederschlag.

Salzsaures Salz $C_{15}H_{14}N_2 \cdot HCl$ ⁴⁴⁾. Lange, farblose, in Wasser leicht lösliche Nadeln. Basisches Sulfat $(C_{15}H_{14}N_2)_2H_2SO_4$. Farblose Nadeln, in Wasser leicht löslich.

Benzenyloxydiäthylphenylenamidin, Diäthylanhydrobenz-diamidobenzolhydroxyd $C_{17}H_{20}N_2O = C_6H_4 \cdot \begin{smallmatrix} N(C_2H_5)_2HO \\ \diagup \diagdown \\ N=C \cdot C_6H_5 \end{smallmatrix}$ ¹⁶⁾. Das Super-

jodid entsteht bei achtstündigem Erhitzen von Benzenylphenylenamidin mit Jodäthyl (6 Mol.) auf 200°. — Die freie Base, aus dem Jodid durch Kalilauge abgeschieden, bildet kleine glänzende Krystalle. Schmelzpunkt 132°. Unlöslich in Wasser und Alkalien, schwer löslich in kaltem Alkohol, ziemlich leicht in kochen-

dem; zerfließlich in Benzol, Chloroform, Ligroin. Schmeckt sehr bitter. Die Salze werden durch Ammoniak und Soda, selbst bei 100° nicht zerlegt. Kalilauge zerlegt sie nur in der Hitze.

Salzsaures Salz $C_{17}H_{19}N_3Cl + 2H_2O$ ¹⁶⁾. Derbe farblose Tafeln. Sehr leicht löslich in Wasser. Bei 125° wasserfrei. Verwittert über Schwefelsäure. — Doppelsalz $(C_{17}H_{19}N_3Cl)_2PtCl_4$. Orange gelber, krystallinischer Niederschlag. — Jodwasserstoffsaltz $C_{17}H_{19}N_3J$ ¹⁶⁾ entsteht beim Kochen des Trijodids in alkoholischer Lösung mit Bleihydroxyd. — Hellgelbe Nadeln, löslich in Wasser unter Abgabe von Jodwasserstoff. — Trijodid $C_{17}H_{19}N_3J_3$ ¹⁶⁾. Krystallisiert aus einem Gemisch von Alkohol und Chloroform in dunkelbraunrothen Tafeln, aus Alkohol in hellbraunen Nadeln. Das Trijodid schmilzt bei 154° bis 155°, ist unlöslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht löslich in Eisessig und Alkohol. — Das Nitrat ist ein Oel. — Sulfat $C_{17}H_{19}N_3SO_4H + H_2O$ ¹⁶⁾. Derbe farblose Tafeln, die über Chlorcalcium trübe und bei 120° wasserfrei werden.

Benzenyloxydiisomylphenylenamidin, Monoamylanhydrobiamidobenzol $C_{18}H_{20}N_2 = C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{N}(C_5H_{11}) \\ \text{N} = C.C_6H_5 \end{smallmatrix}$ ¹⁶⁾. Das jodwasserstoffsäure Salz dieses Amidins

entsteht neben dem Trijodid der Diisomylverbindung (s. unten) beim Erhitzen von Benzenyphenylenamidin mit Amyljodid auf 160° bis 180°. Durch Extrahiren des Reactionsproductes mit heissem Wasser und Eindampfen des Extractes erhält man das Jodid in langen hellgelben Nadeln. — Die Base fällt aus einer Lösung ihrer Salze auf Zusatz von Natriumcarbonat als weisse Masse aus. Nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol bildet sie kleine rhombische Tafeln.

Salzsaures Salz $C_{18}H_{20}N_2.HCl$ ¹⁶⁾. Lange schwer lösliche Nadeln. — Jodid $C_{18}H_{20}N_2.HJ$ ¹⁶⁾. Lange, hellgelbe Nadeln. Schmeckt sehr bitter. — Sulfat $C_{18}H_{20}N_2.H_2SO_4 + 2H_2O$ ¹⁶⁾. Lange farblose Nadeln.

Benzenyloxydiisomylphenylenamidin, Diisomylanhydrobenzodiamidobenzolhydroxyd $C_{23}H_{32}N_2O = C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{N}(C_5H_{11})_2OH \\ \text{N} = C.C_6H_5 \end{smallmatrix}$ ¹⁶⁾. Das Tri-

jodid dieser Base entsteht bei 24stündigem Erhitzen auf 160° bis 165° von Isoamyljodid (3 Mol.) mit Benzenyphenylenamidin. Die ausgeschiedenen dunkeln Krystalle werden wiederholt aus kochendem Alkohol umkrystallisiert. — Die freie Base aus dem Nitrat durch Kalilauge abgeschieden, krystallisiert aus Alkohol in derben glasglänzenden Krystallen. Bei erstmaligem Erhitzen schmilzt die Base bei 80° bis 81°. Nach dem Erstarren steigt der Schmelzpunkt auf 91° bis 92°, um hierauf wieder auf 80° bis 81° zu fallen. Der Körper ist unlöslich in Wasser und Alkalien, leicht löslich in Benzol, Aether, Chloroform, Ligroin.

Dichlorid $C_{23}H_{31}N_2Cl.HCl + H_2O$ und $+ 3H_2O$ ¹⁶⁾. Farblose, derbe, glänzende Krystalle, leichter löslich in Wasser als in Salzsäure. — Doppelsalz $(C_{23}H_{31}N_2Cl)_2PtCl_4$ ¹⁶⁾. Blossorange gelber, krystallinischer Niederschlag. — Jodid $C_{23}H_{31}N_2J$ ¹⁶⁾ wird erhalten aus dem Trijodid, durch Kochen einer alkoholischen Lösung desselben mit Bleihydroxyd, bis die Lösung fast farblos erscheint. Aus dem Filtrate scheidet sich das Jodid in hellgelben Nadeln ab. — Trijodid¹⁶⁾ $C_{23}H_{31}N_2J_3$. Dunkle Krystalle, die bei 111° bis 112°, sowie unter kochendem Wasser schmelzen. Unlöslich in Wasser, wenig löslich in kaltem Alkohol, leicht in heissem und in kochendem Eisessig, sowie in heissem Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Benzol, schwer löslich in Aether. — Dinitrat $C_{23}H_{31}N_2(NO_3)HNO_3$ ¹⁶⁾. Farblose, dünne, breite Nadeln. Schmilzt bei 90°. In Salpetersäure viel schwerer löslich als in Wasser.

Benzoylbenzenylamidophenylenamidin $C_{20}H_{15}N_3O + H_2O = C_6H_5C \begin{smallmatrix} \text{NH} \\ \text{N} \end{smallmatrix} > C_6H_5NHCOC_6H_5$ ⁴⁷⁾ entsteht beim Kochen einer essigsäuren Lösung von Dibenzoylnitrometaphenylenlamin mit Zinn und Salzsäure. Das Reactionsproduct wird mit Wasser versetzt und der entstehende Niederschlag — das salzsaure Salz der Base — aus Alkohol umkrystallisiert. Aus der Lösung des Salzes fällt auf Zusatz von Sodablösung die Base aus, die aus Weingeist in weissen Blättchen krystallisiert. Beginnt bei 120° zu erweichen, ist erst bei 214° völlig geschmolzen. Zerfällt beim Kochen mit alkoholischem Kali in Benzoessäure, Ammoniak und Orthophenylenlamin.

Salzsaures Salz $C_{20}H_{15}N_3O.HCl$ ⁴⁷⁾. Leicht löslich in Alkohol und in Eisessig.

Tolenylphenylenamidin, Anhydrotoluyldiamidobenzol $C_{14}H_{13}N_2 = C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{NH} \\ \text{N} \end{smallmatrix} > C.C_6H_4CH_3$ ¹⁶⁾ entsteht in geringer Menge beim Vermischen von

Paratoluylsäurechlorid mit Orthophenylendiamin und Benzol. In reichlicher Menge entsteht dieses Amidin aus dem Toluyllorthonitrilid durch Behandeln desselben mit der nöthigen Menge Zinn und Salzsäure, Verdampfen der Salzsäure und Entfernen des Zinns mit Schwefelwasserstoff. Aus der eingedampften entzinten Lösung scheidet sich das salzsaure Salz der Anhydrobase ab. Dasselbe salzsaure Salz entsteht, neben Toluylsäure, beim Erhitzen von Ditoluyllorthophenylendiamin mit concentrirter Salzsäure auf 170°³⁰). — Aus dem salzsauren Salze wird durch Sodalösung die Anhydrobase gefällt und durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt. — Fast farblose Prismen, die bei 268° schmelzen. Kaum löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol. Geht bei der Oxydation in Anhydrobenzamidotoluylsäure über (s. unten).

Chlorhydrat $C_{14}H_{13}N_2 \cdot HCl$ ³⁰). Haarfeine, seideglänzende Nadeln, ziemlich leicht löslich in Wasser, schwerer löslich in verdünnter Salzsäure. — Doppelsalz $(C_{14}H_{13}N_2)_2H_2PtCl_6$ ³⁰). Gelber, körnig-kristallinischer Niederschlag, unlöslich in Wasser. — Nitrat $C_{14}H_{13}N_2 \cdot HNO_3$ ³⁰). Feine, in Wasser leicht lösliche Nadeln. — Sulfat $(C_{14}H_{13}N_2)_2H_2SO_4$ ³⁰). Feine lange Nadeln, sehr schwer löslich in verdünnter Schwefelsäure.

Oxybenzenylphenylenamidin, Anhydroosalicyldiamidobenzol $C_{13}H_{10}N_2O = C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{NH} \\ \text{N} \end{smallmatrix} \text{C} \cdot C_6H_4OH$ ⁴⁸) wird erhalten durch Erwärmen eines Gemenges von Salicyllorthonitrilid (1 Mol.), fein gekörntem Zinn (3 Mol.) und starker Salzsäure, bis das Anilid in Lösung gegangen ist. Hierauf wird die Masse auf dem Wasserbad eingetrocknet, der Rückstand mit verdünnter Sodalösung behandelt. Das Ungelöste wird mit Wasser gewaschen, getrocknet und daraus mit Aether die Anhydrobase ausgezogen. Nach dem Verdunsten des Aethers krystallisirt man das Amidin aus Alkohol, dann aus Benzol um. — Farblose, bei 222,5° schmelzende Blätter, ohne Zersetzung destillirbar. Kaum löslich in Wasser, schwer in Benzol, leicht in Aether und in Alkohol. Die Base verbindet sich leicht mit Säuren.

Salzsaures Salz $C_{13}H_{10}N_2O \cdot HCl + H_2O$. Farblose Nadeln, sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol; schwer löslich in starker Salzsäure. — Sulfat $(C_{13}H_{10}N_2O)_2H_2SO_4 + 4H_2O$. Kleine farblose Nadeln, in Wasser schwer, in Alkohol leichter löslich.

Phenylenamidinparatoluylsäure, Anhydrobenzamidotoluylsäure $C_{14}H_{10}N_2O_3 + 1/2 H_2O = C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{NH} \\ \text{N} \end{smallmatrix} \text{C} \cdot C_6H_4 \cdot COOH + 1/2 H_2O$ entsteht bei der Oxydation von Tolenylphenylendiamin (s. oben) mit Chromsäuregemisch¹⁶)³⁰). — Krystallisirt aus heissem Wasser in feinen Nadeln mit 1/2 Mol. Krystallwasser, aus Alkohol in langen, concentrisch gruppirten Nadeln mit 2 Mol. Wasser. Schmilzt über 300°. Fast unlöslich in kaltem Wasser; ziemlich leicht löslich in heissem Wasser, leichter in Alkohol. Die Säure zerlegt Carbonate nur beim Kochen. Ihre Salze³⁰) sind meist schwer löslich in Wasser.

Bariumsalz $(C_{14}H_9N_2O_3)_2Ba + 6H_2O$, durch Kochen der freien Säure mit Bariumcarbonat dargestellt, scheidet sich aus seiner heissen Lösung in kleinen, zusammengewachsenen Nadeln aus, die in Wasser ziemlich schwer löslich sind. Verliert über Schwefelsäure 5 Mol. Wasser. Wird beim Erwärmen auf 170° wasserfrei. — Calciumsalz $(C_{14}H_9N_2O_3)_2Ca + 5H_2O$. Feine Nadeln. — Kaliumsalz $C_{14}H_9N_2O_3K + 7H_2O$. Lange seideglänzende Nadeln; wird über Schwefelsäure wasserfrei. — Silbersalz $C_{14}H_9N_2O_3Ag$, aus dem Bariumsalz mit Silbernitrat, ist ein eiweisser, in Wasser fast unlöslicher Niederschlag.

Aethylester $C_{16}H_{14}N_2O_3 = C_{14}H_9N_2O_3C_2H_5$ ³⁰) entsteht durch Digestion des Silbersalzes mit Jodäthyl. Krystallisirt aus Alkohol in feinen Nadelchen, die bei 242° bis 243° schmelzen und in Wasser unlöslich sind. Mit starkem Ammoniak zersetzt sich der Ester leicht in Alkohol und Ammoniumsalz.

Das Keton, Anhydrotolylketamin¹⁶)³⁰) $C_{27}H_{18}N_4O = (C_6H_4N_2HC \cdot C_6H_4)_2CO$, entsteht bei der Destillation des Silbersalzes. — Weiss, bei 277° schmelzende Nadeln. Unlöslich in Wasser und Alkalien, leicht löslich in verdünnten Säuren, sehr leicht in Alkohol. — Zweisäurige Base. — Chlorhydrat $C_{27}H_{18}N_4O \cdot 2HCl + 2H_2O$. Lange Nadeln, leicht löslich in Wasser, fast unlöslich in concentrirter Salzsäure. — Platindoppelsalz $C_{27}H_{18}N_4O \cdot H_2PtCl_6$. Hellgelber, unlöslicher Niederschlag³⁰).

Aldehydine des Orthophenylendiamins nennt man diejenigen Verbindungen, welche entstehen bei der Einwirkung von Aldehyden auf Orthophenylendiamin (vergl. Einleitung zu den Phenylendiaminen S. 251). Nach Hinsberg³⁶) sind diese Aldehydine substituirte Amidine. — Zu ihrer Darstellung versetzt man eine wässrige

Lösung des salzsauren Orthophenylendiamins mit der theoretischen Menge Aldehyd und lässt 10 bis 12 Stunden stehen, wobei das salzsaure Salz des Aldehydins auskrystallisiert. Aus dem salzsauren Salze fällt man durch Kalilauge die freie Base ⁴⁹⁾.

Phenylfurfuraldehydin $C_{16}H_{12}N_2O_2 = C_6H_4N_2(C_5H_4O)_2$ ⁵⁰⁾. Beim Schütteln einer Lösung von 1 Thl. salzsaurem Orthophenylendiamin in 5 Thln. Wasser mit der berechneten Menge Furfuröl scheidet sich das Chlorhydrat der Base aus, das man durch wiederholtes Umkrystallisiren und Behandlung mit Thierkohle reinigt. Aus der Lösung des Salzes fällt auf Zusatz von Kalilauge die Base aus, die abgepresst, in Alkohol gelöst, mit Thierkohle entfärbt wird. Die ausgeschiedenen Krystalle der Base werden aus kochendem Ligroin umkrystallisirt. — Fast farblose, compacte Krystalle, vom Schmelzpunkte 95° bis 96° , sehr leicht löslich in Alkohol, weniger in Benzol, schwer in Ligroin, unlöslich in Wasser. — Einsäurige Base.

Platindoppelsalz $(C_{16}H_{12}N_2O_2)_2H_2PtCl_6$. Gelbe Blättchen. — Nitrat $C_{16}H_{12}N_2O_2 \cdot HNO_3$. Schwer lösliche Nadeln. — Mit Schwefelsäure bildet es nur ein saures Sulfat $C_{16}H_{12}N_2O_2 \cdot H_2SO_4$.

Jodmethylat $C_{16}H_{12}N_2O_2 \cdot CH_3J$ ⁵⁰⁾ entsteht durch Erwärmen des Aldehydins mit Jodmethyl auf 100° und Umkrystallisiren des Productes aus heissem Wasser. — Lange, gelblich gefärbte Prismen. Schmelzpunkt 182° bis 193° .

Jodäthylat $C_{16}H_{12}N_2O_2 \cdot C_2H_5J$ ⁵⁰⁾. Klebrige Masse. Giebt nach Ueberführung in das Chlorid mittelst Silberoxyd und Salzsäure auf Zusatz von Platinchlorid eine leicht zersetzliche Fällung des Doppelsalzes $(C_{16}H_{12}N_2O_2 \cdot C_2H_5Cl)_2PtCl_6$.

Phenylbenzaldehydin $C_{20}H_{16}N_2 = C_6H_4N_2(OHC_6H_5)_2$ ⁵⁰⁾ wird erhalten beim Durchschütteln einer Lösung von 1 Thl. salzsaurem Orthophenylendiamin in 10 Thln. Wasser mit Benzaldehyd (2 Mol.). Nach längerem Stehenlassen filtrirt man von dem ausgeschiedenen Krystallbrei ab, presst diesen ab und krystallisirt ihn aus sehr verdünnter Salzsäure um. Aus dem so gereinigten Chlorhydrat fällt man die Base mit Kali aus und krystallisirt aus Alkohol, unter Zuhilfenahme von Thierkohle um. — Farblose, gut ausgebildete, sechseckige Prismen, unlöslich in Wasser, wenig löslich in kautischen Alkalien, leicht löslich in Alkohol und Benzol. Schmelzpunkt 133° bis 134° .

Chlorhydrat $C_{20}H_{16}N_2 \cdot HCl$. Farblose Prismen, in Wasser nicht leicht löslich, werden beim Kochen damit unter Salzsäureabgabe zerlegt. — Platindoppelsalz $(C_{20}H_{16}N_2)_2 \cdot H_2PtCl_6$. Goldgelbe Nadeln. — Nitrat $C_{20}H_{16}N_2 \cdot HNO_3$. Prismen, in kaltem Wasser sehr schwer löslich. — Saures Sulfat $C_{20}H_{16}N_2 \cdot H_2SO_4$. Farblose glänzende Blättchen.

Jodmethylat $C_{20}H_{16}N_2 \cdot CH_3J$ ⁵⁰⁾. Dicke, farblose, stark glänzende, lichtbrechende Prismen.

Jodäthylat $C_{20}H_{16}N_2 \cdot C_2H_5J$ ⁵⁰⁾. Dicke, farblose, bei 211° bis 213° schmelzende Prismen, leicht löslich in Alkohol und in heissem Wasser.

Phenylanisaldehydin $C_{22}H_{20}N_2O_2 = C_6H_4N_2(CHOCH_3)_2$ ⁵¹⁾ wird erhalten durch Zusatz von Anisaldehyd und etwas Alkohol zu einer verdünnten wässerigen Lösung von Orthophenylendiaminchlorhydrat (1 Thl. Salz in 12 Thln. Wasser). Das sich ausscheidende salzsaure Salz wird abfiltrirt, abgepresst und aus sehr verdünnter Salzsäure umkrystallisirt. — Die Base bildet sternförmig gruppirte Nadeln, die bei $128,5^{\circ}$ bis 129° schmelzen und in heissem Alkohol sehr leicht löslich sind. — Das Chlorhydrat der Base bildet aus Nadeln bestehende Krystallwarzen und ist in Wasser sehr schwer löslich.

Cyanderivate des Orthophenylendiamins. Dicyanorthophenylendi-

amin $C_8H_8N_4 = C_6H_4 \begin{matrix} \text{NH}-C \equiv \text{NH} \\ \text{NH}-C \equiv \text{NH} \end{matrix}$ ⁵²⁾ entsteht beim Einleiten von Cyangas

in eine alkoholische Lösung von Orthophenylendiamin. Die im Laufe mehrerer Tage ausgeschiedene braune krystallinische Masse wird aus siedendem Wasser, dem man etwas Alkohol zusetzt, umkrystallisirt und mit Thierkohle behandelt. — Die reine Dicyanverbindung bildet blasse gelbe, rhombische Tafeln, die bei 280° noch nicht schmelzen und bei vorsichtigem Erhitzen sublimirbar sind. — Der Körper ist in Wasser schwer, in Alkohol leicht löslich. Er ist eine starke Base und giebt mit Säuren zwei Reihen von Salzen, welche 1 oder 2 Mol. einer einbasischen Säure enthalten. Bisher sind nur die Chloroplatinate beschrieben: 1) $C_8H_8N_4 \cdot H_2PtCl_6 + 3H_2O$ bildet sich durch Zusatz von Salzsäure und Platinchlorid zu einer alkoholischen Lösung der Base, und fällt in glänzenden, gelben Blättern aus. — 2) $(C_8H_8N_4)_2H_2PtCl_6 + H_2O$ wird erhalten durch Waschen des Salzes ¹⁾ mit Wasser. Es bildet kleine gelbe Nadeln und verliert bei 100° sein Krystallwasser. — Löst man die Dicyanverbindung in Salzsäure, entfärbt die Lösung durch Thier-

kohle und neutralisirt mit Ammoniak, so fallen kleine, völlig farblose Nadeln aus von $C_8H_7N_3O = C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{NH} \cdot \text{C} = \text{N} \cdot \text{H} \\ \text{N} = \text{C} \cdot \text{OH} \end{smallmatrix}$. Dieser Körper schmilzt noch nicht bei

280°, ist sublimirbar, in Wasser und Alkohol äusserst schwer löslich. Er besitzt basische und saure Eigenschaften, ist in Säuren löslich und wird daraus durch Ammoniak gefällt, ist aber auch in Alkalien löslich und durch Kohlensäure fällbar. — Diese letztere Verbindung, sowie Dicyanorthophenyldiamin gehen beim Erhitzen mit Salzsäure im Einschmelzrohre auf 150° in

Dioxychinoxalin $C_8H_6N_2O_2 = C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{N} = \text{C} \cdot \text{OH} \\ \text{N} = \text{C} \cdot \text{OH} \end{smallmatrix}$ ⁵²⁾ über. Letzteres, durch

Umkristallisiren aus Wasser gereinigt, bildet lange farblose Nadeln, die bei 290° noch nicht schmelzen. Es ist in Wasser nicht sonderlich löslich und besitzt saure Eigenschaften. Das Bariumsalz ist ein weisser Niederschlag.

Beim Zusammenreiben von Orthophenyldiamin mit Jodcyan entsteht eine Base $C_{13}H_{12}N_4 = [C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{NH} \\ \text{NH} \end{smallmatrix}]_2 \equiv C$ ⁵³⁾. Das Reactionsproduct wird mit Alkali gewaschen, der Rückstand mit Alkohol aufgenommen und daraus durch Wasser gefällt. — Lange, goldgelbe Nadeln. Sublimirt in rothen, alizarinähnlichen Nadeln. In Wasser theilweise, in Alkohol fast ganz löslich. Entwickelt mit Alkalilauge Ammoniak.

Chlorhydrat $C_{13}H_{12}N_4 \cdot 2HCl$. Violette Blättchen, die über Schwefelsäure Salzsäure abgeben und übergehen in das einfach-saure Salz $C_{13}H_{12}N_4 \cdot HCl + 2\frac{1}{2}H_2O$. Kleine schwarzblaue Nadeln, schwerer löslich als das zweifachsaure Salz. — Nitrat $C_{13}H_{12}N_4 \cdot 2HNO_3 + 2\frac{1}{2}H_2O$. Kleine schwarzblaue Nadeln. Wird bei 120° bis 130° zersetzt. — Sulfat $C_{13}H_{12}N_4 \cdot H_2SO_4 + 2\frac{1}{2}H_2O$. Kleine, dunkelblaue Octaeder.

Benzoylderivat $C_{20}H_{16}N_4O = C_{13}H_{11}N_4(C_7H_5O)$ ⁵⁵⁾ wird erhalten durch Erhitzen der Base mit Benzoylchlorid auf 150°, Lösen des Products in Schwefelsäure und Fällern der violetten Lösung mit Wasser. — Kleine, gelbe Nadeln.

Nitrosoderivat $C_{13}H_8N_6O_3 = O \begin{smallmatrix} \text{N} \cdot C_6H_4 \cdot \text{N} \cdot (\text{NO}) \\ \text{N} \cdot C_6H_4 \cdot \text{N} \cdot (\text{NO}) \end{smallmatrix} C$ (?) ⁴⁶⁾ entsteht

beim Einleiten von salpetriger Säure in die in Wasser suspendirte Base und Kochen des Gemisches. Der beim Erkalten sich ausscheidende Niederschlag wird aus Eisessig umkristallisirt. — Mikroskopische rothe Krystalle, löslich in Alkalien mit brauner Farbe, sowie in Ammoniak. Die entstehende Ammonverbindung krystallisirt in langen, gelben Nadeln und liefert beim Behandeln mit Säuren eine farblose Säure.

II. Metaphenyldiamin, Metadiamidobenzol $C_6H_4 \begin{smallmatrix} (1) \text{NH}_2 \\ (3) \text{NH}_2 \end{smallmatrix}$ wurde zuerst erhalten von Zinin ⁵⁴⁾. Es entsteht bei der Reduction von Metadinitrobenzol oder von Metanitrilanilin mit Essigsäure und Eisen ⁵⁵⁾ oder mit Zinn und Salzsäure ⁵⁶⁾. Es wird ferner gebildet beim Glühen von Metadiamidobenzoësäure mit Baryt ⁵⁷⁾, sowie beim Behandeln von Metadinitrobenzoësäure oder von Brommetadinitrobenzol ⁶⁰⁾ mit Zinn und Salzsäure ⁵⁸⁾. — Um Metaphenyldiamin im Laboratorium darzustellen, reducirt man Metadinitrobenzol mit Zinn und Salzsäure oder Zinnchlorürlösung. Auf 1 Thl. Dinitrobenzol wendet man 12 Thle. granulirtes Zinn an. Nach Beendigung der Reaction wird das Diamin mit starker Salzsäure als Chlorhydrat ausgefällt. — Fabrikmässig wird das Metaphenyldiamin durch Reduction des Dinitrobenzols mit Eisen und Salzsäure dargestellt. Es wird dann gewöhnlich nicht isolirt, sondern sofort die bei der Reduction erhaltene Lösung nach dem Filtriren auf Chrysoidin oder Phenylenbraun verarbeitet ⁵⁹⁾. — Das Diamin scheidet sich aus seinen Lösungen meist ölig aus und erstarrt erst nach längerer Zeit; in Berührung mit einem Krystall der Base wird es sofort fest. Es schmilzt bei 63° und siedet bei 287° ⁵⁵⁾ (276° bis 277°) ⁶⁰⁾. Die Base ist wenig löslich in Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol und Aether. Ihre Lösungen reagiren stark alkalisch. — Sie entwickelt mit Braunstein und Schwefelsäure kein Chinon (Unterschied von der Paraverbindung). — Metaphenyldiamin liefert mit salzsaurem Diazobenzol Chrysoidin (s. unten) ⁶¹⁾ ⁶²⁾. Salzsaures Metaphenyldiamin verbindet sich mit Paradiazobenzolsulfosäure zu Chrysoidinmonosulfosäure ⁶³⁾ (s. unten). Eine Lösung des salzsauren Diazobenzols giebt mit Lösungen von diazotirtem Meta- oder Paraphenyldiamin braune Azofarbstoffe ⁶⁴⁾. — Die methyilirten und äthylirten Metaphenyldiamine werden durch Diazoverbindungen in Chrysoidine übergeführt ⁶⁵⁾ ⁶⁶⁾. — Durch Diazotirung von Metaphenyldiamin bei Anwesenheit von Kupferchlorür geht die Base in Metadichlorbenzol über ⁶⁷⁾. — Aus dem Zinndoppelsalz der Base

entsteht beim Erhitzen mit Dinitrobenzol, Glycerin und Schwefelsäure Metaphenanthrolin (s. Bd. IV, S. 1224). — Mit Phenylcyanat geht die Base in einen Diphenylphenylendiharnstoff über⁶⁸⁾. — Beim Versetzen einer alkoholischen Lösung von Metaphenylendiamin mit Schwefelkohlenstoff, erfolgt nach einiger Zeit, unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff, Ausscheidung von rothen Krystallen von

Sulfocarbonylphenylendiaminsulfocarbonat $C_6H_5N_2S_3 = C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{NH} \\ \text{NH} \end{smallmatrix} \text{SC} \cdot S_2C$ ⁶⁹⁾. Der Körper ist unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether,

Schwefelkohlenstoff, Benzol; dagegen leicht löslich in Ammoniak mit gelber Farbe. Wird die ammoniakalische Lösung auf 50° bis 60° erwärmt, so scheiden sich die Krystalle wieder ab, bei stärkerem Erhitzen findet Ausscheidung einer gelben amorphen Substanz statt $C_{20}H_{20}N_6S_2$, vielleicht ein Additionsproduct von 1 Mol.

Phenylsenföl mit 2 Mol. Phenylendiamin $C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{N}=\text{CS} \\ \text{N}=\text{CS} \end{smallmatrix} + 2 C_6H_4(NH_2)_2$ (?)⁶⁹⁾.

Das gelbe Pulver ist unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln und in kaltem Ammoniak. Die Mutterlauge von vorstehender Verbindung in Wasser gegossen, erzeugt einen orangegelben, amorphen, in Alkohol leicht löslichen Niederschlag, dessen Zusammensetzung der Formel $C_{12}H_{13}N_3S_2$ entspricht. — Eine Lösung von Metaphenylendiamin (5 g) in Wasser (1 l), die mit Schwefelsäure angesäuert wird, ist das empfindlichste Reagens auf salpetrige Säure, das wir kennen⁷⁰⁾. Sind in einer Flüssigkeit nur drei Hundertmilliontheile salpetrige Säure vorhanden, so tritt auf Zusatz von einigen Tropfen obiger Lösung nach 5 bis 10 Minuten deutliche Gelbfärbung ein (herrührend von der Bildung von Phenylsenbraun)⁷¹⁾.

Die Salze des m-Phenylendiamins krystallisiren meistens gut. Salzsäures Salz $C_6H_5N_2 \cdot 2HCl$ ⁵⁶⁾. Kleine, harte, schwach röthlich gefärbte Nadeln⁵⁸⁾ schwer löslich in Salzsäure. Auf Zusatz von Zinnchlorür entsteht aus diesem Salz das Doppelsalz $C_6H_5N_2 \cdot 2HCl + 2SnCl_2$ ^{56) 60)}, das auch bei der Reduction von Metadinitrobenzol mit Zinn und Salzsäure gebildet wird. Lange, seidenglänzende Nadeln. — Salzsäures Diamin-Zinnchlorid $C_6H_5N_2 \cdot 2HCl + SnCl_4$ ⁶⁰⁾ entsteht bei der Reduction von Brommetadinitrobenzol mit Zinn und Salzsäure. Gelbliche, glänzende Prismen, in Wasser löslicher als das Zinnchlorürdoppelsalz. — Platindoppelsalz $C_6H_5N_2 \cdot H_2PtCl_6$ ⁵⁶⁾. Kleine gelbe Nadeln. Das jodwasserstoffsäure Salz ist leicht löslich und schwer krystallisirt zu erhalten. — Sulfat $C_6H_5N_2 \cdot H_2SO_4$ ⁵⁵⁾ ist in heissem Wasser leicht löslich.

Derivate des Metaphenylendiamins, entstanden durch Substitution von Wasserstoffatomen des Benzolkerns.

1) Halogen- und Nitroderivate.

Chlorphenylendiamin $C_6H_7N_2Cl = C_6H_5(NH_2)(NH_2)Cl$ ^{(1) (8) (4) 72)} wird erhalten durch Auflösen von Chlordinitrobenzol in Zinnchlorürlösung, Uebersättigen mit Natron und Ausschütteln mit Chloroform. Der nach dem Abdestilliren des Chloroforms hinterbleibende Rückstand wird aus Ligoïn umkrystallisirt. — Lange, bei 86° schmelzende Nadeln, leicht löslich in Alkohol, schwer löslich in Wasser und in Ligoïn.

Dibromphenylendiamin $C_6H_6N_2Br_2 = C_6H_4Br_2(NH_2)_2$ ⁷³⁾ entsteht auf Zusatz von Bromwasser zu einer salzsauren Lösung von Metaphenylendiamin. — Dunkelbrauner Niederschlag. Nicht sublimirbar. Leicht löslich in Alkohol, fast unlöslich in Aether.

Nitrophenylendiamin $C_6H_7N_3O_2 = C_6H_5(NO_2)(NH_2)_2$ ⁷⁴⁾ wird erhalten durch Eintragen einer Lösung von Diacetylphenylendiamin in Eisessig in rauchende Salpetersäure und Zerlegen des gebildeten Mononitroderivates durch kalte concentrirte Natronlauge. — Gelbrothe, bei 161° schmelzende Prismen, löslich in Wasser, leichter in Alkohol und Aether. Bei anhaltendem Kochen mit Natronlauge zerfällt die Verbindung in Ammoniak und Nitroorthoamidophenol.

Chlornitrophenylendiamin $C_6H_6N_3O_2Cl = C_6H_4(NH_2)(NO_2)(NH_2)Cl$ ^{(1) (2) (3) (5) 75)} entsteht beim Erhitzen von Nitrotrichlorbenzol mit alkoholischem Ammoniak auf 200° — Krystallisirt aus Ligoïn in rothen bei 192° bis 194° schmelzenden Nadeln. Leicht löslich in Alkohol, weniger in 50 proc. Essigsäure oder Benzol, sehr schwer in Ligoïn.

Bromnitrophenylendiamin $C_6H_6N_3O_2Br = C_6H_4(NH_2)(NO_2)(NH_2)Br$ ^{(1) (2) (3) (5) 76)} entsteht beim Erhitzen von Nitrotribrombenzol mit alkoholischem Ammoniak auf

170° bis 180°. — Orangerothe, goldglänzende Nadeln. Erweicht und zersetzt sich bei 163°. Giebt mit Aethylnitrit Parabromnitrobenzol.

2) Sulfonsäuren.

Phenylendiaminsulfonsäure $C_6H_5N_2SO_3 = C_6H_5(NH_2)_2SO_3H^{29)}$ wird erhalten durch mehrtägiges Erhitzen von salzsaurem Phenylendiamin (1 Thl.) mit rauchender Schwefelsäure (5 Thln.) im Einschmelzrohre auf 170°. Die Säure entsteht auch bei der Reduction von Metanitrilanilinsulfosäure (aus Metanitraulin und Pyroschwefelsäure) mit Zinn und Salzsäure. — Die Säure ist dimorph. — α -Modification: Dicke, tafelförmige, bräunliche Krystalle. Monoklines System. Axenverhältniss: $a:b:c = 1,313663:1:1,362837$. Axenwinkel $= 81^\circ 28' 36''$. Beobachtete Formen: $\infty P\infty$; $\infty P\infty$; $0P$; $\infty P\bar{2}$; $+ P\bar{2}$; $+ P\infty$. β -Modification. Farblose bis schwach bräunlich gefärbte Prismen. Krystallsystem triklin. Axenverhältniss: $a:b:c = 0,424355:1:0,928192$. Beobachtete Formen: $0P$; $\infty'P$; ∞P ; $P'\infty$; $\frac{3}{2}P\bar{3}$.

Bariumsalz $[C_6H_5(NH_2)_2SO_3]_2Ba^{30)} + 6H_2O$. Lange, dünne, vierseitige Prismen, leicht löslich in Weingeist, noch leichter in Wasser. — Calciumsalz $[C_6H_5(NH_2)_2SO_3]_2Ca^{30)} + 5H_2O$. Fast farblose, derbe Prismen. Löslich in Alkohol, leichter in Wasser.

Phenylendiamindisulfonsäure $C_6H_5N_2S_2O_6 + H_2O = C_6H_5(NH_2)_2(SO_3H)_2 + H_2O^{77)}$ aus Dinitrobenzoldisulfonsäure mit Zinn und Salzsäure erhalten, bildet leicht lösliche Quadratoctäeder. Beim Glühen der Säure mit Natronkalk destillirt Metaphenylendiamin ab. — Zinnsalz $C_6H_5N_2O_6Sn + H_2O$. Weisse Nadeln.

Diazoverbindung $C_6H_5N_4S_2O_6 = C_6H_5\langle \begin{smallmatrix} N_2 \\ (SO_3)_2 \end{smallmatrix} \rangle N_2^{77)}$ entsteht beim Einleiten von salpetriger Säure in die, in Alkohol suspendirte, Disulfonsäure. — Gelbliches Krystallpulver. Die Diazoverbindung geht beim Kochen mit Wasser in Resorcindisulfonsäure, beim Erhitzen mit Alkohol unter Druck in Benzoldisulfonsäure über.

Monobromphenylendiaminsulfonsäure $C_6H_7N_2BrSO_3 + H_2O = C_6H_5\begin{smallmatrix} (1) & (2) & (3) & (5) \\ (NH_2) & Br & (NH_2) & (SO_3H) \end{smallmatrix}^{78)}$ entsteht neben Di- und Tribromsulfonsäure bei der Reduction der entsprechenden Tribromdinitrobenzolsulfonsäure mittelst Zinnchlorür. Beim Erkalten der Lösung scheidet sich ein Theil der Monobromsäure aus. Den Rest gewinnt man durch Ausfällen des Zinns mit Schwefelwasserstoff, Eindampfen des Filtrates auf dem Wasserbade und Kochen des Rückstandes mit Alkohol. Letzterer nimmt die Tribromsäure in Lösung. Durch Auflösen des in Alkohol Unlöslichen in Wasser und fractionirtes Krystallisiren der Lösung erhält man zuerst Krystalle der Monobrom- hierauf solche der Dibromsäure. Die Monobromsäure bildet, bei raschem Auskrystallisiren, wasserfreie Nadeln; bei langsamer Krystallisation solche mit 1 Mol. Wasser. Unlöslich in Alkohol. Zersetzt sich beim Erhitzen ohne zu schmelzen. Verbindet sich nicht mit Säuren. Bromwasser erzeugt damit die Dibromsäure und Bromanil. Beim Erhitzen mit Aethylnitrit geht die Säure in Parabrombenzolsulfonsäure über.

Bariumsalz $(C_6H_5N_2BrSO_3)_2Ba^{78)}$. Feine, röthliche Nadeln, sehr leicht löslich in Wasser und in Alkohol.

Dibromphenylendiaminsulfonsäure $C_6H_5N_2Br_2SO_3 + H_2O = C_6H\begin{smallmatrix} (1) & (2) & (3) & (4) & (5) \\ (NH_2) & Br & (NH_2) & Br & (SO_3H) \end{smallmatrix} + H_2O^{78)}$. — Aeusserst schwer lösliche, weisse, rhombische Tafeln, die an der Luft gelb werden und verwittern. Zersetzt sich beim Erhitzen ohne zu schmelzen.

Tribromphenylendiaminsulfonsäure $C_6H_5N_2Br_3SO_3 = C_6H\begin{smallmatrix} (1) & (2) & (3) & (4) & (5) & (6) \\ (NH_2) & Br & (NH_2) & Br & (SO_3H) & Br \end{smallmatrix}^{78)}$. Die alkoholische Lösung (s. oben) wird mit Bariumcarbonat neutralisirt. Man erhält so das Bariumsalz $(C_6H_4N_2Br_3N_2SO_3)_2Ba + 1\frac{1}{2}H_2O$ in braunen Warzen.

3) Azoderivate.

Diamidoazobenzol, Metaphenylendiaminazobenzol, Chrysoidin³³⁾ $C_{12}H_{12}N_4 = C_6H_5N=N\begin{smallmatrix} (2) & (1) & (3) \\ C_6H_5 & (NH_2) & (NH_2) \end{smallmatrix}$ wurde zuerst erhalten von Caro durch Einwirkung von Metaphenylendiamin auf Diazoamidobenzol. Hofmann³⁴⁾ erhielt das Nitrat der Base beim Versetzen einer Lösung von salpetersaurem Diazobenzol mit Metaphenylendiamin. Die Sulfosäure der Base entsteht bei der Einwirkung von Diazobenzolsulfosäure auf das Metadiamin³⁵⁾. Eine damit isomere Sulfosäure wird erhalten aus metaphenylendiaminsulfosaurem Kalium mit salpetersaurem Ani-

lin, Kaliumnitrit und etwas Säure⁴⁷⁾. — Um Chrysoïdin darzustellen, mischt man nach Witt⁹³⁾ eine 1 proc. Lösung eines Diazobenzolsalzes mit einer 10 proc. Metaphenylendiaminlösung, wobei ein blutrother Niederschlag entsteht. Durch Auflösen des so entstandenen Chrysoïdinsalzes in kochendem Wasser, Füllen der auf 50° erkalteten, etwa 10 proc. Lösung mit Ammoniak, Krystallisiren aus 30 proc. Alkohol und endlich aus Wasser, erhält man die Base in feinen gelben Nadeln vom Schmelzpunkte 117,5°. Dieselben sind sehr wenig löslich in kaltem, schwer löslich in siedendem Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol, Anilin. — Beim Erhitzen mit verdünnter Salzsäure im Rohre auf 150° bis 160° wird Phenol gebildet, wobei etwas Stickstoff entweicht⁹³⁾. Beim Erhitzen mit Schwefelammonium auf 150° zerfällt Chrysoïdin in Triamidobenzol und Anilin⁹⁶⁾. Salpetrige Säure verwandelt Chrysoïdin in eine höchst unbeständige Diazoverbindung. Concentrirte Schwefelsäure erzeugt mit der Base eine Monosulfosäure (s. unten). In Berührung mit aromatischen Amiden erzeugt das Chrysoïdin blaue bis violette Farbstoffe aus der Gruppe der Induline⁹³⁾. — Die Chrysoïdine (Salze der Base, deren Sulfo- und Carbonsäuren) können mit einem zweiten Molecüle einer diazotirten Base oder Amidosaure gepaart werden und erzeugen dadurch bräunliche Farbstoffe⁹⁶⁾. Griess⁹⁷⁾ nennt die so bereiteten Substanzen Azotriplebasen. So liefert das gewöhnliche Chrysoïdin (Chlorhydrat der Base) mit Diazobenzolchlorid einen braunen Farbstoff, welcher fast die Nuance des Triamidoazobenzols besitzt. Die Diazoverbindungen des Toluols, Xylols oder Cumols liefern ähnliche Farbstoffe von mehr röthlicher Nuance. Die aus α - und β -Naphthylamin und Diamidoazobenzol erhaltenen Diazoverbindungen geben dunkler färbende Substanzen. Gewöhnlich sind die aus den basischen Chrysoïdinen und Diazoverbindungen entstehenden Farbstoffe in Wasser unlöslich, in Alkohol löslich. Um sie wasserlöslich zu machen, führt man sie in Sulfosäuren über, oder geht von der Chrysoïdinsulfosäure aus, oder man bringt ein Chrysoïdin mit einer diazotirten Amidosaure zusammen. — Das Chrysoïdin ist eine ziemlich starke Base, die indessen nur mit 1 Mol. Säure beständige Salze bildet. Diese lösen sich mit prachtvoll gelber Farbe in Wasser. Auf Zusatz eines grossen Säureüberschusses entstehen die schön carminroth gefärbten, zweifach sauren Salze, die nicht krystallisirt erhalten werden. Die einfach sauren Salze krystallisiren aus heissen Lösungen bei langsamem Erkalten in stark glänzenden, schwarzen Octaëdern, bei plötzlicher Abkühlung in mikroskopischen rothen Nadelchen. Das Chlorhydrat, Nitrat, Sulfat, Oxalat sehen sich täuschend ähnlich. Das Acetat ist ein unkrystallisirbarer, grünlich-schwarzer Syrup.

Salzsaures Salz $C_{13}H_{13}N_4 \cdot HCl$ kommt als Chrysoïdin in den Handel. Das Handelsproduct bildet schwarzgrüne, glänzende Krystalle, welche im durchfallenden Lichte tiefroth gefärbt und in Wasser mit rothbrauner Farbe löslich sind. Es ist leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Aether. Es bildet mit Metallchloriden gut krystallisirende Doppelsalze. — Chrysoïdin färbt Seide orangeroth, mit Safranin liefert es auf Baumwolle, die zuerst mit Tannin, dann mit zinn-saurem Natron gebeizt ist, ein hübsches Scharlach. Wolle wird direct, Seide im reinen Seifenbade gebeizt. — Platindoppelsalz $(C_{13}H_{13}N_4)_2H_2PtCl_6$ ⁹⁸⁾ carmoisinroth. — Nitrat $C_{13}H_{13}N_4 \cdot HNO_3$ ⁹⁸⁾. Rothe Nadeln.

Monomethylchrysoïdin $C_{13}H_{14}N_4 = C_6H_5N=NC_6H_3(NH_2)(NHCH_3)$ ⁶⁶⁾. Das salzsaure Salz wird erhalten durch Zusatz von Diazobenzolchlorid zu einer Lösung von salzsaurem Methylmetaphenylendiamin (s. u.). Das durch Aussalzen ausgeschiedene Salz wird, nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol, mit Ammoniak zerlegt. — Rothgelbe, mikroskopische Prismen. Färbt Seide und mit Tannin gebeizte Baumwolle mit etwas röthlicher Nuance als gewöhnliches Chrysoïdin.

Dimethylchrysoïdin⁹³⁾. Das jodwasserstoffsäure Salz desselben entsteht bei der Einwirkung von Jodmethyl auf Chrysoïdin in der Wärme. Die freie Base krystallisirt undeutlich aus heissem, mit wenig Alkohol versetztem Wasser.

Tetramethylchrysoïdin⁹³⁾ bildet sich bei gewöhnlicher Temperatur durch die Einwirkung von Diazobenzolsalzen auf Tetramethylphenylendiamin. Es scheint nicht zu krystallisiren.

Monäthylchrysoïdin $C_{14}H_{16}N_4 = C_6H_5N=NC_6H_3(NH_2)(NHC_2H_5)$ ⁶⁶⁾ entsteht wie die monomethylirte Base. Das salzsaure Salz $C_{14}H_{16}N_4 \cdot HCl$ bildet rothbraune Nadeln mit violettblauem Flächenschimmer, die in Wasser und Alkohol mit Orangefarbe löslich sind. — Platindoppelsalz $(C_{14}H_{16}N_4)_2H_2PtCl_6$ bildet einen ziegelrothen, flockigen, in Wasser unlöslichen Niederschlag.

Diacetylchrysoïdin $C_{16}H_{18}N_4O_2 = C_6H_5N=NC_6H_3(NHC_2H_3O)_2$ ⁹⁸⁾, aus der reinen Base mit Essigsäureanhydrid dargestellt, bildet orangegelbe, glänzende Prismen oder Nadelchen, die blauen Dichroismus zeigen. Schmilzt bei 250,5°.

Dibenzylchrysoïdin⁹⁸⁾ entsteht aus Chlorbenzoyl und Chrysoïdin bei 100°. Chrysoïdinmonosulfosäure $C_{12}H_{12}N_4SO_3 = SO_3H(4)C_6H_4(1)N = N(1)C_6H_3(2)NH_2(4)NH_2$ ⁹⁹⁾ wird erhalten durch Auflösen von Chrysoïdin in concentrirter Schwefelsäure und kurzes Erwärmen auf dem Wasserbade. Auf Zusatz von Wasser fällt die Sulfosäure aus, die in Ammoniak gelöst, in ihr Bariumsalz übergeführt und daraus mit der berechneten Menge Salzsäure gefällt wird. Die gleiche Säure entsteht bei der Einwirkung von Paradiazobenzolsulfosäure auf salzsaures Metaphenylendiamin⁶³⁾. — Braunrothe, glänzende Nadelchen, schwer löslich in heissem Wasser, löslich in concentrirter Salzsäure mit carminrother Farbe⁹³⁾. Die Säure liefert bei der Reduction mit Zinn und Salzsäure Sulfanilsäure und Triamidobenzol⁶⁸⁾.

Natriumsalz. Musivgoldähnliche Schuppen, leicht löslich in Wasser. — Kupfersalz. Braunrothe, unlösliche Fällung. — Eisenoxysalz. Gelbbraune, gelatinöse Flocken. — Bariumsalz $(C_{12}H_{11}N_4SO_3)_2Ba$ ⁹⁹⁾. Goldglänzende, braune Krystalschuppen, löslich in siedendem Wasser.

Eine isomere Chrysoïdinmonosulfosäure $C_{12}H_{12}N_4SO_3$ wurde dargestellt von Ruhemann⁴⁷⁾ durch Einwirkenlassen von Kaliumnitrit und salpetersaurem Anilin auf eine angesäuerte Lösung von metaphenylendiaminsulfosaurem Kalium (s.d.). — Diese Sulfosäure krystallisirt aus Alkohol in Nadeln, die unter dem Mikroskope violetten Reflex zeigen. Die Säure ist in Wasser und in Alkohol schwer löslich. Sie löst sich in concentrirter Salzsäure mit rother Farbe.

Bariumsalz. Gelbrothe, in heissem Wasser lösliche Nadeln. — Natriumsalz. Goldglänzende, in Wasser lösliche Nadeln.

Triamidobenzol, Metaphenylendiaminazoanilin $C_{12}H_{13}N_5 = NH_2(3)C_6H_4(1)N=N(1)C_6H_3(2)NH_2(4)NH_2$. Das salzsaure Salz kommt unter dem Namen Phenylenbraun, Manchesterbraun, Vesuvium, Bismarckbraun in den Handel und wird nach Caro u. Griess⁹⁸⁾ durch Zusammenbringen kalter verdünnter und neutraler Lösungen von salzsaurem Metaphenylendiamin mit Kalium- oder Natriumnitrit dargestellt. Die hierbei ausfallende krystallinische, dunkelrothe Masse wird mit Wasser gewaschen, dann mit concentrirter Salzsäure behandelt. Auf Zusatz von Ammoniak zu den salzsauren Lösungen fällt ein Gemenge von drei Basen aus, welchem man mit heissem Wasser das Triamidobenzol entzieht. — Letzteres bildet gelbbraune, bei 137° schmelzende Blättchen, welche in Wasser wenig, in Alkohol und Aether reichlicher löslich sind. In concentrirter Schwefelsäure löst sich die Base mit brauner Farbe. Beim Verdünnen mit Wasser färbt sich die Lösung orange.

Salzsaures Salz, Phenylenbraun etc. $C_{12}H_{13}N_5 \cdot 2HCl$. Rothbraune Warzen. Das Salz färbt Wolle und Seide (letztere im Seifenbade) ohne Beize rothgelb; die Farbe geht an der Luft oder beim Eintauchen in verdünnte Salzsäure in Rothbraun über. Der Farbstoff wird häufig zum Färben von Wolle benutzt. Baumwolle muss vorher mit Tannin oder Schmach gebeizt werden⁶⁹⁾.

Derivate des Metaphenylendiamins, entstanden durch Substitution von Wasserstoffatomen der Amidgruppen.

1) Verbindungen, in denen Wasserstoff durch Alkoholradicale ersetzt worden ist.

Monomethylphenylendiamin $C_7H_{10}N_2 = C_6H_4(NH_2)(NHCH_3)$ wird durch Reduction des Monomethylnitransilins als gelbliches, zwischen 265° bis 270° (uncorr.) siedendes, an der Luft sich schnell bräunendes und verharzendes Oel erhalten⁶⁶⁾.

Methylphenylendiamine entstehen ferner beim Behandeln von Metaphenylendiamin mit Jodmethyl und Silberoxyd. Als Zwischenproducte entstehen:

Tetramethylphenylendiamin $C_6H_4N_2(CH_3)_4$ das mit Jodmethyl zunächst das schwer lösliche Pentamethyljodür $C_6H_4N_2(C_2H_5)_5J$ bildet. Letzteres verbindet sich mit Jodwasserstoff zur Ammoniumbase $C_6H_4N_2(CH_3)_5J \cdot HJ$. Als Endproduct der Methylierung des Diamins entsteht Hexamethylphenylendiaminjodür $C_6H_4N_2(CH_3)_6J_2$.

Nitrosotrimethylphenylendiamin $C_9H_{10}N_2O_7 = C_6H(NO_2)_3N_2(CH_3)_3NO$ ⁸⁰⁾ entsteht beim Erwärmen einer essigsauren Lösung von Tetramethylphenylendiamin mit Salpetersäure. — Gelbe, krystallinische, bei 132° schmelzende Masse.

Tetramethylphenylendiamin $C_{10}H_{16}N_2 = C_6H_4[N(CH_3)_2]_2$ ⁸⁰⁾ wird

erhalten durch achtestündiges Erhitzen von Metaphenylendiamin (1 Thl.) mit Salzsäure (1 Thl.) und Holzgeist (2 Mol.) auf 180° bis 190° . — Farbloses, bei 256° (corr.) siedendes Oel, das in einer Kältemischung nicht erstarrt. Giebt mit Diazobenzolsalzen Tetramethylchrysoidin (s. oben)⁶⁵.

Salzsaures Salz $C_{10}H_{16}N_2 \cdot 2HCl + 2H_2O$. Durchsichtige, zerfliessliche Krystalle.

Dibromtetramethylphenylendiamin $C_{10}H_{14}Br_2N_2$ ⁶⁰ entsteht beim Eintragen von Brom in eine salzsaure Lösung von Tetramethylphenylendiamin. — Oel, nicht ohne Zersetzung destillierbar. — Das salzsaure Salz $C_6H_5Br_2N_2(CH_3)_4 \cdot 2HCl$ bildet hygroskopische Krystalle.

Pentamethylphenylendiaminjodür $C_{11}H_{19}N_2J + H_2O = C_6H_4[N(CH_3)_2]_3CH_3J + H_2O$ ⁶⁰ entsteht aus der tetramethylirten Base und Jodmethyl und bildet schöne Krystalle, die bei 192° zerfallen in Jodmethyl und die ursprüngliche Base. Der Körper ist in Wasser leicht, in Alkohol schwerer, in Aether nicht löslich. Er bildet mit Säuren Salze.

Monoäthylmetaphenylendiamin $C_8H_{12}N_2 = C_6H_4(NH_2)(NHC_2H_5)$ ⁶⁶ entsteht bei der Reduction von Aethylmetanitril (aus Metanitril mit Bromäthyl und Natronlauge) mittelst Zinnchlorür oder Zinn und Salzsäure. — Die Base bildet ein gelbliches, bei 276° siedendes Oel, welches sich an der Luft rasch bräunt. Aus ihrer ätherischen Lösung fällt Salzsäuregas ein weisses, sehr hygroskopisches Chlorhydrat $C_8H_{12}N_2 \cdot 2HCl$. — Durch Zusatz von Diazobenzolchlorid zu einer Lösung von salzsaurem Aethylphenylendiamin entsteht das Chlorhydrat des Aethylchrysoidins (s. oben). Werden die Chlorhydrate der äthylirten Base und des Nitrosodimethylanilins kurze Zeit unter Zusatz von etwas essigsaurem Natron erwärmt, so entsteht ein blauer Farbstoff, Aethylphenylblau⁶⁶. — 2 Mol. des Chlorhydrats der äthylirten Base mit 1 Mol. Natriumnitrit und etwas essigsaurem Natron versetzt, geben, nach dem Aussalzen, einen dem Manchesterbraun analogen Farbstoff.

Diäthylmetaphenylendiamin $C_{10}H_{18}N_2 = C_6H_4(NH_2)N(C_2H_5)_2$ ⁶⁶, aus Diäthylmetanitril dargestellt, ist ein gelbliches Oel, welches gegen 270° bis 275° siedet. Es zeigt die gleichen Reactionen wie die einfachäthylirte Base. — Das Chlorhydrat $C_{10}H_{18}N_2 \cdot 2HCl$ ⁶⁶ bildet weisse, in Wasser leicht lösliche Blättchen.

Dinitrophenylphenylendiamin $C_{13}H_{10}N_4O_4 = C_6H_4 \begin{smallmatrix} (1) NH_2 \\ (3) NHC_6H_3(NO_2)_2 \end{smallmatrix}$ ⁶¹ entsteht beim Erhitzen einer alkoholischen Lösung des Metadiamins mit α -Dinitrochlorbenzol. — Schmilzt bei 172° .

Chlornitrophenylphenylendiamin $C_{12}H_{10}N_3ClO_2 = C_6H_4 \begin{smallmatrix} (1) NH_2 \\ (3) NHC_6H_4Cl(NO_2) \end{smallmatrix}$ ⁶³ wird erhalten durch Erwärmen eines mit etwas Alkohol versetzten Gemenges von gleichen Theilen Metaphenylendiamin und Chlororthodinitrobenzol. Das nach zweitägigem Stehen festgewordene Product wird mit Salzsäure ausgezogen. Das salzsaure Salz zerfällt beim Lösen in Alkohol in seine Bestandtheile. Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man die Base in carminrothen, seidenglänzenden Nadelchen, die bei 150° bis 151° schmelzen. In kaltem Wasser fast unlöslich, in kaltem Alkohol schwer, in heissem Alkohol und in Aether leicht löslich. Bildet gelbgefärbte, unbeständige Salze.

β -Dinaphtylphenylendiamin $C_{26}H_{20}N_2 = C_6H_4(NHC_{10}H_7)_2$ ⁴⁷ entsteht beim Erhitzen des Diamins mit β -Naphthol im Einschmelzrohr auf 200° während mehrerer Stunden. Das Product wird mit Natronlauge und verdünnter Salzsäure gewaschen und der Rückstand aus Alkohol umkrystallisirt. — Violette, verfilzte Nadeln, die bei 126° schmelzen, in Weingeist, Aether, Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff löslich sind.

2) Verbindungen, in denen Wasserstoff durch Säureradiale ersetzt worden ist.

Monoacetylphenylendiamin $C_8H_{10}N_2O = C_6H_4 \begin{smallmatrix} (1) NH_2 \\ (3) NHC(=O)CH_3 \end{smallmatrix}$ ⁶³. Das salzsaure Salz dieser Base wird erhalten, wenn man Metaphenylendiamin (1 Mol.) mit Eisessig (2 Mol.) zwei Stunden lang am Rückflusskühler kocht, das heisse Product in eine Schale ausgiesst und nach dem Erkalten mit concentrirter Salzsäure (1 Mol.) durchrührt. Nach einer Stunde wird von den ausgeschiedenen Krystallen abgesaugt. Die Mutterlauge liefern nach dem Eindampfen im Vacuum noch weitere Krystallisationen. Aus dem Chlorhydrat scheidet man die Base ab durch Zusatz von doppelt kohlensaurem Kali und extrahirt mit Aether. Die ätherische Lösung hinterlässt beim Verdunsten die Base als einen zu blätterigen

Krystallen erstarrenden Syrup, der in Wasser ungemein löslich ist. Die diazotirte Base liefert mit Phenol einen Azokörper (s. unten).

Chlorhydrat $C_8H_{10}N_2O \cdot HCl$ ⁸³). Krystalle, welche gegen 280° schmelzen und sich bald darauf verflüchtigen. Löslich in Wasser, unlöslich in Aetheralkohol.

Diacetylphenylendiamin $C_{10}H_{12}N_2O_2 = C_6H_4(NHC_2H_3O)_2$ ⁷⁴) entsteht bei längerem Kochen von Metaphenylendiamin mit Eisessig, sowie beim Erhitzen des Diamins mit Acetamid ⁸⁴). — Krystallisirt aus Alkohol in kleinen, bei 191° ($189^{0.84}$) schmelzenden Prismen, die in kaltem Wasser wenig, in heissem und in Alkohol leichter löslich sind.

Diacetylnitrophenylendiamin $C_{10}H_{11}N_3O_4 = C_6H_3(NO_2)(NHC_2H_3O)_2$ ⁷⁴) wird erhalten durch Eingiessen von Diacetylphenylendiamin, in Eisessig gelöst, in Salpetersäure. — Krystallisirt aus Alkohol in feinen, bei 246° schmelzenden Nadeln. In kaltem Wasser fast unlöslich; löslich in Alkohol, Aether, besonders in Eisessig.

Metaphenylendiglycocollythylester $C_{14}H_{20}N_2O_4 = C_6H_4(NHCH_2COOC_2H_5)_2$ ⁸⁶) entsteht beim Erwärmen des Diamins und Chloressigesters. Das Product wird mit Aether extrahirt. Dieser hinterlässt beim Verdunsten den Aether in verfilzten Nadeln, die bei 73° schmelzen, in Wasser schwer, in Alkohol und Aether leicht löslich sind.

Phenylenoxamid $C_8H_8N_2O_2 = C_6H_4 \begin{matrix} \text{NH-CO} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{NH-CO} \end{matrix}$ ⁸⁶) entsteht bei der Einwirkung von Oxalsäureäther auf das Diamin. — Gelbliche, amorphe Substanz, unlöslich in allen Lösungsmitteln.

Phenylenoxaminsäure $C_8H_8N_2O_3 = C_6H_4 \begin{matrix} (1) \text{NH}_2 \\ (3) \text{NHCOCOOH} \end{matrix}$ ⁸⁶) wird erhalten bei fünf- bis sechsstündigem Kochen einer alkoholischen Lösung des Diamins mit Oxalsäure. — Krystallisirt aus heissem Wasser in röhlichen Nadeln, ist wenig löslich in siedendem Wasser, schmilzt bei hoher Temperatur unter Verkohlung. Sehr leicht löslich in Alkalien.

Silbersalz $C_8H_7N_2O_3Ag$ ⁸⁶). Gelblichweise, lange Nadeln. Es entwickelt bei 170° Kohlenoxyd und Kohlensäure.

Benzoylphenylendiamin $C_{13}H_{13}N_2O = C_6H_4 \begin{matrix} (1) (NH_2) \\ (3) NHCOC_6H_5 \end{matrix}$ ⁸⁷) entsteht bei der Reduction von Benzoylmetanitranilid mit Schwefelammonium. Bildet Krystalle, die bei 125° schmelzen, in Alkohol und in Wasser löslich, in Chloroform unlöslich sind. Hübner ⁸⁸) giebt an, der Körper krystallisire aus Alkohol in rhombischen, bei 260° schmelzenden Prismen.

Chlorhydrat $C_{13}H_{13}N_2O \cdot HCl$ ⁸⁸). Farblose Nadeln, in heissem Wasser leicht, in kaltem Wasser und in Salzsäure schwer löslich. — Sulfat $(C_{13}H_{12}N_2O)_2H_2SO_4$ ⁸⁸). Lange, farblose, glänzende Nadeln, schwer löslich auch in heissem Wasser.

Dibenzoylphenylendiamin $C_{20}H_{16}N_2O_2 = C_6H_4(NHCOC_6H_5)_2$ ⁴⁷) entsteht aus salzsaurem Metaphenylendiamin und Benzoylchlorid. — Krystallisirt aus Eisessig in verfilzten Nadeln, die bei 240° schmelzen. Schwer löslich in Alkohol, leichter in Eisessig.

Dibenzoylnitrophenylendiamin $C_{20}H_{15}N_3O_4 = C_6H_3NO_2(NHCOC_6H_5)_2$ ⁴⁷) durch Eintragen der vorstehenden Verbindung, in eisessigsaurer Lösung, in rauchender Salpetersäure erhältlich, bildet gelbe, rosettenförmig vereinigte, bei 222° schmelzende Nadeln. Schwer löslich in Alkohol. Giebt bei der Reduction mit Zinn und Salzsäure Benzoylbenzenyltriamidobenzol.

Metaamidobenzoylphenylendiamin $C_{13}H_{13}N_3O = C_6H_4 \begin{matrix} (1) \text{NH}_2 \\ (3) NHCOC_6H_4NH_2 \end{matrix}$ ⁸⁹) entsteht bei der Reduction von Metanitrobenzoesäuremetanitranilid mit alkoholischem Schwefelammonium. — Krystallisirt aus Weingeist in schönen, bei 129° schmelzenden Nadeln. Leicht löslich in Salzsäure, liefert mit Platinchlorid ein zersetzbares Doppelsalz.

Monophtalylmetaphenylendiamin $C_{14}H_{10}N_2O_3 = C_6H_4 \begin{matrix} (1) \text{NH-CO} \\ (3) \text{NH-CO} \end{matrix} > C_6H_4$ ⁹²) entsteht neben der Diphtalylverbindung, beim Schmelzen von Metaphenylendiamin mit Phtalsäureanhydrid. Die Schmelze wird mit heissem Wasser gewaschen und dann mit Alkohol ausgekocht. Hierdurch geht die Monophtalylverbindung in Lösung. Die, in Alkohol unlösliche, Diphtalylverbindung wird aus Eisessig umkrystallisirt. — Die Monoverbindung bildet kleine, bräunliche, bei 178° schmelzende Krystalle.

Diphtalylmetaphenylendiamin $C_{22}H_{12}N_2O_4 = C_6H_4 \begin{matrix} (1) \text{N} \begin{matrix} \diagup \text{CO} \diagdown \\ \diagdown \text{CO} \diagup \end{matrix} C_6H_4 \\ (3) \text{N} \begin{matrix} \diagup \text{CO} \diagdown \\ \diagdown \text{CO} \diagup \end{matrix} C_6H_4 \end{matrix}$ ⁹²).

Weisse, krystallinische Substanz. Schmilzt bei 252° , sublimirt bei sehr hoher Temperatur.

Carbometaamidotetraimidobenzol $C_{24}H_{22}N_4 = [NH_2(1)C_6H_4(3)NH]_4C^{46)}$ entsteht bei der Reduction von Metanitrobenzoesäuremetanitrilid (aus Metanitrilamin und Jodcyan). — Die Base bildet ein mit Wasserdämpfen flüchtiges, hellgelbes Oel. — Das Chlorid $[C_6H_4(NH_2, HCl)(NHHCl)]_4C$ bildet fast schwarze Nadeln, die sich leicht in Wasser mit brauner Farbe lösen. — Mit salpetriger Säure erzeugt die Base einen dunkeln Niederschlag, dessen Zusammensetzung der Formel $[(OH(3)C_6H_4(1)N)_4 \cdot N_2O \cdot (N \cdot NO)_2]C^{46)}$ entspricht.

3) Harnstoffe des Metaphenylendiamins.

Monometamidodiphenylharnstoff $C_{13}H_{13}N_3O = C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{NH}_2 \\ \text{NH} \end{smallmatrix} \cdot CO \cdot NHC_6H_5^{81)}$ wird erhalten durch Zusammenbringen von, mit Benzol verdünntem, Phenylcyanat mit überschüssigem Metaphenylendiamin. Die ausgeschiedene, graue Gallerte wird mit Benzol gewaschen und mit Alkohol extrahirt. Aus der alkoholischen Lösung fällt man den Harnstoff durch Zusatz von Wasser aus und krystallisirt ihn, nach dem Behandeln mit Thierkohle, aus Alkohol um. Schwach graugefärbte, bei 187° schmelzende Nadelchen, leicht löslich in Aether und Benzol. Beim Erhitzen zerfällt der Körper in Metaphenylharnstoff und Anilin.

Metaphenylharnstoff $C_7H_9N_3O = C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{NH} \\ \text{NH} \end{smallmatrix} > CO^{90)}$ wird gebildet beim Sättigen einer Lösung von Metaphenylendiamin in Chloroform mit Chlorkohlenoxyd. Das Chloroform wird abdestillirt und der Rückstand mit salzsäurehaltigem Wasser ausgesogen. — Weisses, amorphes Pulver, in den gewöhnlichen Lösungsmitteln fast ganz unlöslich, bräunt sich beim Erhitzen auf 300° , ohne vorher zu schmelzen. — Durch Erhitzen mit Salzsäure auf 160° bis 170° wird der Harnstoff in Metaphenylendiamin und Kohlensäure gespalten.

Metaphenylendiharnstoff $C_8H_{10}N_4O_2 = C_6H_4(NHCONH_2)_2^{91)}$ bildet sich leicht durch Digestion von Kaliumcyanat mit salzsauerm Metaphenylendiamin. — Röhliche Krystalle (aus siedendem Wasser), die über 300° schmelzen, und durch Sublimation in farblose sternförmig gruppirte Nadeln verwandelt werden können. Schwer löslich in Alkohol und in heissem Wasser.

4) Thioharnstoffe des Metaphenylendiamins.

Monometamidodiphenylthioharnstoff $C_{13}H_9N_3S = NH_2C_6H_4NH \cdot CS \cdot NHC_6H_5^{91)}$ entsteht durch Einwirkung von Phenylsenföl auf eine Lösung des Metadamins in Benzol. Die krystallinische Ausscheidung wird rasch in Alkohol gelöst und krystallisirt daraus in beinahe farblosen Prismen, die bei 148° schmelzen, in Alkohol und Eisessig leicht, in Aether und Benzol unlöslich sind.

Metaphenylendithioharnstoff $C_8H_{10}N_4S_2 = C_6H_4(NHCSNH_2)_2^{14)}$ wird gebildet beim Erhitzen des Metaphenylendiaminrhodanates (vergl. die Orthoverbindung), sowie beim Uebergiessen von Metaphenylsenföl (s. unten) mit alkoholischem Ammoniak⁸³⁾. — Krystallisirt aus verdünnter Essigsäure in feinen, weissen, bei 215° schmelzenden Blättchen. Schwer löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln. Löst sich leicht in concentrirter Salzsäure und wird daraus durch Wasser wieder abgeschieden⁸³⁾.

Diallylmetaphenylendithioharnstoff $C_{14}H_{18}N_4S_2 = C_6H_4 \cdot (NHCSNHC_3H_5)_2^{14)}$ entsteht beim Vermischen einer alkoholischen Lösung des Metadamins mit Allylsenföl. — Weisses Pulver. Schmilzt bei 105° ohne Zersetzung, ist schwer löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Eisessig, Chloroform.

Diphenylmetaphenylendithioharnstoff $C_{20}H_{18}N_4S_2 = C_6H_4(NHCSNHC_6H_5)_2^{81)}$ wird erhalten durch Vermischen äquivalenter Mengen Metaphenylendiamins (in alkoholischer Lösung) und Phenylsenföl und schwaches Erwärmen des Gemisches. Nach eintägigem Stehenlassen wird die ausgeschiedene Krystallmasse abgepresst und mehrmals mit Alkohol ausgekocht. — Graues, bei 160° bis 181° unter theilweiser Zersetzung schmelzendes, krystallinisches Pulver, schwer löslich in Alkohol und Chloroform, unlöslich in Aether und Benzol, leicht löslich in Eisessig und in Natronlauge.

5) Senföl des Metaphenylendiamins.

Metaphenylsenföl $C_8H_9N_2S_2 = C_6H_4(NCS)_2^{88)}$ wird dargestellt durch heftiges Schütteln von salzsauerm Metaphenylendiamin mit der äquivalenten Menge Thiocarbonylchlorid, verdünnt mit viel Chloroform. Die Lösung wird mit Natron-

lauge neutralisirt, die Chloroformschicht abgehoben, mit Thierkohle gekocht und filtrirt. Das Chloroform hinterlässt einen krystallinischen Rückstand, der aus Ligroin umkrystallisirt wird. — Weisse, bei 53° schmelzende Nadelchen, von schwachem nicht unangenehmem Geruch. Leicht löslich in Benzol, Chloroform, Aether, Ligroin, Eisessig. Das Senföl siedet unter theilweiser Zersetzung über 250°. Mit Wasserdämpfen ist es ziemlich schwer überzutreiben. — Mit Salzsäure im Einschmelzrohr auf 150° erhitzt, zerfällt das Senföl in Kohlensäure, Schwefelwasserstoff und Metaphenylendiamin. — Mit alkoholischem Ammoniak liefert es Metaphenylendithioharnstoff (s. oben). — Löst man das Senföl in kochendem Alkohol, so krystallisirt daraus beim Erkalten

Metaphenylendithiourethan $C_{12}H_8N_2S_2O_2 = C_6H_4[NC(OC_2H_5)SH]_2$ ⁸⁸⁾. Durch zweimaliges Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man das Thiourethan rein in weissen, bei 116° schmelzenden Krystallen. Es ist geruchlos, leicht löslich in Benzol, Aether, Alkohol, sowie in Alkalien. Gibt mit Metallsalzen Niederschläge. — Phenylendithiourethansilber wird durch Fällen einer alkoholischen Lösung des Urethans mit einer ammoniakalischen Silberlösung erhalten. — Weisser, amorpher, bald gelb werdender Niederschlag.

6) Azoderivate des Metaphenylendiamins.

Phenolazoacetmetaamidobenzol $C_{14}H_{13}N_3O_2 = C_6H_4 \begin{smallmatrix} (1)NHCOCH_3 \\ (3)N=N-C_6H_4OH \end{smallmatrix}$ ⁸⁹⁾ wurde erhalten von Wallach und Schulze ⁸⁹⁾ durch Auflösen von Monacetmetaphenylendiamin (s. oben) in 2 Mol. Salzsäure, Kühlen der Lösung mit Eis, Eintragen von 1 Mol. Natriumnitrit und Hinzufügen einer alkalischen Lösung von 1 Mol. Phenol. — Ziegelrothes Pulver. Schmilzt gegen 208°, beginnt schon vorher unter Dunkelfärbung zu sintern. Wird diese Acetverbindung mit 10 bis 12 Thln. 25 proc. Salzsäure gekocht, so scheidet sich beim Erkalten der Flüssigkeit ein salzsaures Salz aus, woraus man durch Neutralisation mit kohlensaurem Alkali eine Oxyazoverbindung: Phenolazometamidobenzol $C_{12}H_{11}N_3 = C_6H_4 \begin{smallmatrix} (1)NH_2 \\ (3)N=N-C_6H_4OH \end{smallmatrix}$ ⁸⁸⁾ erhält. Braungelbe, bei 168° schmelzende Krystallschuppen. — Durch Diazotirung dieser Oxyazoverbindung unter Zusatz von Phenol in alkalischer Lösung entsteht:

Benzolmetadisazophenol, Diphenolazometaphenylendiamin $C_{18}H_{14}N_4 = C_6H_4 \begin{smallmatrix} N=N.C_6H_4OH \\ N=N.C_6H_4OH \end{smallmatrix}$ ⁸⁸⁾. Dunkel gefärbtes, in Natronlauge leicht lösliches Pulver.

A n h a n g.

Nithialin $C_{12}H_{10}N_4OS$ ⁹⁰⁾ entsteht bei der Einwirkung von Schwefelammonium auf eine alkoholische Lösung von Metadinitrobenzol oder Metanitranilin. — Gelbes, glanzloses, amorphes Pulver. Zersetzt sich bei 200°. Riecht beim Verbrennen nach schwefeliger Säure. Unlöslich in Wasser, Aether, Chloroform, sehr wenig löslich in Alkohol. Sehr schwer löslich in Säuren, mit Ausnahme von Schwefelsäure. Aus der schwefelsauren Lösung wird die Base durch Wasser ausgefällt. Der Körper zersetzt sich beim Kochen mit Kalilauge.

III. Paraphenylendiamin, Paradiamidobenzol $C_6H_4 \begin{smallmatrix} (1) \\ (4) \end{smallmatrix} (NH_2)(NH_2)$ wird gebildet: bei der Reduction von Paradinitrobenzol ¹⁰⁰⁾ und von Paranitranilin ¹⁰¹⁾ mit Zinn und Salzsäure, Eisen und Essigsäure oder Jodwasserstoffsäure; aus Dinitroazobenzol mit Zinn und Schwefelsäure; aus Dinitroazobenzol, sowie aus Hydrazoanilin durch Erhitzen derselben mit alkoholischem Schwefelammonium im Rohr auf 100° ¹⁰²⁾, aus Amidoazobenzol mit Zinn und Salzsäure ¹⁰³⁾. Es entsteht ferner beim Verseifen von Benzoylparaamidoanilid (s. dieses) mit verdünnter Kalilauge ¹⁰⁵⁾, bei der Destillation der α -Diamidobenzoesäure ⁸⁾, sowie neben Diamidodiphenylamin bei der Reduction von Anilinschwarz mit Zinn und Salzsäure oder Jodwasserstoffsäure und Phosphor ¹⁰⁴⁾. — Nach einem patentirten Verfahren von Boasson ¹⁰⁶⁾ stellt man Paraphenylendiamin dar durch Reduction von in Anilin gelöstem Amidoazobenzol mittelst Schwefelwasserstoff. Nach Hobrecker ¹⁰⁶⁾ behandelt man behufs Gewinnung des Paradiamins Acetparanitranilid mit granulirtem Zinn und roher Salzsäure. Nach Beendigung der stürmischen Reaction wird vom überschüssigen Zinn abgossen und die Lösung mit Schwefelwasserstoff entzint. Aus dem Filtrat vom Schwefelzinn krystallisiren beim Eindampfen lange Krystalle von salzsaurem Paraphenylendiamin. Durch Destillation des mit wasserfreier Soda gemischten, trocknen, salzsauren Salzes erhält man die freie Base ¹⁰⁷⁾. — Paraphenylendiamin krystallisirt aus Aether in farblosen Tafeln des monosymmetrischen

Systems. Axenverhältniss: $a:b:c = 1,3772:1:1,3624$. Axenwinkel: $\beta = 6702$. Flächen: (001) und P , (110) ∞P , (101) $+ P \infty$. Krystalle dünntafelig nach der Basis¹⁶⁰). Es sublimirt in Blättchen, schmilzt bei 140° (147°) und siedet bei 267° (101). Es ist leicht löslich in Alkohol und Aether, etwas weniger leicht in Wasser.

Vermischt man eine salzsaure Lösung von Paraphenylendiamin mit einer Kupferchlorürlösung und fügt Natriumnitrit zu, so folgt sofortige Abscheidung von Paradichlorbenzol⁶⁷). — Wird das Zinndoppelsalz des Diamins mit Nitrobenzol, Glycerin und Schwefelsäure erhitzt, so entsteht Pseudophenanthrolin¹⁰⁸) (s. Bd. IV, S. 1224). — Mit Jodcyan liefert das Paraphenylendiamin eine in gut ausgebildeten gelben Nadeln krystallisirende Base, die ohne Zersetzung flüchtig ist⁶⁸). — Kaliumnitrit wirkt auf eine Lösung des salzsauren Diamins bei längerem Stehen unter Abscheidung eines braunen amorphen unlöslichen Pulvers $C_{12}H_{12}N_2O_3$ ein. Daneben beobachtet man Gasentwicklung und Bildung von Chinon¹⁰⁹). Behandelt man eine Lösung des Diamins mit salpetriger Säure in der gewöhnlichen Weise, so entsteht hauptsächlich Paraamidodiazobenzol¹¹⁰); lässt man jedoch eine Lösung des salzsauren Diamins in eine wässrige Lösung von salpetriger Säure einfließen (aus Natriumnitritlösung und verdünnter Schwefelsäure bereitet), so bildet sich Paratrazobenzolchlorid¹¹¹) (s. Tetrazoverbindungen).

p-Phenylendiamin geht beim Kochen mit Braunstein und Schwefelsäure leicht in Chinon über.

Leitet man Chlor in eine eisessigsaure Lösung des Diamins, so entsteht Chloranil. Chlorkalklösung fällt aus einer salzsauren Lösung der Base Chinondichloridiimid aus¹¹²).

Griess¹¹³) erhielt beim Erhitzen von Cyancarbimidamidobenzoösäure $HOOC \cdot C_6H_4 \cdot CNH \cdot CN$ mit der drei- bis vierfachen Menge Paraphenylendiamin einen kreatinartigen Körper, Amidophenylbenzylglyco-cyamin $HOOC \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CNH \cdot NH(4) \cdot C_6H_4 \cdot (1)NH_2$, der in kleinen grauen Prismen krystallisiert. Derselbe ist fast ganz unlöslich in Alkohol und Aether, löslich in verdünnten Mineralsäuren und in Kalilauge. Durch salpetrige Säure wird er in eine Diazoverbindung übergeführt. — Durch Einwirkung einer Lösung von salzsaurem Metaphenylendiamin auf diazotirtes Paraphenylendiamin entsteht ein brauner Azofarbstoff⁶⁴). — Beim Erhitzen von Paraphenylendiamin mit seinem salzsauren Salz (gleiche Moleküle) auf 190° bis 200° entsteht ein blauer Farbstoff, dessen salzsaures Salz aus Alkohol in mikroskopischen Krystallen anschießt. In gleicher Weise liefert Paraphenylendiamin mit salzsaurem Anilin einen violetten Farbstoff¹¹⁴). — Wird Paraphenylendiamin mit Schwefel auf 150° bis 180° erhitzt, so entsteht eine schwefelhaltige Base, welche durch Oxydationsmittel in Lauth's Violett übergeht (s. unten). — Bei der Oxydation eines Gemenges von Paraphenylendiamin (1 Mol.) und Anilin (2 Mol.) mit Kaliumdichromat in neutraler Lösung entsteht Phenosafranine¹¹⁵)¹¹⁶) (s. Art. Safranine). In gleicher Weise geben die methylieren und äthylirten Paraphenylendiamine (s. unten) mit Anilinen zusammen bei der Oxydation Farbstoffe. Und zwar entstehen bei der Oxydation in der Kälte meist blaue oder grün gefärbte Körper, die sehr veränderlich sind und sich beim Erwärmen unter Bildung von Safranin zersetzen. Wird die Oxydation in der Hitze vollzogen, so entstehen rothe Farbstoffe, Safranine. — Man benutzt bisweilen Paraphenylendiaminsalze zum Schwarzfärben von Geweben¹¹⁷). Das Gewebe wird mit einer Lösung des Diaminsalzes getränkt und hierauf mit einem Gemenge von Kaliumchlorat oder Kaliumdichromat und Vanadinsalz oxydirt.

Die Salze des p-Phenylendiamins krystallisiren gut, und sind in Wasser leicht löslich. Chlorhydrat $C_6H_5N_2 \cdot 2HCl$ ¹⁰¹). Farblose grosse Tafeln, leicht löslich in Wasser, weniger in Alkohol, fast unlöslich in Salzsäure. — Zinndoppelsalz $C_6H_5N_2 \cdot 2HCl + 2SnCl_2$ ¹²). Derbe farblose Nadeln. — Platindoppelsalz $C_6H_5N_2 \cdot H_2PtCl_6$ ¹⁰¹). Hellgelbe Blätter, in Wasser leicht löslich, leicht zersetzbar. — Bromhydrat $C_6H_5N_2 \cdot 2HBr$ ¹⁰¹). — Sulfat $C_6H_5N_2 \cdot H_2SO_4$ ¹⁰⁴). Farblose Blättchen, leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol.

Derivate des Paraphenylendiamins, entstanden durch Substitution von Wasserstoffatomen des Benzolkerns.

Dichlorphenylendiamin $C_6H_3N_2Cl_2 = C_6H_2(NH_2)Cl(NH_2)Cl$ ¹¹⁸) wurde erhalten von Witt bei der Reduction von 1, 2, 4, 6 Dichlornitranilin mit Zinn und Salzsäure. Das gebildete Zinndoppelsalz wird mit Schwefelwasserstoff zerlegt; aus

dem Filtrat vom Schwefelzinn krystallisirt das salzsaure Salz der gechlorten Base in langen Nadeln. Durch Zusatz von Ammoniak erhält man die Base in glänzenden flachen, bei 123,5° schmelzenden Nadeln, welche im feuchten Zustande sich leicht

bräunen. Isomer damit ist ein Dichlorphenylendiamin $C_6H_3(NH_2)(NH_2)Cl(NH_2)Cl$, das von Möhlau¹⁶²⁾ unter den Einwirkungsproducten der Salzsäure auf Nitrosodimethylanilin aufgefunden wurde. — Der Körper krystallisirt aus kochendem Wasser in glänzenden, farblosen Prismen, die bei 164° schmelzen. — Bei der Oxydation der Base mit Chromsäuremischung entsteht Dichlorchinon vom Schmelzpunkt 159°. — In einer verdünnten salzsauren Lösung der Base erzeugt Chlor-kalklösung Dichlorchinondichlordiimid $C_6H_3Cl_2 \begin{matrix} \text{N-Cl} \\ | \\ \text{N-Cl} \end{matrix}$, das aus Aether in farblosen, bei 134° bis 135° schmelzenden Prismen krystallisirt, die schon vor dem Schmelzen theilweise sublimiren.

Tetrachlorphenylendiamin $C_6H_4N_2Cl_4 = C_6Cl_4(NH_2)_2$ ¹¹²⁾ entsteht beim Kochen von Chinondichlordiimid $C_6H_4(NCl)_2$ mit concentrirter Salzsäure. — Es krystallisirt aus wässrigem Alkohol in hellröthlichen, bei 218° schmelzenden Blättchen. Fast unlöslich in Wasser und kalter Salzsäure, wenig löslich in kochender Salzsäure, leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, Eisessig. Zersetzt sich nicht beim Erwärmen mit Schwefelsäure. Wird von Zinnchlorür nicht angegriffen. Salpetersäure oxydirt die Base zu Chloranil $C_6Cl_2O_2$.

Nitrophenylendiamin $C_6H_7N_3O_2 = C_6H_3(NH_2)(NO_2)(NH_2)$ ¹⁰⁹⁾ entsteht beim Kochen von Nitromono- oder Nitrodiacetparaphenylendiamin (s. unten) mit concentrirter Salzsäure. Man verdünnt die salzsaure Lösung mit Wasser und übersättigt mit Ammoniak. — Aus Wasser umkrystallisirt, bildet die Base fast schwarze Nadeln mit stark grünem Glanze. Schmelzpunkt 137°. Löst sich leicht in verdünnten Säuren und bildet schöne, wohl charakterisirte Salze. Wird die Base in verdünnter schwefelsaurer Lösung mit Kaliumnitrit versetzt, so fällt schon in der Kälte ein braunes amorphes Pulver aus. — Die bisher als Nitroparaphenylendiamin beschriebene Base ist nach Ladenburg¹⁰⁹⁾ Mononitroorthophenylendiamin $C_6H_3(NH_2)(NH_2)(NO_2)$ (s. unter Orthophenylendiamin S. 253).

Dinitrophenylendiamin $C_6H_6N_4O_4 = C_6H_2(NO_2)_2(NH_2)(NH_2)$ ¹⁰⁷⁾ wird gebildet beim Erhitzen von Diacetyldinitrophenylendiamin (s. unten) mit alkoholischem Ammoniak auf 150°. — Es bildet rothe, bei 294° schmelzende Nadeln, ist löslich in heissem Wasser und Alkohol, schwer in Aether. Es ist eine einsäurige Base, löst sich in Natronlauge und zerfällt beim Kochen damit in Ammoniak und Isodinitrohydrochinon. — Von seinen Salzen krystallisirt am besten das Sulfat. — Das Platindoppelsalz hat die Formel $[C_6H_2(NO_2)_2(NH_2)_2]_2H_2PtCl_6$.

Bromnitrophenylendiamin $C_6H_4N_3O_2Br = C_6H_3(NH_2)(NO_2)(NH_2)Br$ ¹¹⁹⁾ entsteht beim Erhitzen von Tribromnitrobenzol (Schmelzpunkt 93,5°) mit alkoholischem Ammoniak auf 100° bis 120°. — Orangefarbene Nadeln, die bei 156° noch nicht schmelzen. Wenig löslich in Alkohol. Wird beim Erhitzen mit Kalilauge nicht verändert. Giebt mit Aethylnitrit Parabromnitrobenzol.

Derivate des Paraphenylendiamins, entstanden durch Substitution von Wasserstoffatomen der Amidgruppen.

- 1) Verbindungen, in denen Wasserstoff durch Alkoholradicale ersetzt worden ist.

Dimethylphenylendiamin, Paramidodimethylanilin $C_8H_{12}N_2$

$= C_6H_4(NH_2)(CH_3)_2$ entsteht bei der Einwirkung von Salzsäure auf Nitrosodimethylanilin¹⁶¹⁾, sowie bei der Reduction des letzteren¹²⁰⁾ und des Nitrodimethylanilins¹²¹⁾ mit Zinn und Salzsäure. — Um die Base darzustellen¹²²⁾, übergiesst man granulirtes Zinn mit Salzsäure, trägt langsam grob gepulvertes Nitrosodimethylanilin ein, erwärmt anfangs gelinde, später stärker. Aus der Lösung fällt man durch Einleiten von Salzsäuregas das Zinndoppelsalz der methyilirten Base vollständig aus und trägt dieses Salz in Natronlauge ein. Die abgeschiedene Base wird mit Benzol aufgenommen, und aus einem Gemisch von Benzol und Ligroin umkrystallisirt. Lange, weisse, asbestartige Nadeln, die bei 41° schmelzen, bei 257° sieden¹²³⁾. Leicht löslich in kaltem Wasser, Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol, weniger in Aether und Ligroin. Verflüchtigt sich

schwer mit Wasserdämpfen. Zerfällt beim Erhitzen im Salzsäurestrom auf 180° in Chlormethyl und Paraphenylendiamin. Liefert bei der Oxydation mittelst Braunstein und Schwefelsäure Chinon¹²¹). — Farbstoffe aus Dimethylparaphenylendiamin s. unten.

Chlorhydrat $C_6H_{12}N_2 \cdot 2HCl$ ¹²¹). Kleine weisse, sehr zerfliessliche Blättchen. Die Lösung des Salzes wird durch schwache Oxydationsmittel roth bis violett gefärbt. — Zinn doppelsalz $C_6H_{12}N_2 \cdot 2HCl + SnCl_2$ ¹²¹) krystallisiert aus Alkohol in glänzenden Würfeln. — Platindoppelsalz $C_6H_{12}N_2 \cdot H_2PtCl_6$ ¹²⁰). — Das Nitrat¹²⁰) bildet farblose dünne Blättchen, ist in Wasser leicht löslich und unbeständig. — Das Sulfat¹²²) krystallisiert aus heiss gesättigten wässrigen Lösungen in schönen weissen Blättchen.

Sulfosäure.

Dimethylphenylendiaminsulfonsäure, Dimethylanilinamidossulfon-

säure $C_6H_{12}N_2SO_3 = C_6H_5(NH_2)N(CH_3)_2SO_3H$ ¹²³) wurde erhalten von Michler und Walder¹²³) bei der Reduction von Paranitrodimethylanilinsulfonsäure mit Zinn und Salzsäure. — Grosse Rhomboëder, leicht löslich in Wasser, wenig in Alkohol. Die Salze sind wie die Säure farblos und gut krystallisirbar.

Calciumsalz $(C_6H_{11}N_2SO_3)_2Ca$ ¹²³). Glänzende Blättchen. — Bariumsalz $(C_6H_{11}N_2SO_3)_2Ba$ ¹²³). Silberweisse Schüppchen.

Acetyl dimethylparaphenylendiamin $C_{10}H_{14}N_2O = C_6H_4(1)NHCOC_2H_5$ ¹²²) entsteht beim Kochen der dimethylirten Base mit Essigsäureanhydrid oder mit Eisessig. Das Rohproduct wird, nach dem Fractioniren, aus Benzol und Ligroin, endlich aus heissem Wasser umkrystallisiert. — Krystallisiert aus Wasser und aus Benzol in weissen, silberglänzenden Blättchen, aus Alkohol in grösseren flachen gezackten Nadeln. Die Verbindung schmilzt bei 130° , siedet unter schwacher Zersetzung bei 355° , ist leicht löslich in kochendem, schwer in kaltem Wasser.

Oxalsäurederivate.

Dimethylphenylendiaminoxaminsäure $C_{10}H_{12}N_2O_3 = C_6H_4(1)N(CH_3)_2NHCOCOOH$ ¹²⁴). Beim Erwärmen von Dimethyl-p-phenylendiamin mit

Oxaläther entsteht ein krystallinisches Gemenge von Dimethylphenylendiaminoxaminsäureester und Diparaamidodimethylphenyloxamid. Man behandelt dieses Gemenge mit Aether, der den überschüssigen Oxaläther aufnimmt, hierauf mit warmem Alkohol. Letzterer entfernt den Oxaminsäureester. — Durch Verseifen dieses Esters mit alkoholischer Kalilauge, Füllen des gebildeten Kaliumsalzes mit Chlorbarium und Zerlegen des Bariumsalzes mit Schwefelsäure erhält man die freie Säure. — Sie krystallisiert aus Wasser in grauen Nadeln, aus Alkohol in Blättchen. Sie schmilzt bei 192° unter Gasentwicklung, löst sich leicht in Wasser, schwer in kochendem Alkohol, kaum in kaltem Alkohol und Ligroin. — Das Kaliumsalz ist in kaltem Alkohol unlöslich. — Das Bariumsalz löst sich schwer in Wasser.

Aethylester $C_{12}H_{16}N_2O_3 = C_{10}H_{11}N_2O_2 \cdot C_2H_5$ ¹²⁴). — Krystallisiert aus warmem Alkohol in schwefelgelben Blättchen, oder kurzen dicken Nadeln vom Schmelzpunkt 117° . Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Aether und kaltem Alkohol, leichter in heissem Wasser und warmem Alkohol. Bildet mit Salzsäure und Schwefelsäure krystallisirende, leicht lösliche Salze. Durch alkoholisches Ammoniak entsteht das

Amid $C_{10}H_{13}N_3O_2 = C_6H_4(1)N(CH_3)_2NHCOCONH_2$, welches aus Alkohol in Warzen anschiesst. Schmelzpunkt 257° bis 259° . Unlöslich in Aether und in kaltem Alkohol, schwer löslich in kochendem Alkohol, leichter in kochendem Benzol. Bildet mit Säuren Salze, die in kaltem Wasser schwer, in heissem leicht löslich sind.

Sulfat $(C_{10}H_{13}N_3O_2)_2H_2SO_4$ ¹²⁴). Kleine gelbe oder rosa gefärbte Krystalle.

Diparaamidodimethylphenyloxamid $C_{18}H_{22}N_4O_3 = C_6H_4(1)N(CH_3)_2NHCOCONH(4)C_6H_4(1)N(CH_3)_2$ ¹²⁴) entsteht neben der Oxaminsäure beim Kochen von Oxaläther mit Dimethylparaphenylendiamin und bleibt bei der Behandlung des Reactionsproducts mit warmem Alkohol als gelber sandiger Körper zurück. Man nimmt das Oxamid mit kochendem Benzol oder Chloroform auf, woraus es in kleinen gelben Nadelchen krystallisiert. Schmilzt über 270° . Unlöslich in Wasser, wenig löslich in kochendem Alkohol, leichter in heissem Benzol oder Chloroform. Zweisäurige Base; die Salze sind in Wasser leicht löslich.

Nitrodimethylparaphenylendiaminoxaminsäureester $C_{12}H_{15}N_3O_6 = C_6H_5N(CH_3)_2(NO_2)NHCOCOC_2H_5^{125}$ wird gebildet beim Versetzen einer Lösung von Dimethylparaphenylendiaminoxaminester in verdünnter Salzsäure mit überschüssigem Natriumnitrit. — Aus Eisessig umkrystallisirt, bildet dieser Ester rothe, bei 152^0 schmelzende Nadeln, die sich leicht in warmem Benzol, weniger in Aether und kochendem Wasser lösen. Beim Behandeln mit Zinn und Salzsäure liefert der Ester Dimethyltriamidobenzol $(NH_2)_2C_6H_3N(CH_3)_2$. — Das Chlorhydrat ist ein zäher gelber Körper.

Harnstoffderivate.

Dimethylparaphenylendiaminmonoharnstoff $C_9H_{13}N_3O = C_6H_4(1)N(CH_3)_2(126)NHOONH_2(4)$ wird erhalten beim Zusammenbringen äquivalenter Mengen von schwefelsaurem Dimethyl-p-phenylendiamin mit cyansaurem Kalium in wässriger Lösung. Man verdampft auf dem Wasserbade zur Trockniss und kocht den Rückstand mit Alkohol aus. — Lange weisse Nadeln, die bei 179^0 schmelzen, in kaltem Wasser schwer, in kochendem leichter löslich sind. Mit Salzsäure im Einschnitzrohr auf 180^0 erhitzt, zerfällt der Harnstoff in Kohlensäure und die freie Base. — Einsäurige Base. Das Chlorhydrat und das Sulfat sind in Wasser sehr leicht löslich. — Platindoppelsalz $(C_{10}H_{13}N_3O)_2H_2PtCl_6$. Kleine gelbe Blättchen.

Dimethylparaphenylendiamindiharnstoff $C_{17}H_{22}N_4O = CO[NH(4)C_6H_4(1)N(CH_3)_2]_2^{126}$ entsteht beim Erhitzen von Harnstoff (1 Thl.) mit Dimethylparaphenylendiamin (4 Thln.) auf 130^0 bis 150^0 . Das Product wird mit warmem Alkohol gewaschen, in das Sulfat übergeführt und dieses durch Soda zerlegt. — Krystallisirt aus Aceton in langen feinen Nadeln, die bei 262^0 unter Zersetzung schmelzen. Unlöslich in Wasser, wenig löslich in warmem Alkohol, leichter in kochendem Aceton. — Zweisäurige Base.

Chlorhydrat $C_{17}H_{22}N_4O \cdot 2HCl^{126}$. Gelblichweisses krystallinisches Pulver, sehr leicht löslich in Wasser. — Sulfat $C_{17}H_{22}N_4O \cdot H_2SO_4^{126}$. Kleine Blättchen, ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser.

Wahrscheinlich ist der durch Einwirkung von Chlorkohlenoxyd auf eine Lösung von Dimethylphenylendiamin in Chloroform erhaltene Körper⁹⁰), der bei 246^0 schmelzen soll, identisch mit obigem Harnstoff. — Sein Platindoppelsalz $C_{17}H_{22}N_4O \cdot H_2PtCl_6$ bildet einen orangefarbenen Niederschlag.

Dimethylparaphenylendiaminsulfoharnstoff $C_{17}H_{22}N_4S = CS[NH(4)C_6H_4(1)N(CH_3)_2]_2^{127}$ wird erhalten beim Kochen der dimethylirten Base mit Schwefelkohlenstoff und Alkohol. — Nach dem Umkrystallisiren aus heissem Benzol bildet der Sulfoharnstoff weisse Nadeln, die bei $186,5^0$ schmelzen, sich in Wasser nicht, in kaltem Alkohol kaum, in heissem Benzol leichter lösen. — Beim Erwärmen mit Essigsäureanhydrid liefert der Körper ein bei 71^0 schmelzendes Acetylderivat, das aus Alkohol in weissen perlmutterglänzenden Blättchen krystallisirt. Letzteres giebt mit Brom eine blaue Färbung. — Der Sulfoharnstoff löst sich leicht in verdünnten Säuren; die Salze sind in Wasser leicht löslich. — Das Chlorhydrat $C_{17}H_{22}N_4S \cdot 2HCl^{127}$ ist ein weisses krystallinisches Pulver.

Farbstoffe aus Dimethyl-p-phenylendiamin.

Blauer Farbstoff $C_{16}H_{18}N_4SHCl^{128}$ entsteht beim Behandeln einer schwefelwasserstoffhaltigen Lösung von salzsaurem Dimethylparaphenylendiamin mit Eisenchlorid. Der Farbstoff wird aus der Lösung durch Chlorzink niedergeschlagen. — Dunkelblaue Blättchen, $1\frac{1}{2}$ und 4 Mol. H_2O enthaltend. Leicht löslich in Wasser und in Alkohol; die Lösungen werden durch Schwefelwasserstoff oder unterschwefligsaures Natron entfärbt. Schwache Oxydationsmittel stellen die ursprüngliche Färbung wieder her. Mit Quecksilberchlorid, Chlorzink, Kaliumdichromat entstehen gefärbte Niederschläge. Bei der Destillation mit Kali geht der Farbstoff mit Wasserdämpfen über.

Rother Farbstoff $C_{16}H_{18}N_4S_4 \cdot 2HCl, ZnCl_2 + 2H_2O^{128}$ wird erhalten wie der blaue Farbstoff, durch Anwendung eines grossen Ueberschusses an Schwefelwasserstoff und Zusetzen von Eisenchlorid zu der Lösung bis zum Verschwinden des Geruches. Nach Abscheidung des blauen Farbstoffs durch Chlorzinklösung wird die Flüssigkeit auf dem Wasserbade so weit eingedampft, bis beim Erkalten feste Ausscheidungen stattfinden. Das Rohproduct wird durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus heissem Wasser gereinigt. — Schöne grüne bronzeglänzende Nadeln, leicht löslich in Wasser und in Alkohol. Durch Alkalien wird die Lösung entfärbt; Salzsäure stellt die ursprüngliche Färbung nicht wieder her. Säuren

verändern die Färbung der Lösung nicht. Quecksilberchlorid fällt ein Doppelsalz in dunkeln Nadeln.

Rother Farbstoff $C_8H_{11}N_2Br = C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{NH(HBr)} \\ \text{N(CH}_3\text{)} \end{smallmatrix} > CH_2$ ¹²⁹) entsteht nach Wurster und Sendtner ¹²⁵) beim Versetzen einer Lösung von Dimethylparaphenyldiamin in Eisessig mit einer eisessigsauren Lösung von Brom ($1\frac{1}{2}$ At.). Der entstehende Niederschlag wird vorsichtig aus heissem Alkohol umkrystallisiert und bildet dann metallisch glänzende grüne Krystallfärbung, welche bei 146^0 schmelzen. Löslich in Wasser und in Alkohol mit intensiv rother Farbe. Die Lösung des Farbstoffs wird durch schweflige Säure entfärbt, ebenso durch Stehen an der Luft; schwache Oxydationsmittel stellen die rothe Farbe wieder her. Beim Behandeln mit Alkalien, Essigsäureanhydrid oder Reduktionsmitteln entsteht Dimethylparaphenyldiamin. — Bringt man die sehr concentrirte Lösung des schwefelsauren Salzes der dimethylirten Base mit einer concentrirten Lösung von Ferrieyanalkalium zusammen, so scheidet sich das Ferrocyanhydrat des Farbstoffs ¹²⁹) aus in glänzenden, dunkelgrünen Nadelchen, die in Wasser mit rother Farbe etwas löslich sind.

Oxydirt man ein Gemenge von Dimethylparaphenyldiamin (1 Mol.) und Anilin (2 Mol.) mit Kaliumchromat, so entsteht ein fuchsinrother Farbstoff, Dimethylphenylensafranin $C_{20}H_{18}N_4$ ¹¹⁶) (s. Art. Safranine).

Behandelt man Dimethylparaphenyldiamin und Dimethylanilin in wässriger, Chlorzink haltender, Lösung bei etwa 30^0 mit Kaliumdichromat, so scheidet sich Dimethylphenylengrün ¹¹⁶) in kupferglänzenden Krystallen aus, die durch Reduktionsmittel in eine Leukobase, Tetramethyldiamidodiphenylamin (s. S. 279) übergeführt werden ¹¹⁵) (vergl. Art. Safranine).

Dimethylparaphenyldiamin geht, wenn es mit Metatoluyldiamin zusammen oxydirt wird, in Toluylenblau (s. dieses ¹³⁰) über, aus welchem durch Zinnchlorürlösung das Doppelsalz der Leukobase, Metatoluylenparaphenyldiamin $C_{15}H_{20}N_4 = C_6H_4 \begin{smallmatrix} (1) \text{N(CH}_3\text{)}_2 \\ (4) \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \end{smallmatrix} / C_6H_5 \begin{smallmatrix} (1) \text{NH}_2 \\ (3) \text{NH}_2 \end{smallmatrix}$ ¹³⁰) (s. Toluylenblau), erhalten wird.

Nach Witt ¹³⁰) vollzieht sich die Farbstoffbildung aus Dimethylparaphenyldiamin, bei dessen Oxydation in Gemeinschaft mit Anilinen u. s. w. in der Weise, dass das Diamin die am primären Stickstoffatom befindlichen Wasserstoffatome verliert und mit dem Rest $C_6H_4 \begin{smallmatrix} (4) \text{N(CH}_3\text{)}_2 \\ (1) \text{N} = \end{smallmatrix}$ in das Farbstoffmolekül eintritt.

Trimethylphenyldiamin $C_9H_{14}N_2 = C_6H_4 \begin{smallmatrix} (1) \text{NHCH}_3 \\ (4) \text{N(CH}_3\text{)}_2 \end{smallmatrix}$ ¹³¹) entsteht beim Behandeln des Nitrosoderivats (s. unten) mit concentrirter Salzsäure oder mit Zinn und Salzsäure. — Die Base bildet ein bei 265^0 siedendes Oel, das in einer Kältemischung dickflüssig wird und sich beim Stehen an der Luft rothviolett färbt. Wenig löslich in Wasser. Die Lösungen der Salze geben mit schwachen Oxydationsmitteln eine prachtvoll rothviolette Färbung.

Acetylderivat $C_{11}H_{16}N_2O = C_6H_4 \begin{smallmatrix} (1) \text{N(CH}_3\text{)}COCH_3 \\ (4) \text{N(CH}_3\text{)}_2 \end{smallmatrix}$ ¹³¹) krystallisiert aus Wasser in wasserhaltigen, bei 78^0 schmelzenden Prismen, aus verdünntem Alkohol in zolllangen Nadeln, aus Ligroin in feinen weissen Nadelchen. Die wasserfreien Krystalle schmelzen bei 95^0 .

Nitrosotrimethylphenyldiamin $C_9H_{13}N_3O = C_6H_4 \begin{smallmatrix} (1) \text{N(CH}_3\text{)}NO \\ (4) \text{N(CH}_3\text{)}_2 \end{smallmatrix}$ ¹³¹) wird erhalten beim Versetzen einer eisessigsauren Lösung von Tetramethylparaphenyldiamin mit einer verdünnten Natriumnitritlösung (3 Mol.). Die Lösung wird mit Soda gefällt und der Niederschlag aus Wasser oder Benzol umkrystallisiert. — Krystallisiert aus Wasser in grünlichgelben, bei 98^0 bis 99^0 schmelzenden Blättchen. Leicht löslich in Benzol, Aether, schwer in Ligroin und in kaltem Wasser. Leicht löslich in Säuren. Entwickelt beim Kochen mit Salzsäure oder Essigsäureanhydrid Stickoxyd.

Nitronitrosotrimethylphenyldiamin $C_9H_{12}N_4O_2 = NO_2C_6H_5 \begin{smallmatrix} (1) \text{N(CH}_3\text{)}NO \\ (4) \text{N(CH}_3\text{)}_2 \end{smallmatrix}$ ¹³¹) entsteht beim Versetzen einer Lösung von Tetramethylparaphenyldiamin oder von Nitrosotrimethylphenyldiamin in Säuren mit überschüssigem Natriumnitrit. — Nach dem Umkrystallisiren aus Benzol und Ligroin bildet dieses Nitrosamin orangerothe, bei 87^0 schmelzende Nadeln, die sich in Benzol leicht, in Aether und Ligroin schwer, in Wasser gar nicht lösen. Beim Kochen mit Säuren entwickelt der Körper Stickoxyd. Erhitzt man ihn mit Salzsäure, so entsteht ein Oel, dessen Platindoppelsalz die Formel einer Doppel-

verbindung von Platinchlorid mit Nitrotrimethylphenylendiamin besitzt. — Eine Acetylverbindung des Nitrosnitrokörpers schmilzt bei 210°.

Tetramethylphenylendiamin $C_{10}H_{16}N_2 = C_6H_4 \begin{matrix} (1) N(CH_3)_2 \\ (4) N(CH_3)_2 \end{matrix}^{132}$. Beim Kochen von Dimethylphenylendiamin mit Natronlauge und überschüssigem Jodmethyl wird ein Gemenge von jodwasserstoffsäurem Tetramethylphenylendiamin und Pentamethylphenylendiaminjodür erhalten. — Rein erhält man die tetramethylirte Base durch Erhitzen von je 10 g Dimethylphenylendiamin mit 8 g Salzsäure und 8 g Holzgeist auf 170° bis 180°, zuletzt auf 200°¹³²). Krystallisiert aus verdünntem Alkohol oder Ligroin in glänzenden weissen oder schwach gelbgefärbten Blättchen, die bei 51° schmelzen, bei 260° (Quecksilber im Dampf) sieden. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Ligroin, sehr leicht in Alkohol, Aether, Chloroform. Die wässrige Lösung der Base färbt sich an der Luft tief violett-blau. Ebenso wirken Oxydationsmittel. Die Base liefert beim Behandeln mit salpetriger Säure ein Nitroso- und ein Nitronitrosotrimethylphenylendiamin (s. oben), sowie einen hellgelben, bei 68° schmelzenden Körper¹³¹). Tetramethylparaphenylendiaminpapier zeigt die geringsten Spuren von Ozon, Wasserstoffhyperoxyd, salpetriger Säure durch Violettfärbung an und ist der empfindlichste Indicator für oxydierende Substanzen¹³⁰).

Chlorhydrat $C_{10}H_{16}N_2 \cdot 2HCl$ ¹¹⁴). Kleine weisse Krystalle, die sich an der Luft röthlich färben. — **Platindoppelsalz**¹³²) $C_{10}H_{16}N_2 \cdot H_2PtCl_6$. Gelbes Krystallpulver, löslich in Wasser mit violetter Farbe. — **Saures Sulfat** $C_{10}H_{16}N_2 \cdot 2H_2SO_4$ ¹³²). Schöne perlmutterglänzende Blättchen.

Blauer Farbstoff aus Tetramethylphenylendiamin $C_{10}H_{14}N_2$ (?)¹³¹). — Beim Versetzen der wässrigen Lösung von schwefelsäurem Tetramethylphenylendiamin mit Ferricyankalium scheidet sich das Ferrocyanhydrat des Farbstoffes $C_{10}H_{14}N_2 \cdot H_4FeCy_6$ ¹³¹) aus, in Form von blauen metallischglänzenden indigoähnlichen Nadelchen. Löst sich in Wasser mit blauer Farbe. Auf Zusatz von Natron wird Tetramethylphenylendiamin abgeschieden.

Versetzt man eine essigsäure Lösung der tetramethylirten Base mit Brom, so scheiden sich mikroskopische Nadeln $C_6H_4 \begin{matrix} N(CH_3)_2 \\ N(CH_3)(CH_2Br) \end{matrix}$?¹³¹) ab, die grünen Metallglanz besitzen und sich in Wasser und Alkohol mit intensiv blauer Farbe lösen. Durch Natronlauge wird aus diesem Körper wieder Tetramethylparaphenylendiamin abgeschieden.

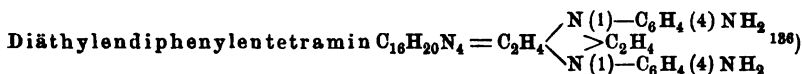
Pentamethylphenylendiaminjodid $C_{11}H_{19}N_2J = C_6H_4N_2(CH_3)_5J$ ¹³²) entsteht aus der tetramethylirten Base mit Jodmethyl. Durch Umkrystallisiren aus kochendem Alkohol oder wenig heissem Wasser erhält man das Jodid in weissen silberglänzenden Blättchen, die bei 270° noch nicht schmelzen.

Hexamethylphenylendiaminjodid $C_{12}H_{25}N_2J_2 = C_6H_4N_2(CH_3)_6J_2$ ¹³²) entsteht bei abwechselndem Behandeln von Paraphenylendiamin mit Jodmethyl und Silberoxyd. — Blättchen leicht löslich in Wasser.

Aethylparaphenylendiamin $C_8H_{12}N_2 = C_6H_4 \begin{matrix} (1) NH_2 \\ (4) NHCH_2H_5 \end{matrix}$ ³³) wurde zuerst dargestellt von Oehler¹³⁵) durch Reduction von Aethylanilindiazobenzolsulfosäure und von Nitronitrosoacetylanilin. — Um die Base darzustellen, reducirt man nach Schweitzer¹³⁶) Paranitroäthylanilin mit Zinn und Salzsäure, zersetzt das gebildete Zinndoppelsalz mit Kalilauge und schüttelt mit Aether aus. Der Rückstand aus letzterem wird in Salzsäure gelöst und daraus mit Kalilauge die Base rein erhalten. Hellgelbes, geruchloses, nicht erstarrendes Oel; siedet bei 261° bis 262°. Leicht löslich in Benzol, Alkohol, Aether, weniger leicht in Wasser und verdünnter Kalilauge. Mit Phenolen zusammen oxydirt, liefert Aethylphenylendiamin schöne Farbstoffe aus der Classe der Indophenole.

Chlorhydrat $C_8H_{12}N_2 \cdot 2HCl$ ¹³⁴) entsteht bei der Reduction von Paranitroäthylanilin mit Zinn und Salzsäure. — Weisse Blättchen, löslich in Wasser und Alkohol. — **Platindoppelsalz** $C_8H_{12}N_2 \cdot H_2PtCl_6$ ¹³⁴). Kleine gelbe Nadelchen.

Diäthylparaphenylendiamin $C_{10}H_{18}N_2 = C_6H_4 \begin{matrix} (1) NH_2 \\ (4) N(C_2H_5)_2 \end{matrix}$ wird erhalten bei der Reduction von Nitrosodiäthylanilin¹¹⁵). Wird die Base mit 2 Mol. Anilin zusammen oxydirt, so entsteht Diäthylsafranin (s. Art. Safranin), ein fuchsinrother Farbstoff¹¹⁶). Oxydirt man ein Gemenge gleicher Moleküle der diäthylirten Base, Diäthylanilin und Anilin, so entsteht das violettete Tetraäthylsafranin (s. Art. Safranin). — Bei der Oxydation in der Kälte entstehen meist blau oder grün gefärbte Körper, die sehr veränderlich sind und sich beim Erwärmen unter Bildung von Safraninen zersetzen¹¹⁶).



entsteht bei der Reduction von Dinitrosodiäthylendiphenyldiamin mit Zinn und Salzsäure. — Krystallisirt aus Alkohol in silberglänzenden, bei 221° schmelzenden Blättchen, die in Alkohol, Aether, Benzol schwer löslich sind. Diese Lösungen färben sich an der Luft rosa. — Die Lösungen der Salze geben mit Eisenchlorid eine tiefviolette Färbung.

Phenylparaphenyldiamin, Monamidodiphenylamin $C_{12}H_{13}N_2 = C_6H_4 \begin{matrix} (4) NH_2 \\ (1) NHC_6H_5 \end{matrix} \quad 187)$ entsteht beim Behandeln von Mononitrodiphenylamin, Phenylamidoazobenzol, Diphenylamidoazobenzolsulfonsäure (s. unter Tropaeolin) mit Essigsäure und Zinkstaub. — Feine glänzende, bei 61° schmelzende Blättchen. — Versetzt man die Lösung eines Salzes dieser Base mit Eisenchlorid, so entsteht eine rothe Färbung, die bald in Grün umschlägt. Bei grösserer Concentration entsteht ein grüner Niederschlag, der sich in concentrirter Schwefelsäure mit carminrother Farbe löst. Bei weiterer Oxydation geht Amidodiphenylamin in Chinon über.

Sulfat $(C_{12}H_{13}N_2)_2 \cdot H_2SO_4 \quad 187)$. Silberglänzende Blättchen, schwer löslich in Wasser.

Acetylderivat $C_{14}H_{14}N_2O = C_{12}H_{11}N_2COCH_3 \quad 187)$ entsteht beim Erwärmen der Base mit Essigsäureanhydrid und krystallisirt aus verdünntem Alkohol in glänzenden Blättchen oder Nadeln, die bei 158° schmelzen.

Paradiamidodiphenylamin $C_{12}H_{13}N_2 = NH[(1)C_6H_4(4)NH_2]_2 \quad 104)$ entsteht neben Paraphenyldiamin, beim Kochen von Anilinschwarz mit Zinn und Salzsäure oder mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor. Man übersättigt die Lösung mit Alkali, schüttelt mit Aether aus und bindet die Basen an Schwefelsäure. Zuerst krystallisirt das schwer lösliche Diamidodiphenylaminsulfat. — Die Base entsteht auch bei der Reduction von gelbem Dinitrodiphenylamin mit Essigsäure und Zinkstaub ¹⁸⁷⁾. — Die Base krystallisirt aus Wasser in federartigen farblosen Blättchen, die bei 158° schmelzen und nicht unzersetzt flüchtig sind. Bei der Oxydation entsteht Chinon. Durch Aethylnitrit wird die Base in Diphenylamin übergeführt. Die wässrige Lösung der Base wird durch Eisenchlorid, Chromsäure etc. intensiv dunkelgrün gefärbt. — Paradiamidodiphenylamin bildet Safranine, wenn es mit einem gleichen Molekül eines primären Monamins von beliebiger Stellung zusammen oxydirt wird. Mit secundärem oder tertiärem Monamin bildet es keine Safraninkörper ¹¹⁵⁾.

Sulfat $C_{12}H_{13}N_2 \cdot H_2SO_4 \quad 104)$. Lange dünne, in Wasser schwer lösliche Nadeln. — Doppelsalz $C_{12}H_{13}N_2 \cdot H_2PtCl_6 \quad 104)$. Feine röthlichgraue Nadeln.

Acetylderivat $C_{16}H_{17}N_3O = NH(C_6H_4NHCOC_2H_5)_2$ entsteht beim Erwärmen der Base mit Essigsäureanhydrid. — Farblose, büschelförmig gruppirte Nadeln. Schmelzpunkt 239° ¹⁰⁴⁾. In Wasser wenig, in Alkohol und Eisessig leicht löslich.

Diazoverbindung $C_{12}H_9N_5Cl_2 \cdot PtCl_4 + H_2O \quad 104)$. Wird das Sulfat des Diamidodiphenylamins in wässriger Lösung mit salpetriger Säure behandelt, so entsteht das Sulfat der Diazoverbindung. Dieses liefert beim Füllen mit Salzsäure und Platinchlorid das Salz $C_{12}H_9N_5Cl_2PtCl_4 + H_2O$. — Goldgelbe, haarförmige Nadeln. — Das Diazosulfat $C_{12}H_9N_5SO_4 \quad 104)$ wird aus wässriger Lösung durch Alkohol und Aether gefällt. Es bildet leicht lösliche Krystalle, die beim Kochen mit Alkohol in Diphenylamin übergehen.

Ein isomeres Diamidodiphenylamin ¹⁸⁷⁾ entsteht bei der Reduction von rothem Dinitrodiphenylamin mit Essigsäure und Zinkstaub. — Dickflüssiges Oel. Die Salze sind leicht löslich und schwierig umzukrystallisiren.

Chlorhydrat $C_{12}H_{13}N_2 \cdot 2HCl \quad 187)$ wird rein erhalten durch Erhitzen des Acetylderivats mit concentrirter Salzsäure auf 130° bis 150°. — Farblose Krystalle. Giebt mit Platinchlorid ein Doppelsalz $C_{12}H_{13}N_2 \cdot H_2PtCl_6 \quad 187)$. Schöne gelbe Nadeln, löslich in Wasser.

Acetylderivat $C_{16}H_{17}N_3O_2 = C_{12}H_{11}N_3(C_2H_5O)_2 \quad 187)$. Krystallisirt aus verdünntem Alkohol in röthlich gefärbten, bei 203° schmelzenden Nadeln.

Tetramethyldiamidodiphenylamin $C_{16}H_{21}N_4 = NH[(1)C_6H_4(4)N(CH_3)_2]_2 \quad 116)$ ist die Leukbase des Dimethylphenylengrüns (aus Dimethylanilin und Dimethylphenyldiamin s. S. 277) und entsteht aus letzterem durch Reduction mit Zinnchlorür, Zinn mit Salzsäure, Schwefeldioxyd, Schwefelwasserstoff u. s. f. Um die Base rein darzustellen, zerlegt Bindschedler ¹¹⁶⁾ ihr Quecksilbersalz mit Schwefelwasserstoff, versetzt die filtrirte Lösung mit Natronlauge und schüttelt mit Aether aus. Der

Rückstand aus Aether wird wiederholt aus Ligroin, Petroleum und Schwefelkohlenstoff umkrystallisirt. — Die reine Base bildet grosse, quadratische, tafelförmige Krystalle von schwach strohgelber Farbe, die bei 119° schmelzen. Die Leukobase wird durch die verschiedenartigsten Oxydationsmittel wieder in Grün übergeführt.

Dibenzylidenparaphenylendiamin $C_{30}H_{18}N_2 = C_6H_4(N=CH.C_6H_5)_2$ ²²⁾ entsteht beim Erhitzen von Paraphenylendiamin (1 Mol.) mit Benzaldehyd (2 Mol.) auf 110° bis 120°. — Krystallisirt aus Alkohol in Blättern, die bei 138° bis 140° schmelzen. — Zerfällt beim Erwärmen mit verdünnter Salzsäure in seine Componenten.

2) Verbindungen, in denen Wasserstoff durch Säureradicale ersetzt worden ist.

Diformylparaphenylendiamin $C_8H_8N_2O_2 = C_6H_4 \begin{pmatrix} (1) NHCOH \\ (4) NHCOR \end{pmatrix}$ ³⁷⁾ wird gebildet beim Kochen von Paraphenylendiamin mit concentrirter Ameisensäure. — Schwach violett gefärbte, amorphe, bei 203,5° bis 204° schmelzende Masse.

Monacetylparaphenylendiamin, Amidoacetanilid $C_8H_{10}N_2O = C_6H_4 \begin{pmatrix} (1) NH_2 \\ (4) NHCOR \end{pmatrix}$ wurde erhalten von Nietzki ¹²⁸⁾ bei der Reduction von Nitracetanilid mit Eisen und Essigsäure. Nach vollendeter Reaction setzt man Sodalösung zu, bis die Flüssigkeit eben alkalisch reagirt, und kocht dann mit Wasser aus. Aus dem filtrirten Auszuge krystallisiren beim Erkalten bräunlich gefärbte Nadeln, die aus heissem Wasser unter Beihülfe von etwas Thierkohle fast farblos erhalten werden. — Das reine Anilid krystallisirt in dünnen, büschelförmig gruppirten, centimeterlangen Nadeln. Es schmilzt bei 161°, löst sich leicht in Alkohol und Aether, schwieriger in Wasser. Einsäurige Base, die gut krystallisirte Salze bildet. — Platindoppelsalz $C_8H_{10}N_2O, H_2PtCl_6$. Gelbe, schwer lösliche Nadeln. — Kochende Salzsäure oder Schwefelsäure spalten das Anilid in Essigsäure und Paraphenylendiamin. — Diazotirt man das Anilid und trägt das Diazoacetanilid in eine alkalische Lösung von β -Naptoldisulfosäure ein, so entsteht ein scharlachrother Farbstoff $C_6H_3ONHC_6H_4-N_2-C_{10}H_7(OH)(SO_3H)_2$ ¹²⁸⁾. Durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure lässt sich daraus die Acetylgruppe eliminiren und man erhält einen bordeauxrothen Farbstoff $NH_2C_6H_4N_2-C_{10}H_7(OH)(SO_3H)_2$. Wird dieser letztere in eine Diazoverbindung verwandelt und diese wiederum mit β -Naptoldisulfosäure combinirt, so entsteht ein in grünschillernden Nadeln krystallisirender Körper, welcher Wolle und Seide tief indigblau färbt, jedoch am Lichte sehr unbeständig ist. — Versetzt man eine ziemlich neutrale Lösung von salzsaurem Diazoacetanilid mit Anilin, so erfolgt Abscheidung einer gelben Diazoamidoverbindung, welche man durch Erwärmen mit Anilin und salzsaurem Anilin in die entsprechende Amidoazoverbindung verwandelt. Das aus Alkohol wiederholt umkrystallisirte Acetyldiamidoazobenzol $C_{14}H_{14}N_4O = C_6H_4 \begin{pmatrix} (1) NH_2 \\ (4) N=N \end{pmatrix} \cdot (4) C_6H_4 \begin{pmatrix} (1) NHCOR \end{pmatrix}$ ¹²⁸⁾ bildet hellgelbe, goldglänzende, bei 212° schmelzende Blättchen. Säuren färben den Körper roth. — Das Chlorhydrat $C_{14}H_{14}N_4O, HCl$ ¹²⁸⁾ bildet silbergraue Blättchen. — Durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure wird das Acetyldiamidoazobenzol übergeführt in:

Paradiamidoazobenzol, Paraazonanilin $C_{12}H_{12}N_4 = NH_2(1)C_6H_4(4)N = N(4)C_6H_4(1)NH_2$ ¹²⁸⁾, das von Mixter ¹²⁹⁾ aus Paraazoacetanilid mit Salzsäure erhalten wurde. — Krystallisirt aus verdünntem Alkohol in langen goldgelben, bei 235° schmelzenden Nadeln, ist leicht in Alkohol, schwierig in Benzol und Ligroin löslich. Es bildet zwei Reihen von Salzen, von denen die zweisäurigen roth, die einsäurigen grün gefärbt sind. — Chlorhydrat $C_{12}H_{12}N_4 \cdot 2HCl$ ¹²⁸⁾. Grünschillernde, fast schwarze Nadeln.

Nitromonacetylparaphenylendiamin $C_8H_8N_3O_3 = NO_2C_6H_3 \begin{pmatrix} (1) NH_2 \\ (4) NHCOR \end{pmatrix}$ entsteht nach Ladenburg ¹⁰⁹⁾ durch gelindes Erwärmen von Nitrodiacetylphenylendiamin (s. unten) mit verdünnter Natronlauge. — Tiefrothe Nadeln.

Diacetylparaphenylendiamin $C_{10}H_{12}N_2O_2 = C_6H_4(NHCOR)_2$ ¹⁰⁷⁾ entsteht bei längerem Kochen von Phenylendiamin mit Eisessig. — Kleine quadratische Octaëder, die über 295° schmelzen. Sehr schwer löslich in allen Lösungsmitteln mit Ausnahme des Eisessigs.

Nitrodiacetylphenylendiamin $C_{10}H_{11}N_3O_4 = (NO_2)C_6H_3(NHCOR)_2$ ¹⁰⁷⁾ wird erhalten durch Eintragen des fein gepulverten Diacetyldiamins in kleinen Mengen in Salpetersäure (2,5 Thle.) von 1,48 spec. Gew., die mit dem zehnfachen

Volum Eisessig verdünnt ist. Die gelbe Lösung wird mit dem doppelten Volum Wasser verdünnt und der grösste Theil der Säure durch Ammoniak abgestumpft, wodurch das Mononitroderivat in gelben Nadeln ausfällt, währenddem das Dinitroproduct (s. unten) in Lösung bleibt¹⁰⁹). Nach dem Umkrystallisiren aus warmem Wasser bildet der Nitrokörper goldgelbe, bei 186°¹⁰⁹) krystallisirende (184°¹⁰⁴) Nadeln. Wird von alkoholischem Ammoniak bei 250° bis 300° nicht verändert.

Dinitrodiaetylparaphenyldiamin $C_{10}H_{10}N_4O_6 = (NO_2)_2C_6H_2(NHCOCH_3)_2$ ¹⁰⁴) ist ein gelber Körper, der bei 258° schmilzt und sich wenige Grade höher zersetzt. Schwer löslich in Alkohol und Essigsäure. Wird von Kalilauge oder Barytwasser unter Ammoniakentwicklung zersetzt. Beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak auf 150° entsteht Dinitrophenyldiamin.

Paraphenyldiglycocoläthylester $C_{14}H_{20}N_2O_4 = C_6H_4(1)NHCH_2COOC_2H_5$ ¹⁴⁰) entsteht bei der Einwirkung von Paraphenyldiamin auf Chloressigsäureester. Das Reactionsproduct wird mit Aether extrahirt und daraus der Glycocollester in farblosen, manchmal braunen, bei 83° schmelzenden Nadeln erhalten, die in den gewöhnlichen Lösungsmitteln leicht löslich sind. — Durch Digestion mit Salzsäure entsteht aus dem Ester salzsaures Paraphenyldiglycocol $C_6H_4(1)NHCH_2COOH.HCl$ (4) $NHCH_2COOH.HCl$ in farblosen Nadeln, die sich leicht in Wasser lösen.

Paraphenylycyanat $C_6H_4N_2O_2 = C_6H_4(1)N=CO$ ¹⁴¹) wird erhalten durch Ueberleiten von Phosgengas über salzsaures Paraphenyldiamin, welches in einem Paraffinbade auf 200° bis 250° erhitzt wird. Durch mehrmaliges Sublimiren gereinigt, bildet das Cyanat farblose, bei 91° schmelzende Nadeln. Der Dampf wirkt auf Nase und Augen reizend, wie der der Phenylcyanats. — Phenylcyanat liefert mit Ammoniak Paraphenyldiharnstoff (s. unten), mit Amlin Diphenylparaphenyldiharnstoff, mit substituirten Aminen substituirte Harnstoffe, mit Acetamid Diacetylparaphenyldiharnstoff.

Paraphenylenurethan $C_{12}H_{16}O_4 = C_6H_4(1)NHCOOC_2H_5$ ¹⁴¹) wird erhalten beim Erhitzen von Phenylcyanat mit absolutem Alkohol und krystallisirt in farblosen, bei 193° schmelzenden Prismen.

Disuccinylparaphenyldiamin $C_{14}H_{12}N_2O_4 = C_6H_4(N<\overset{CO-CH_2}{\underset{CO-CH_2}{}})$ ⁹²) entsteht bei halbstündigem Erhitzen von Paraphenyldiamin mit Bernsteinsäure auf 200°. Das Rohproduct wird durch Auskochen mit Eisessig gereinigt. — Glänzende Kryställchen, unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln. Sehr wenig löslich in Eisessig. Schmilzt oberhalb 360°, sublimirt bei Dunkelrothgluth. Löst sich unzersetzt in heisser rauchender Salpetersäure.

Benzoylphenenyldiamin, Benzparamidoanilid $C_{18}H_{12}N_2O = C_6H_4<\overset{(1)NH_2}{(4)NHCOC_6H_5}$ ¹⁵) entsteht beim Erhitzen von Benzoylparanitroanilid mit Zinn und Salzsäure. — Farblose, bei 125° bis 128° schmelzende Blättchen, schwer löslich in Wasser, leicht löslich in Chloroform und Alkohol.

Chlorhydrat $C_{13}H_{13}N_2O.HCl$ ¹⁶). Perlmutterglänzende Nadeln, kaum löslich in kaltem, schwer in heissem Wasser. — Sulfat $(C_{13}H_{13}N_2O)_2H_2SO_4$ ¹⁶). Farblose Nadeln, schwer löslich in kaltem, leichter in kochendem Wasser.

Benzoylbromphenenyldiamin $C_{18}H_{11}BrN_2O = C_6H_3Br(1)NH_2$ ¹⁴²) entsteht bei der Reduction von Paranitroorthobrombenzanilid. Krystallisirt aus Alkohol in farblosen, bei 205° schmelzenden Blättern.

Phenylbenzoylphenenyldiamin $C_{19}H_{16}N_2O = C_6H_4(1)NH_2$ ¹⁴³) entsteht aus Benzoylmononitrodiphenylamin $C_6H_5CON(C_6H_5)C_6H_4NO_2$ durch Reduction mit Zinn und Eisessig und krystallisirt aus Alkohol in röthlichen Nadeln.

Monophtalylparaphenyldiamin $C_{14}H_{10}N_2O_2 = C_6H_4(1)NH-CO>C_6H_4$ ¹⁴⁴) entsteht neben der Diphtalylverbindung beim Schmelzen von Phtalsäureanhydrid mit Paraphenyldiamin. Beim Auskochen der Schmelze mit Alkohol geht die Monophtalylverbindung in Lösung. — Krystallinisches Pulver, Schmelzpunkt 182°. Beim Erwärmen mit verdünnter Salzsäure entsteht daraus das salzsaure Salz einer Base $C_{34}H_{28}N_6O_4$.

Diphtalylparaphenyldiamin $C_{22}H_{12}N_2O_4 = C_6H_4 \left(N < \begin{smallmatrix} CO \\ CO \end{smallmatrix} > C_6H_4 \right)_2$ ¹⁴⁴)
krystallisirt aus Essigsäure in harten glänzenden, bei 295° schmelzenden Nadeln.
Ziemlich schwer löslich in Eisessig.

Harnstoffe des Paraphenyldiamins.

Monoparaamidodiphenylharnstoff $C_{15}H_{13}N_2O = NH_2(4)C_6H_4(1)NHCONHC_6H_5$ ³¹) wird gebildet beim Vereinigen der Benzol-lösungen von Phenylcyanat und Paraphenyldiamin. Das ausgeschiedene Reaktions-product wird abgesaugt, mit Benzol gewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt. — Zarte weisse Nadelchen, ziemlich schwer löslich in Alkohol, leicht löslich in Eisessig; in Benzol fast, in Aether ganz unlöslich. Die Substanz schmilzt nicht, sondern zersetzt sich beim Erhitzen auf 210° in Anilin und Paraphenylenharnstoff.

Diparaamidodiphenylharnstoff $C_{15}H_{14}N_4O = CO[NH(1)C_6H_4(4)NH_2]_2$ ¹⁴⁵) entsteht beim Behandeln von Tetranitrocarbanilid mit Zinn und Salzsäure. — Krystallisirt aus Alkohol in perlmutterglänzenden Blättchen, die beim Erhitzen sublimiren. Schwer löslich in kaltem, leicht in heissem Wasser und in Alkohol.

Zinndoppelsalz $C_{18}H_{14}N_4O \cdot 2HCl \cdot SnCl_2$ ¹⁴⁵). Krystallisirt gut.

Paraphenylenharnstoff $C_7H_6N_2O = CO < \begin{smallmatrix} NH(1) \\ NH(4) \end{smallmatrix} > C_6H_4$ ³¹) entsteht beim Erhitzen von Monamidodiphenylharnstoff und bildet ein braunes Pulver, das sich gegen alle gewöhnlichen Lösungsmittel indifferent verhält. Es schmilzt nicht, sondern verkohlt beim Erhitzen über 320°.

Paraphenyldiharnstoff $C_8H_{10}N_4O_2 = C_6H_4(1)NHCONH_2(4)NHCONH_2$ ¹⁴) wird erhalten durch Zusammengiessen wässriger Lösungen von Paraphenyldiamin-chlorhydrat und Kaliumcyanat. Der ausgeschiedene Harnstoff wird durch Waschen mit Wasser gereinigt und ist in allen Lösungsmitteln ausserordentlich schwer löslich. Er zersetzt sich bei sehr hoher Temperatur, ohne zu schmelzen, unter vollständiger Verkohlung.

Thioharnstoffe des Paraphenyldiamins.

Monoparaamidodiphenylthioharnstoff $C_{15}H_{13}N_2S = NH_2(4)C_6H_4(1)NHCSNHC_6H_5$ ³¹) wird dargestellt durch langsames Eintragen der berechneten Menge mit Benzol verdünnten Phenylsenföls in die Benzollösung von etwas überschüssigem Paraphenyldiamin. — Durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt, bildet dieser Harnstoff zarte, röthlich gefärbte Prismen, die sich leicht in Eisessig, schwerer in Alkohol, nicht in Aether und Benzol lösen. Beim Erhitzen auf 163° tritt Spaltung ein, unter Bildung von Paraphenylen-thioharnstoff.

Paraphenylen-thioharnstoff $C_7H_6N_2S = C_6H_4 \begin{smallmatrix} (1) NH \\ (4) NH \end{smallmatrix} > CS$ ¹⁴) wird gebildet beim Erhitzen von Diphenylparaphenylen-dithioharnstoff und von Monoparaamidodiphenylthioharnstoff. — Hellbraunes lockeres Pulver, das bei 270° bis 271° schmilzt und sich theilweise sublimiren lässt. Unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln.

Paraphenylen-dithioharnstoff $C_8H_{10}N_4S_2 = C_6H_4 \begin{smallmatrix} (1) NHCSNH_2 \\ (4) NHCSNH_2 \end{smallmatrix}$ ¹⁴) wird dargestellt durch Eintrocknen der Lösungen von salzsaurem Paraphenyldiamin und Rhodanammonium auf dem Wasserbade und einstündiges Erhitzen der eingetrockneten Masse auf 120°. Der Rückstand wird mit Wasser gewaschen und der gebildete Thioharnstoff aus wässrigem Ammoniak umkrystallisirt. — Kleine farblose, bei 218° (220° ³³) schmelzende Nadeln, schwer löslich in Alkohol, leicht löslich in Eisessig und concentrirter Salzsäure. — Der Harnstoff entsteht auch beim Auflösen von Paraphenylen-senföl (s. unten) in alkoholischem Ammoniak und scheidet sich dabei als weisses, schwer lösliches Krystallpulver aus.

Diallylparaphenylen-dithioharnstoff $C_{14}H_{18}N_4S_2 = C_6H_4(NHCSNHC_3H_5)_2$ ¹⁴) wird erhalten durch Einwirkenlassen einer alkoholischen Lösung von Paraphenyldiamin (3 g) auf Allylsenföl (7 g). Die flockige Ausscheidung wird einige Male mit Alkohol ausgekocht, hierauf abgepresst. — Weisse flockige Masse, unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in Alkohol und Chloroform, etwas leichter in Eisessig. Schmilzt bei 200° unter Zersetzung und Verbreitung eines Geruchs nach Diallylthioharnstoff.

Diphenylparaphenylen-dithioharnstoff $C_{20}H_{18}N_4S_2 = C_6H_4(NHCSNHC_6H_5)_2$ ¹⁴) ist leicht erhältlich durch Vereinigen einer Lösung von Paraphenyldiamin (2 g) in heissem Alkohol mit Phenylsenföl (6 g). — Kleine farblose Blättchen. Schwer löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln. Wird

von heisser Natronlauge aufgenommen und durch Salzsäure aus der alkalischen Lösung flockig ausgefällt. — Beim Erhitzen auf 210° bis 230° tritt Zersetzung ein, unter Bildung von Thiocarbanilid und Paraphenylenthioharnstoff.

Senföl des Paraphenylendiamins.

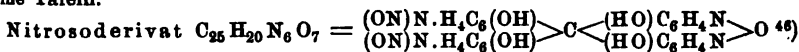
Paraphenylensenföl $C_6H_4N_2S_2 = C_6H_4(N=CS)_2$ ¹⁴⁾ wird erhalten, wie die Metaverbindung (s. S. 271), aus salzsaurem Paraphenylendiamin und Thiocarbonylchlorid. — Lange weiche glänzende, fast weisse Nadeln. Schmelzpunkt 130° (corr.). Löslich in Benzol, Ligroin und heissem Eisessig. — Giebt mit alkoholischem Ammoniak Paraphenylendithioharnstoff. — Kocht man eine alkoholische Lösung des Senföls, so bildet sich

Paraphenylendithiourethan $C_{12}H_{16}N_2O_2S_2 = C_6H_4(NCO_2C_2H_5SH)_2$ ¹⁴⁾, das beim Erkalten als weisses Krystallpulver ausfällt. Schmelzpunkt 197° . Löslich in Benzol, Aether, Alkohol, sowie in Alkalien.

Paraphenylendithiourethansilber $C_6H_4(NCO_2C_2H_5SAg)_2$ ¹⁴⁾. Gelblich-weisse mikroskopische Krystalle.

Anhang zu Paraphenylendiamin.

Carboparaamidotetraimidobenzol $C_{25}H_{28}N_8 = (NH_2C_6H_4NH)_4C$ ⁴⁶⁾ wird gebildet beim Kochen von Carboaranitrotetraimidobenzol (aus Paranitranilin und Jodeyan) mit Zinn und Salzsäure. — Tafeln, die bei 138° schmelzen, unzersetzlich und sehr leicht löslich in Wasser sind. — Chlorhydrat $C_{25}H_{28}N_8 \cdot 8HCl$ ⁴⁶⁾. Kleine Tafeln.



entsteht aus vorstehender Verbindung beim Behandeln derselben mit wässriger salpetriger Säure. — Gelbbrauner Niederschlag, unlöslich in Wasser und Eisessig, löslich in Schwefelsäure, schwer löslich in Natronlauge.

Farbstoff aus Paraphenylendiamin: Lauth's Violet. Wie Lauth ¹⁴⁶⁾ gefunden hat, entsteht bei der Oxydation von salzsaurem Paraphenylendiamin, in einer grossen Menge Schwefelwasserstoffwasser gelöst, mittelst Eisenchlorid ein Farbstoff, der sich in Wasser mit violetter Farbe löst. Koch ¹⁴⁸⁾, der den Farbstoff näher untersucht hat, fand seine Zusammensetzung entsprechend der Formel $C_{24}H_{20}N_6S_2$, während Majert ¹⁴⁹⁾, der sich ein Verfahren zur Herstellung des Farbstoffs in sauren concentrirten Lösungen unter bedeutendem Druck hat patentiren lassen,

als Formel des Violets angiebt: $C_{12}H_9N_3S = S < \begin{matrix} \cdot C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix} \begin{matrix} NH_2 \\ N \\ NH \end{matrix}$. — Die Farbbase, aus

ihrem salzsauren Salze und überschüssigem Ammoniak abgeschieden, bildet kleine braunschwarze Blättchen und ist in Wasser und in Alkohol mit violetter Farbe löslich.

Chlorhydrat $C_{24}H_{20}N_6S_2 \cdot 2HCl + 4H_2O$ ¹⁴⁷⁾. Grün kantharidenglänzende Krystalle, löslich in Wasser und in Alkohol mit schön violetter Farbe. Reducirende Agentien, wie Schwefelwasserstoff und unterschwefligsaures Natron entfärben die Lösungen; durch schwache Oxydationsmittel und schon durch den Sauerstoff der Luft wird die ursprüngliche Farbe wieder hergestellt, während starke Oxydationsmittel die Verbindung vollständig zerstören. Säuren, Alkalien und Salze bewirken Abscheidung des Farbstoffs; der durch Säuren erzeugte Niederschlag löst sich im Ueberschuss des Fällungsmittels mit rein blauer Farbe wieder auf ¹⁴⁷⁾. Mit Anilin liefert der Farbstoff ein in Wasser unlösliches Blau, mit Aldehyd oder Jodmethyl grüne Farbstoffe, welche sich direct auf der Faser fixiren ¹⁴⁶⁾.

Zinkdoppelsalz $C_{24}H_{20}N_6S_2 \cdot 2HCl \cdot ZnCl_2 + H_2O$ ¹⁴⁷⁾. Rothbraune, grünlich schimmernde haarförmige Krystalle. — Quecksilberdoppelsalz $C_{24}H_{20}N_6S_2 \cdot 2HCl \cdot HgCl_2$ ¹⁴⁷⁾. — Nitrat $C_{24}H_{20}N_6S_2 \cdot 2HNO_3 + 4H_2O$ ¹⁴⁷⁾. Braune Nadeln mit grünlichem Flächenschimmer. — Sulfat $C_{24}H_{20}N_6S_2 \cdot H_2SO_4 + H_2O$. Kleine spießsäge, grün metallglänzende Nadeln. — Oxalat $C_{24}H_{20}N_6S_2 \cdot C_2O_4H_2 + 4H_2O$ ¹⁴⁷⁾. Dunkelgrüne Nadeln.

Phenylendiaminderivate von unbekannter Constitution.

β -Dinitrophenylendiamin $C_6H_3N_4O_4 = C_6H_2(NO_2)_2(NH_2)_2$ wurde dargestellt von Norton und Elliot ¹⁴⁹⁾ durch Einwirkung von alkoholischem Schwefelammonium auf Pikramid $C_6H_2(NH_2)(NO_2)_3$. — Lange feine rothe Nadeln, die bei 210° bis 211° schmelzen. Fast unlöslich in kaltem Wasser, wenig in heissem Wasser, ziemlich löslich in Eisessig, leicht in Alkohol. Beim Kochen mit alko-

holischem Kali wird die Verbindung zersetzt. Durch Reductionsmittel wird sie nicht verändert.

Chlorhydrat $C_6H_5N_4O_4 \cdot HCl$ ¹⁴⁹⁾. Gelbe Nadeln. Wird durch Wasser in Salzsäure und die freie Base gespalten.

Acetylderivat $C_{10}H_{10}N_4O_6 = C_6H_5(NO_2)_2(NHCOCH_3)_2$ ¹⁴⁹⁾ entsteht aus β -Dinitrophenylendiamin mit Chloracetyl und krystallisiert aus Alkohol in feinen canariengelben, bei 245° bis 246° schmelzenden Nadeln. Unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol und Essigäther. Wird von kochender Kalilauge nicht angegriffen; durch Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak im Einschmelzrohr auf 130° erfolgt Rückbildung von Dinitrophenylendiamin.

Bromdinitrophenylendiamin $C_6H_5BrN_4O_4 = C_6HBr(NO_2)_2(NH_2)_2$ ¹⁵⁰⁾ bildet sich bei längerem Stehen von Dinitrotribrombenzol (Schmelzpunkt 135,5°) mit alkoholischem Ammoniak. — Sehr hell chamoisfarbene Flitter. Fast unlöslich in Alkohol und Aether. Wird durch Aethylnitrit nicht verändert. Zerfällt mit Kalilauge, in der Kälte, in Ammoniak und Bromdinitroamidophenol(?). Beim Erwärmen mit Kalilauge wird Bromdinitrooxyphenol gebildet.

Triphenylendiamin $C_{18}H_{12}N_2 = N_2(C_6H_5)_3$ ¹⁵¹⁾ entsteht bei sechsstündigem Erhitzen eines mit Salzsäuregas gesättigten Gemisches von Anilin (2 Mol.) und Nitrobenzol (1 Mol.) auf 230°; ebenso aus Diphenylamin, Nitrobenzol und Salzsäure, sowie beim Erhitzen von mit trockenem Salzsäuregas gesättigtem Azodiphenylblau $C_{18}H_{15}N_3$. — Das Reactionsproduct, ein blauschwarzer Lack, wird behufs Reinigung pulverisirt, mit Kali versetzt und mit überhitztem Wasserdampf behandelt. Nach dem Trocknen bei 180° wird der Rückstand unter Zusatz von Essigsäure in siedendem Alkohol gelöst. Aus letzterem fällt auf Zusatz von Kalilauge die Base als ein blauschwarzer Farblack (Städeler's Blau ¹⁵²⁾) aus. — Die Base löst sich in Schwefelsäure mit rein blauer Farbe. Ihrem salzsauren Salze kommt die Formel $C_{18}H_{12}N_2 \cdot HCl$ ¹⁵¹⁾ zu.

3) Orthophenylendiacrylsäure

$C_{12}H_{10}O_4 = C_6H_4 \begin{matrix} (1) CH=CH \cdot CO_2H \\ (2) CH=CH \cdot CO_2H \end{matrix}$ wird nach Perkin jun. ¹⁶¹⁾ erhalten beim Verseifen des Orthoxylylendichlordimalonsäureäthers $C_6H_4[CH_2 \cdot ClC(COOC_2H_5)_2]_2$ durch vierstündiges Kochen desselben mit alkoholischem Kali. Das Product wird mit Wasser versetzt, aus der Lösung der Alkohol abgetrieben und mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert. Die entstehende Fällung wird in Sodälösung aufgenommen, mit Thierkohle gekocht, filtrirt und aus der alkalischen Lösung durch Ansäuern die Orthophenylendiacrylsäure rein abgeschieden. — Sie bildet fast farblose Flocken, schmilzt oberhalb 280° und lässt sich unter theilweiser Verkohlung sublimiren. In Toluol, Benzol, Alkohol, Schwefelkohlenstoff und Chloroform ist die Säure sehr schwer löslich, etwas leichter in Aceton und Wasser. — Wird die Säure, in Natronlauge gelöst, mit Benzol und Kaliumpermanganat behandelt, so entsteht ein aldehydartig riechendes Oel, das möglicherweise Phthalaldehyd enthält.

Silbersalz $C_{12}H_9O_4Ag_2$ ¹⁶¹⁾, aus der ammoniakalischen Lösung der Säure mit Silbernitrat erhalten, ist ein schwach gelblich gefärbter, amorpher Niederschlag.

Tetrabromid $C_{12}H_6Br_4O_4 = C_6H_4(CHBr \cdot CHBr \cdot CO_2H)_2$ ¹⁶¹⁾ ist leicht erhältlich durch längeres Aufbewahren der Säure in einer Bromatmosphäre. In 24 Stunden absorbiert Orthophenylendiacrylsäure 2 Mol. Brom. — Das entstandene Tetrabromid ist eine zweibasische Säure und bildet ein in Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Ligroin und Benzol schwer lösliches Pulver. Beim Erhitzen für sich oder beim Kochen mit Wasser oder Alkohol wird die Säure theilweise zersetzt. Alkoholisches Kali erzeugt damit eine bromfreie Säure.

4) Orthophenylendipropionsäure

$C_{12}H_{14}O_4 = C_6H_4 \begin{matrix} (1) CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH \\ (2) CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH \end{matrix}$ ¹⁶¹⁾ entsteht beim Verseifen von Orthoxylylendimalonsäureäther $C_6H_4[CH_2CH(COOC_2H_5)_2]_2$ mit alkoholischem Kali. Die rohe Säure wird mit Chloroform ausgekocht und der Rückstand zweimal aus heissem Wasser umkrystallisirt. Sie entsteht auch bei der Reduction der Orthophenylendiacrylsäure (s. oben) in alkalischer Lösung mit Natriumamalgam und bildet farblose, mikroskopische Nadeln, die bei 160° bis 162° schmelzen.

5) *Phenylennitradisulfacetsäure*,

Phenylendithioglycolsäure, Thioresorbindiessigsäure $C_{10}H_{10}S_2O_4$
 $= C_6H_4 < \begin{matrix} (1)SCH_2COOH \\ (3)SCH_2COOH \end{matrix}^{156}$ wird erhalten, wenn man 1 Mol. Thioresorcin und 2 Mol. Chloressigsäure in warmer alkalischer Lösung zusammenmischt. Auf Zusatz von Salzsäure zu der Flüssigkeit entsteht eine ölige, bald erstarrende Fällung. — Aus heissem Wasser umkrystallisirt, bildet die Säure ein krystallinisches, bei 127° schmelzendes Pulver. Analog wird bei der Einwirkung von Natronhydrat auf Resorcin (1 Mol.) und Chloressigäther (2 Mol.) Phenylendioxacetsäure $C_8H_4(O \cdot CH_2 \cdot COOH)_2$ in schwach gelben, dicken, bei 193° bis $193,5^{\circ}$ schmelzenden Kryställchen gebildet.

Mit Brom bildet sich Dibromphenylendioxacetsäure $C_8H_2Br_2(OCH_2 \cdot COOH)$, welche aus Alkohol in weissen, seidenglänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt 249° bis 250° krystallisirt ¹⁵⁶).

6) *Triphenylen*

$C_{18}H_{12}$ ¹⁵⁶), isomer mit Chrysen, entsteht als Nebenproduct bei der Darstellung von Diphenyl aus Brombenzol und Natrium ¹⁵⁶), sowie aus Benzol ¹⁵⁷). Krystallisirt aus Alkohol in langen farblosen, bei 196° schmelzenden Nadeln. *Est.*

Phenylamidine s. Bd. V, S. 258.

Phenylbraun syn. Triamidoazobenzol s. unter Phenylen (S. 288).

Phenylcyanide s. unter Phtalsäuren.

Phenylendiessigsäure syn. Xylendicarbonsäure s. d. Art.

Phenylendiglycin syn. Phenylendiglycocol, Phenylendiamidoessigsäure s. Bd. V, S. 270 und S. 281.

Phenylendioxacetsäure, Phenylendisulfacetsäure s. oben S. 285.

Phenylennaphtalin syn. Pyren (s. d. Art.).

Phenylennaphtylenoxyd s. unter Phenyl (Bd. V, S. 207 ff.).

Phenylenoxyd s. Bd. V, S. 248.

Phenylenrhodanid s. unter Resorcin.

Phenylensenföle s. Bd. V, S. 257, 271 u. 283.

Phenylensulfid s. unter Phenyl (Bd. V, S. 187).

Phenyllessigcarbonsäure syn. Isuvitinsäure s. unter Toluylsäuren.

Phenyllessigsäure syn. α -Toluylsäure s. d. Art.

Phenylfumarsäure s. unter Phenyl (Bd. V, S. 223).

Phenylfurfuraldehydin s. unter Phenylen (Bd. V, S. 263).

Phenylglycerin s. unter Zimmtalkohol.

Phenylglycerinsäure, Phenylglycidsäure s. unter Zimmtsäure.

Phenylglycin, Phenylglycocol s. Bd. III, S. 451.

Phenylglycol s. unter Styrol.

Phenylglycolsäure syn. Mandelsäure s. Bd. I, S. 1176.

Phenylglyoxim s. unter Phenyl (Bd. V, S. 212).

Phenylglyoxylsäure s. unter Phenyl (Bd. V, S. 224).

Phenylige Säure, Phenylsäure, Phenyloxydhydrat syn. Phenol.

Phenylindol s. unter Pyrrol.

Phenylisocyanat syn. Phenylcarbimid s. Bd. II, S. 880.

Phenylisocyanid syn. Phenylcarbylamin s. d. Art.

Phenylisocyanurat, Tricarbimidphenyläther s. Bd. II, S. 885,

Phenylisindol nennt Möhlau den beim Erhitzen von Phenylbromacetophenon (Phenacylbromid) mit Anilin entstehenden Körper $C_6H_5 \cdot C(NC_6H_5) \cdot CH_3$ (s. Bd. V, S. 210).

Phenylkakodyl, Phenylkakodylsäure s. unter Phenyl (Bd. V, S. 138 ff.).

Phenyllactimid s. unter Zimmtsäure.

Phenyllävulinsäure $C_{11}H_{12}O_5 = CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot COOH$ bildet sich nach Weltner ^{1) 2)} beim Kochen des neutralen oder der beiden isomeren sauren Phenylacetbernsteinsäureester (s. Toluylsäure) mit Barytwasser.

Sie krystallisiert aus heissem Wasser in gefederten, zu Büscheln vereinigten, in Alkohol und Aether sehr leicht löslichen Blättern vom Schmelzpunkt 126° . Das saure ¹⁾ Silbersalz ist ein weisser flockiger Niederschlag; das nicht krystallisirende Calcium- und Bariumsals sind in Wasser leicht löslich; das grüne Kupfersalz darin unlöslich, aber in Alkohol löslich. Charakteristisch ist das in langen weissen Nadeln krystallisirende Zinksalz.

Der Methylester $C_{10}H_{11}O \cdot COOCH_3$ ²⁾ bildet kleine, anscheinend monokline, bei 71° schmelzende Krystalle. Der Aethylester $C_{10}H_{11}O \cdot COOC_2H_5$ ²⁾, ein farbloses Oel, entsteht durch Erhitzen aus dem sauren Phenylacetbernsteinsäureester $C_6H_5CH \cdot COOC_2H_5$, nicht aber aus dem isomeren Ester $C_6H_5CHCOOH$.

$CH_3COCH \cdot COOH$ $CH_3COCHCOOC_2H_5$
Mit essigsaurem Phenylhydrazin entsteht ein aus verdünntem Alkohol in feinen verfilzten Nadelchen krystallisirendes Phenylhydrazinderivat ²⁾ vom Schmelzpunkt 140° . Am Licht wird es zähflüssig und färbt sich dunkel. Durch Natriumamalgam wird die Phenyllävulinsäure zu einem mit Wasserdampf nur schwer

flüchtigen öligen (?) Lacton $CH_3 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO$ reducirt. K.

Phenyllepidin syn. Flavolin s. unter Phenylchinolin (Bd. V, S. 239).

Phenylmelilotsäure s. unter Toluylsäuren.

Phenylmercaptan s. Bd. I, S. 1121 und Thiophenol.

Phenylmercaptursäure, α -Acetamido- α -phenylthiopropionsäure
 $C_{11}H_{13}NSO_3 = \begin{matrix} CH_3 \\ COOH > C < \begin{matrix} NHCOCH_3 \\ SC_6H_5 \end{matrix} \end{matrix}$

Die Halogensubstitutionsproducte dieser Säure, die Chlor-, Brom- und Jodphenylmercaptursäure, finden sich im Harn von Thieren, wenn letzteren Chlor-, Brom- oder Jodbenzol eingegeben wird, in Form von leicht löslichen gepaarten Verbindungen, welche die Ebene des polarisirten Lichtes stark nach links ablenken und durch starke Säuren schon in der Kälte in die Mercaptursäuren und einen Körper, der das Verhalten einer Glykuronsäure zeigt, gespalten werden ^{1) 2) 3)}.

Die Brom- und Jodphenylmercaptursäure erhält man nach folgendem Verfahren: der ganz frische Harn nach der Brom- resp. Jodbenzolfütterung wird mit $\frac{1}{50}$ Vol. Bleizuckerlösung versetzt und filtrirt. Das Filtrat wird mit $\frac{1}{10}$ Vol. concentrirter Salzsäure versetzt; der nach 8 bis 10 Tagen abgeschiedene Niederschlag wird abfiltrirt, in verdünntem Ammoniak unter gelindem Erwärmen aufgenommen; aus dieser Lösung fällt Salzsäure die Mercaptursäure, welche durch Umkrystallisiren aus viel heissem Wasser unter Zusatz von etwas Thierkohle gereinigt wird ^{1) 2)}. Bei der Darstellung der Jodphenylmercaptursäure ⁴⁾ ist es zweckmässiger, die unreine Säure in das in kaltem Wasser und verdünntem Ammoniak schwer lösliche Ammoniumsalz überzuführen und das auskrystallisirte Salz in viel Wasser zu lösen und mit Salzsäure zu fällen.

Jaffé ²⁾ erhielt die Chlorphenylmercaptursäure nach folgendem Verfahren: Der Harn nach Chlorbenzolfütterung wird verdunstet und mit Alkohol extrahirt; der eingedampfte Alkoholauszug wird mit Schwefelsäure angesäuert und mit viel Aether extrahirt. Der nach Verdunsten des Aethers verbleibende Rückstand wird in verdünntem Ammon gelöst. Dieser Lösung werden durch Schütteln mit Aether Farbstoffe u. a. entzogen, sie liefert beim Verdunsten das in Wasser schwer lösliche Ammonsalz, aus welchem die Chlorphenylmercaptursäure rein gewonnen

Phenyllävulinsäure: ¹⁾ Ber. 1884, S. 66. — ²⁾ Ebend. 1885, S. 790.

Phenylmercaptursäure: ¹⁾ Baumann u. Preusse, Ber. 12, S. 706; 14, S. 2701; Zeitschr. physiol. Chem. 5, S. 309, 343. — ²⁾ Jaffé, Ber. 12, S. 1092. — ³⁾ Baumann, Ber. 15, S. 1731; Ebend. 18, S. 256, 381; Ebend. 18, S. 892; Zeitschr. physiol. Chem. 8, S. 190, 299. — ⁴⁾ P. Schmitz, Ueber Jodphenylmercaptursäure, Inaugural-Dissert. Freiburg 1886. — ⁵⁾ G. König u. Baumann (noch nicht publicirt).

wird. Nach den geschilderten Darstellungsmethoden wurden von 100 g verflüchtigtem Chlorbenzol 26 bis 27 g Chlorphenylmercaptursäure, aus 100 g Brombenzol 26 bis 28 g Bromphenylmercaptursäure, aus 100 g Jodbenzol 18 g Jodphenylmercaptursäure gewonnen.

Die Chlorverbindung ist in kaltem Wasser schwer, leichter in heissem Wasser löslich, die Bromverbindung ist in kaltem Wasser sehr schwer, und die Jodverbindung fast unlöslich. In heissem Alkohol lösen sich alle drei Säuren leicht, schwerer in Aether.

Die Säuren krystallisieren aus heissem Wasser in Nadeln oder tafelförmigen durchsichtigen Krystallen. Der Schmelzpunkt aller drei Säuren liegt bei 152° bis 154°.

Die Chlorverbindung giebt bei Behandlung mit Natriumamalgam kein Chlor ab; die Bromverbindung verliert bei dieser Einwirkung das Brom sehr langsam, leichter gelingt die Abspaltung von Jod mit nascirendem Wasserstoff aus der Jodverbindung.

Die so gewonnene Phenylmercaptursäure ist in kaltem Wasser schwer, in heissem viel leichter löslich als die Halogensubstitutionsproducte; sie schmilzt bei 142° bis 143° und giebt mit Alkalien und den alkalischen Erden leicht lösliche Salze. Das leicht lösliche Bariumsalz $(C_6H_5)_2BrSN O_2 \cdot Ba + 2H_2O$ krystallisiert in harten Krusten, welche aus feinen Nadeln bestehen und bei 140° schmelzen. Das Silbersalz ist ein fast unlöslicher krystallinischer Niederschlag, das Kupfersalz blaugrün, gallertig.

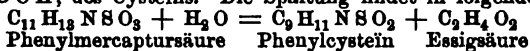
Das Ammoniumsalz der Bromphenylmercaptursäure $(C_6H_5)_2BrSN O_2 \cdot NH_4$ krystallisiert wasserfrei in glänzenden, durchsichtigen Prismen, welche in 34 Thln. kaltem Wasser löslich sind.

Das Bariumsalz $(C_6H_5)_2BrSN O_2 \cdot Ba + 2H_2O$ bildet seidenglänzende verflochtene Nadeln; es löst sich in 15 Thln. heissem und in 50 Thln. kaltem Wasser; das Krystallwasser entweicht bei 100°.

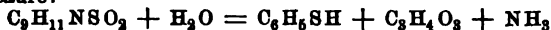
Das Magnesiumsalz $(C_6H_5)_2BrSN O_2 \cdot Mg + 9H_2O$ bildet glänzende Nadeln, schwer in kaltem Wasser löslich.

Das Calciumsalz ist in Wasser leicht löslich; die Salze mit den Schwermetallen meist unlöslich. In gesättigter alkoholischer Lösung drehen die freien Säuren links: eine 12 proc. Lösung der Bromphenylmercaptursäure in Alkohol giebt bei 2 dcm langem Rohr einen Drehungswinkel von $-1,6^\circ$. Die löslichen Salze sind schwach rechtsdrehend.

Die Mercaptursäuren werden beim Kochen mit mässig starker Schwefelsäure (1:3) unter Wasseraufnahme in Essigsäure und Amidosäuren gespalten. Die letzteren sind Substitutionsproducte der α -Amido- α -thiopropionsäure $CH_3 \cdot C(SH)(NH_2)COOH$, des Cysteins. Die Spaltung findet in folgender Weise statt:



Das Phenylcystein $C_6H_5NSO_2 = \begin{matrix} CH_3 \\ | \\ C_6H_5S \end{matrix} > C < \begin{matrix} NH_2 \\ | \\ COOH \end{matrix}$ wird nach der Zersetzung der Phenylmercaptursäure durch Neutralisation mit Ammoniak gefällt, und aus heissem Ammoniak umkrystallisiert. Glänzende Tafeln und sechseitige Blättchen, ähnlich dem Cystin, in heissem Wasser ziemlich leicht, in kaltem schwer löslich, wenig in Weingeist und nicht in Aether löslich. Säuren und Alkalien lösen es leicht. Beim Erhitzen auf 160° zersetzt es sich ohne zu schmelzen. Beim Kochen mit Alkalien zerfällt es glatt in Phenylmercaptan, Ammoniak und Brenztraubensäure:



Phenylcystein Phenylmercaptan Brenztraubensäure

Das Chlorphenylcystein $C_6H_5ClNSO_2$ krystallisiert in feinen Nadeln und Blättchen, die in Wasser und Aether fast unlöslich sind, und schmilzt unter Zersetzung bei 180° bis 184°; sie giebt mit starken Säuren krystallisierende Salze, welche durch Wasser zerlegt werden.

Das Bromphenylcystein $C_6H_5BrNSO_2$ bildet kleine glänzende Nadeln, in Wasser, Weingeist, Aether unlöslich, auch in heissem Wasser sehr schwer löslich, schmilzt unter Zersetzung bei 180° bis 182°. In Säuren und Alkalien ist es leicht löslich. Das salzsaure Salz $(C_6H_5BrNSO_2) \cdot HCl$ krystallisiert aus concentrirter Salzsäure in zolllangen Nadeln und Prismen, die durch Wasser völlig in Salzsäure und die in Wasser unlösliche Amidosäure gespalten werden. Das schwefelsaure Salz bildet harte Prismen, und ist so leicht durch Wasser zersetzlich als das salzsaure Salz. Alkalien und Ammoniak lösen das Bromphenylcystein leicht auf, das aus diesen Lösungen durch Kohlensäure gefällt wird. Die ammoniakalische Lösung giebt mit Kupfersulfat einen blauen krystallinischen Niederschlag von

der Zusammensetzung $(C_9H_7BrSO_2)_2Cu$. Beim vorsichtigen Kochen mit Benzol und Essigsäureanhydrid liefert das Bromphenylcystein wieder die Bromphenylmercaptursäure. Beim Erwärmen mit Essigsäureanhydrid entsteht ein inneres Anhydrid, das Bromphenylcystein C_9H_7BrSO

$\left(\begin{array}{c} CH_3 \\ C_6H_4BrS \end{array} \right) > C < \begin{array}{c} NH \\ CO \end{array}$, welches aus Alkohol in glänzenden weissen Nadeln krystallisiert, welche bei 152^0 bis 153^0 schmelzen. Dieses Anhydrid ist unlöslich in Wasser, Säuren und Alkalien; nur beim Kochen mit starker Kalilauge wird es gelöst unter Bildung der Zersetzungsprodukte des Bromphenylcysteins. Dasselbe Anhydrid erhält man auch aus der Bromphenylmercaptursäure beim Kochen mit Essigsäureanhydrid. Beim Erwärmen mit concentrirter Lösung von Kaliumcyanat entsteht eine in Wasser unlösliche Uramidosäure. Die alkalische Lösung des Bromphenylcysteins ist schwach linksdrehend.

Durch Alkalien werden Chlor und Bromphenylcystein (ebenso die Jodverbindung) beim Kochen unter Wasseraufnahme zerlegt in Brenztraubensäure, Ammoniak und Chlor-, Brom- oder Jodphenylmercaptan. Die hierbei auftretenden Halogenderivate des Phenylmercaptans sind stets und ausschliesslich Substitutionsprodukte der Para-Reihe und identisch mit dem auf anderem Wege gewonnenen p-Chlor-, p-Brom-, p-Jodphenylmercaptan.

Die Mercaptursäuren werden ebenso leicht wie die Cysteine beim Erwärmen mit Alkalien zersetzt, dabei entstehen ausser Essigsäure dieselben Producte, welche beim Zerfall der Cysteine gebildet werden. Alle Derivate der Mercaptursäuren geben wie die Säuren selbst beim Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure blau bis kirschroth gefärbte Lösungen (allgemeine Reaction aromatischer Mercaptane, Disulfide und von Sulfinssäuren und verwandten Körpern), deren Farbe auf Zusatz von Wasser verschwindet. Die Mercaptursäuren können durch Permanganat zu Sulfonen oxydirt werden, die durch den Mehrgehalt von zwei Sauerstoffatomen von den Mercaptursäuren unterschieden sind, und eine Reihe von Derivaten liefern, welche denjenigen der Mercaptursäuren im Uebrigen entsprechen, und bei der Zersetzung mit Alkalien Sulfinssäuren statt der Mercaptane liefern^{b)}.

Benzonitril liefert im Organismus keine Mercaptursäure, ebenso wenig p- und m-Dichlorbenzol; in geringer Menge entsteht eine Mercaptursäure aus o-Dichlorbenzol. Die verschiedenen gechlorten Toluole entziehen dem Organismus gleichfalls keine schwefelhaltigen Verbindungen, so dass die Bildung der Mercaptursäuren im Organismus im Wesentlichen beschränkt bleibt auf in der Nahrung zugeführte Monohalogensubstitutionsprodukte des Benzols. Bn.

Phenylmesitylketon, Benzoylmesitylen $C_{16}H_{16}O = C_6H_5.CO.C_6H_2(CH_3)_3$, stellte Louise*) durch Einwirkung von Aluminiumchlorid auf ein Gemenge von Benzoylchlorid und Mesitylen dar. Krystallisiert schwierig aus Aether-Alkohol in farblosen, durchsichtigen, klinorhombischen Prismen, welche bei $35,5^0$ schmelzen und zwischen 318^0 bis 320^0 siedend. Dampfdichte gefunden 8,2, berechnet 7,75. Geschmolzen verhartet es lange im überschmolzenen Zustande. Es löst sich leicht in Aceton, Eisessig, Chloroform und anderen Lösungsmitteln, nicht in Wasser. Mit Salpetersäure und Schwefelsäure giebt es krystallisirbare Substitutionsprodukte. Schmelzendes Kali zerlegt es in Mesitylen und Benzoësäure. Phosphorsäureanhydrid bewirkt eine ähnliche Spaltung. Jodwasserstoffsäure reducirt es zu Benzylmesitylen; Natriumamalgam zu einem secundären Alkohol, Phenylmesitylcarbinol.

Benzylmesitylen $C_6H_5.CH_2.C_6H_2(CH_3)_3$ bildet sich auch bei der Einwirkung von Aluminiumchlorid auf ein Gemenge von Benzylchlorid und Mesitylen. Weisse glänzende Nadeln (aus Alkohol, Aether oder Benzol), farblose prismatische Krystalle aus Petroleumäther. Schmelzpunkt 36^0 bis 37^0 . Siedepunkt 300^0 bis 303^0 . Dampfdichte gef. 7,5, ber. 7,29. Jodwasserstoffsäure reducirt es zu Mesitylen und Toluol; Chromsäure oxydirt es zunächst in Benzoylmesitylen, weiterhin in zwei isomere Benzoylmesitylsäuren $C_6H_5.CO.C_6H_2(CH_3)_3COOH$ vom Schmelzpunkt 160^0 (α) und 185^0 (β), Benzoyluvitinsäure $C_6H_5.CO.C_6H_2(CH_3)_3(COOH)_2$ und zuletzt in Benzoyltrimesinsäure (?) $C_6H_5.CO.C_6H_2(COOH)_3$. Beim Hindurchleiten der Dämpfe durch eine rothglühende Röhre entstehen Dimethylantracen, Anthracen und Phenanthren. Bei weiterer Einwirkung von Benzylchlorid und Chloraluminium lassen sich Dibenzylmesitylen $(C_6H_5CH_2)_2C_6H(CH_3)_3$ (Schmelzpunkt 131^0) und schliesslich ein Tribenzylmesitylen erhalten.

Phenylmesitylcarbinol $C_6H_5.CH(OH).C_6H_2(CH_3)_3$ bildet lange prismatische Krystalle vom Schmelzpunkt 34^0 , welche die Erscheinung der Uberschmelzung in sehr hohem Grade zeigen; unlöslich in Wasser, leicht löslich in

*) Louise, Ann. ch. phys. [6] 6, p. 174; Ber. 16, S. 966; 19, S. 293.

Alkohol, Aether, Essigsäure, Aceton und Chloroform. Beim Erhitzen mit einem Gemenge gleicher Gewichte Schwefelsäure und Wasser wird es in den Aether $C_{16}H_{17} \cdot O \cdot C_6H_5$, farblose glänzende Krystalle vom Schmelzpunkt 137° , übergeführt. — Der gemischte Aethyläther $C_{16}H_{17}OC_2H_5$ wird durch Behandeln einer Lösung des Carbinols in absolutem Alkohol mit concentrirter Schwefelsäure in Form farbloser Prismen vom Schmelzpunkt 32° erhalten. — Der Essigsäureester $C_{16}H_{17}OCOCH_3$, durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid dargestellt, bildet grosse durchsichtige Prismen vom Schmelzpunkt 52° . — Der Benzoësäureester $C_{16}H_{17}OCOC_6H_5$, durch Erhitzen mit Benzoësäure auf 200° gewonnen, schmilzt bei 94° . C. H.

Phenylmethylfurfuran s. unter Phenyl (Bd. V, S. 212).

Phenylmilchsäure s. unter Zimmtsäure.

Phenylnaphtalin s. unter Phenyl (Bd. V, S. 206).

Phenylnaphtylamin s. unter Naphtalin (Bd. IV, S. 594 u. 598).

Phenylnaphtylcarbasol s. Bd. V, S. 206.

Phenylnaphtylcarbinol s. unter Phenylnaphtylmethan (Bd. V, S. 146).

Phenylnaphtylketone s. Bd. IV, S. 623.

Phenylnaphtylsulfone s. Bd. IV, S. 581.

Phenylloxanthranol s. unter Phtaleine.

Phenylloxasid, Phenylpikrazid, Phenylsemicarbasid s. unter Hydrazine (Bd. III, S. 730).

Phenyloxyacrylsäuren s. unter Zimmtsäuren.

Phenyloxybuttersäure s. Bd. V, S. 222.

Phenyloxycrotonsäure s. unter Zimmtaldehyd.

Phenyloxy-pivalinsäure s. Bd. V, S. 222.

Phenylparaconsäure s. Bd. V, S. 223.

Phenylparamid $C_{20}H_{15}O_6H_3 = C_6(\begin{smallmatrix} CO \\ CO \end{smallmatrix} > NC_6H_5)_3$ erhielt Hötte*) beim Erhitzen von Mellithsäure oder mellithsaurem Ammoniak mit 6 Mol. Anilin auf 160° . Weisse amorphe Masse, welche beim Stehen sich grünlich färbt; unlöslich in den meisten Lösungsmitteln. Nur von concentrirter Schwefelsäure wird es unter starker Bräunung aufgenommen; beim Erhitzen damit tritt Zersetzung ein. C. H.

Phenylphenylendiamin s. Bd. V, S. 269 und 279.

Phenylphenylenglycin syn. Phenylphenylenglycocoll s. Bd. V, S. 177.

Phenylpinakon syn. Acetophenonpinakon s. Bd. V, S. 210.

Phenylpropioisäure, Phenylpropionsäure s. unter Zimmtsäure.

Phenylpropylalkohol s. unter Zimmtalkohol.

Phenylpropylen s. Bd. V, S. 163.

Phenylpropylglycolsäure s. unter Cuminaldehyd (Bd. II, S. 835).

Phenylpropylketon s. Bd. V, S. 216.

Phenylrhodanid s. unter Cyansäure (Bd. II, S. 891).

Phenylschwefelsäure, Phenyloxydschwefelsäure syn. Phenolsulfonsäure.

Phenylsenfö, Phenylthiocarbimid, Thiocarbamil $C_7H_5NS = C_6H_5 \cdot NCS$ wurde zuerst von A. W. Hofmann beim Erhitzen von symm. Diphenylthioharnstoff (Thiocarbamilid) mit Phosphorsäureanhydrid oder Chlorwasserstoffgas¹⁾ erhalten. Später wurde mit Vortheil syrupsförmige Phosphorsäure²⁾, schwach

*) J. pr. Chem. [2] 32, S. 238.

Phenylsenfö: ¹⁾ A. W. Hofmann, Lond. R. Soc. Proc. 9, p. 274; JB. 1858, S. 348. — ²⁾ A. W. Hofmann, Ber. 1882, S. 985. — ³⁾ Lachmann, Inaug.-Dissert. Göttingen 1879,

Handwörterbuch der Chemie. Bd. V.

verdünnte Schwefelsäure⁴⁾ und concentrirte Salzsäure⁵⁾ angewandt. Es bildet sich auch beim Behandeln einer alkoholischen⁶⁾ oder besser, um die Bildung von Nebenproducten zu vermeiden, einer Benzollösung⁷⁾ des Thiocarbanilids mit Jod neben Schwefel, Triphenylguanidin⁸⁾ und Anilin⁹⁾, und wahrscheinlich bei der Oxydation des Thiocarbanilids mit Chromsäure oder Uebermangansäure⁸⁾, sowie neben Triphenylguanidin bei der Einwirkung von Carbodiphenylimid auf Thiocarbanilid bei 150° oder beim Erwärmen einer Lösung der beiden in Benzol mit concentrirter Salzsäure oder alkoholischer Jodwasserstoffsäure⁹⁾. Es entsteht ferner beim Erhitzen einer Lösung von phenylthiocarbaminsaurem Kalium oder beim Zersetzen dieser Lösung mit den Salzen der Schwermetalle¹⁰⁾; beim Erhitzen von Benzenyldiphenylamidin mit Schwefelkohlenstoff auf 130° bis 140° neben Thiobenzanilid¹¹⁾. Weiter wurde es erhalten bei der Einwirkung von Chlorkohlensulfid (Thiocarbonylchlorid SCCl_2) auf Anilin¹²⁾, beim Erhitzen von Phenylisocyanid mit Schwefel¹³⁾, von Phenylisocyanat mit Phosphorpentasulfid¹⁴⁾.

Zur Darstellung des Phenylsenföls erhitzt man 1 Thl. Thiocarbanilid mit 2 bis 3 Thln. concentrirter Phosphorsäure von 1,7 spec. Gew. am Rückflusskühler bis das ziemlich starke Schäumen aufgehört hat, und destillirt das gebildete Senföf mit Wasserdämpfen ab⁹⁾.

Farblose, stark lichtbrechende, dem Senföf ähnlich riechende Flüssigkeit, welche bei 222° siedet und das spec. Gew. 1,135 bei 15,5° besitzt¹⁾.

Beim mehrthägigen Kochen mit Wasser wird es in Thiocarbanilid $2\text{SCNC}_6\text{H}_5 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{SC}(\text{NHC}_6\text{H}_5)_2 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{S}$ verwandelt¹⁵⁾; beim Erhitzen mit Wasser auf höhere Temperatur wird es schliesslich vollständig in Anilin, Kohlensäure und Schwefelwasserstoff zerlegt¹⁶⁾. Mit Alkoholen verbindet es sich zu Thiocarbanilsäureestern¹⁶⁾. Beim Erhitzen mit Essigsäure entsteht Phenylacetamid, Kohlensäure und Schwefelwasserstoff¹⁶⁾. Benzoesäure giebt analog Phenylidbenzamid¹⁷⁾; Salicylsäure wirkt selbst bei 200° nicht ein¹⁷⁾. Nach Claus und Völtzkow¹⁸⁾ entsteht beim Erhitzen mit Eisessig Acetanilid, Kohlensäure, Schwefelwasserstoff und Kohlenoxysulfid.

Mit Chloressigsäure bildet es bei 125° und bei Abwesenheit von Alkohol oder Aether eine bei 134° schmelzende Verbindung $\text{C}_6\text{H}_5\text{NOCl}$ ¹⁹⁾ ²⁰⁾, nach Claus und Völtzkow¹⁸⁾ das Anilid der Chloressigsäure. Beim Erhitzen auf 150° findet Verharzung statt¹⁹⁾. Beim Erhitzen von Phenylsenföf, Chloressigsäure und Alkohol auf 160° entsteht Phenylsenföglycolid¹⁹⁾ (s. unten). Mit Benzoylchlorid auf 250° erhitzt, entsteht Benzenylamidophenylmercaptan²¹⁾. Mit Benzylidenchloral-ammoniak entsteht Benzaldehyd, Chloral und Monophenylthioharnstoff²²⁾. Aus einer mit Salzsäure gesättigten Lösung von Phenylsenföf in Alkohol oder Isobutylalkohol scheidet sich nach und nach chlorwasserstoffsäures Anilin²⁾ ab.

Beim Erhitzen mit Phosphorpentachlorid auf 160° entsteht neben Isocyanphenylchlorid, Phosphortrichlorid und Phosphorsulfochlorid das Chlorid der Thioanhy-

- S. 26. — ⁴⁾ Liebermann u. Natanson, Ber. 1880, S. 986. — ⁵⁾ Merz u. Weith, Zeitschr. Chem. 1869, S. 589; JB. 1869, S. 639. — ⁶⁾ A. W. Hofmann, Ber. 1869, S. 453. — ⁷⁾ Rudnew, Ebend. 1878, S. 987. — ⁸⁾ Fleischer, Ebend. 1876, S. 993. — ⁹⁾ Weith, Ebend. 1876, S. 810. — ¹⁰⁾ Rathke, Ebend. 1878, S. 988. — ¹¹⁾ Bernthsen, Ann. Chem. 192, S. 35. — ¹²⁾ Rathke, Ebend. 167, S. 218. — ¹³⁾ Weith, Ber. 1873, S. 210. — ¹⁴⁾ Michael u. Palmer, Am. Chem. J. 6, p. 257; Ber. 1885, Ref. S. 72. — ¹⁵⁾ Steudemann, Ber. 1883, S. 2331. — ¹⁶⁾ A. W. Hofmann, Ebend. 1870, S. 770. — ¹⁷⁾ Losanitsch, Ebend. 1873, S. 176. — ¹⁸⁾ Claus u. Völtzkow, Ebend. 1881, S. 445. — ¹⁹⁾ Liebermann u. Völtzkow, Ann. Chem. 207, S. 141; Ber. 1880, S. 276. — ²⁰⁾ Völtzkow, Ber. 1880, S. 1580. — ²¹⁾ Pinner u. Schaumann, Ebend. 1881, S. 1082. — ²²⁾ A. W. Hofmann, Ebend. 1879, S. 1126. — ²³⁾ A. W. Hofmann, Ebend. 1880, S. 8. — ²⁴⁾ Sell u. Zierold, Ebend. 1874, S. 1228. — ²⁵⁾ Proskauer u. Sell, Ebend. 1876, S. 1262. — ²⁶⁾ Magatti, Ebend. 1878, S. 2267. — ²⁷⁾ Schiff, Ebend. 1876, S. 1316. — ²⁸⁾ Losanitsch, Ebend. 1877, S. 1604, 1858; 1878, S. 1539. — ²⁹⁾ Gebhardt, Ebend. 1884, S. 2088, 3033. — ³⁰⁾ Aschau, Ebend. 1883, S. 1544. — ³¹⁾ A. W. Hofmann, Ebend. 1880, S. 411. — ³²⁾ Schiff, Ebend. 1878, S. 2166. — ³³⁾ Schiff, Ebend. 1876, S. 565. — ³⁴⁾ Lange u. Liebermann, Ebend. 1879, S. 595; Ann. Chem. 207, S. 121. — ³⁵⁾ P. J. Meyer, Ber. 1881, S. 679; 1882, S. 516. — ³⁶⁾ A. W. Hofmann u. P. Meyer, Ebend. 1880, S. 13. — ³⁷⁾ Losanitsch, Ebend. 1872, S. 156. — ³⁸⁾ Beilstein u. Kurbatow, Ann. Chem. 176, S. 47. — ³⁹⁾ Weith u. Landolt, Ber. 1875, S. 716. — ⁴⁰⁾ Steudemann, Ebend. 1883, S. 548, 2331. — ⁴¹⁾ Stolte, Ebend. 1886, S. 2350. — ⁴²⁾ H. Schiff, Ebend. 1878, S. 833. — ⁴³⁾ Merz u. Weith, Ebend. 1870, S. 244. — ⁴⁴⁾ A. W. Hofmann, Ann. Chem. Suppl. 1, S. 36. — ⁴⁵⁾ A. W. Hofmann, Ber. 1870, S. 766.

drobase, Methenylamidothiophenol (Chlorphenylsenföl) $C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{N} \\ \diagup \text{S} \diagdown \end{smallmatrix} > CCl$ ^{23) 25)} (s. unter Thiophenol). Chlorschwefel wirkt auch bei höherer Temperatur ein. Es entsteht jedoch nur sehr wenig Isocyanphenylchlorid ²⁵⁾. Beim Einleiten von Chlor in die Lösung des Phenylsenföls in Chloroform bildet sich Phenylisocyanidchlorid ^{23) 24)} $C_6H_5 \cdot N \cdot CCl_2$ (s. Bd. V, S. 230) neben wenig p-Chlorphenylisocyanidchlorid ²⁴⁾. Mit Brom ²⁶⁾ entsteht unter analogen Verhältnissen Phenylsenfölbromid $(C_6H_5 \cdot NCS)_2 \cdot SBr_2$ (s. u.). Schwefelwasserstoff wirkt schon bei gewöhnlicher Temperatur ein unter Bildung von Schwefelkohlenstoff und Thiocarbanilid ²⁵⁾.

Beim Ueberleiten über Schwefelsäureanhydrid verbindet es sich zu $C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{NH} \cdot \text{CS} \\ \diagup \text{SO}_2 \cdot \text{O} \diagdown \end{smallmatrix}$ ²⁶⁾.

Kupferpulver entzieht dem Phenylsenföl den Schwefel und führt es in Benzotriazol über, indem wahrscheinlich zunächst Phenylisocyanid entsteht ¹³⁾. Alkoholisches Kali erzeugt Thiocarbanilid, dann Carbanilid ¹⁾; nach Schiff ²⁷⁾ bildet sich Thiocarbanilsäureester (Phenylxanthogenamid). Thiocarbanilid bildet sich auch beim Behandeln des Phenylsenföls mit Glycerin und Kalilauge ²⁸⁾. Mit Ammoniak verbindet es sich zu Monophenylthioharnstoff ¹⁾; mit primären Aminen entstehen zweifach-¹⁾, mit sekundären Aminbasen dreifach-substituierte Thioharnstoffe ²⁹⁾. Mit Benzidin $C_{12}H_8(NH_2)_2$ verbindet es sich zu auch in heissem Alkohol schwer löslichem, aus einer Mischung von Anilin und Alkohol in kleinen Nadeln krystallisierendem Benzidinphenylthiocarbamid $C_{12}H_8(NH \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_5)_2$ ⁴³⁾. Mit Amidosäuren bildet es unter Wasseraustritt krystallisierte Anhydride von Thio-carbaminsäuren ³⁰⁾.

Verbindung mit Alanin $C_10H_{10}N_2OS$ bildet prismatische Krystalle vom Schmelzpunkt 184°. Löslich in Alkohol, Aether, Benzol, Eisessig und Schwefelkohlenstoff. Sie löst sich ferner in fixen Alkalien, schwerer in Ammoniak, und wird durch Säuren wieder gefällt. Beim Kochen mit Bleioxyd giebt sie den Schwefel ab.

Verbindung mit Glycocoli $C_9H_9N_2OS$, isomer^e mit Phenylthiohydantoïn, krystallisiert ähnlich, ist gelb gefärbt und in Alkalien mit Rosafarbe löslich; zersetzt sich ohne zu schmelzen gegen 200°.

Verbindung mit Leucin $C_{13}H_{16}N_2OS$ schmilzt gegen 179°.

Mit Amidobenzoessäure verbindet es sich leicht zu Phenylthiocarbamidobenzoessäure ⁴³⁾. Mit Triäthylphosphin verbindet es sich zu einem gemischten Phosphor und Stickstoff enthaltenden Thioharnstoff $(C_6H_5)_2P \cdot CS \cdot N(C_2H_5)(C_6H_5)$. Grosse, gelbe, prismatische Krystalle des monoklinen Systems; $b:c = 1:0,8583$; $\gamma = 61^\circ 2'$. Formen $\infty P\alpha$, $0P$, ∞P (Q. Sella). Unlöslich in Wasser, wenig löslich in Aether, leicht in Alkohol ⁴⁴⁾. Beim Erhitzen spaltet es sich in Triäthylphosphinsulfid und Phenylcarbylamin ⁴⁵⁾. Die Chlorwasserstoffverbindung $C_{13}H_{20}NPS \cdot HCl$ bildet zollange cadmiumgelbe Nadeln, welche durch Wasser zersetzt werden. Platindoppelsalz $(C_{13}H_{20}NPS \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$, hellgelbe, lilienförmig gruppierte Krystalle. — Bromwasserstoffsaltz gleicht der Chlorverbindung. Jedemethylverbindung $C_{13}H_{20}NPS \cdot CH_3J$ krystallisiert aus heissem Wasser in goldgelben Nadeln. Mit Silberoxyd entsteht das Oxydhydrat als eine sehr kausische Flüssigkeit, welche mit Chlorwasserstoff und Platinchlorid das Platindoppelsaltz $(C_{13}H_{20}NPS \cdot CH_3Cl)_2 \cdot PtCl_4$ in schwer löslichen, nadelförmigen Krystallen abscheidet. Beim Erhitzen der freien Ammoniumbase tritt Spaltung in Phenylsenföl und Methyltriäthylphosphoniumhydrat ein ⁴⁴⁾.

Mit Aldehydammoniak verbindet sich das Phenylsenföl zu $C_{22}H_{31}N_5S_2O_3$ ³³⁾. Der Körper krystallisiert aus Alkohol in weissen silberglänzenden Nadeln von intensiv bitterem Geschmack. Leicht löslich in kaltem Chloroform, reichlich in heissem Alkohol und Wasser, wenig in Schwefelkohlenstoff, fast nicht in Aether und Benzol. Entwickelt beim Erwärmen mit Säuren Aldehyd. Chlorwasserstoff, in die Chloroformlösung eingeleitet, giebt die Salzsäureverbindung als Gallerte. Beim Erwärmen mit concentrirter Salzsäure entsteht Aldehyd, Schwefelwasserstoff, Kohlensäure, Salmiak und salzsaures Anilin. Essigsäureanhydrid erzeugt Aldehyd und Acetylphenylthiosinnamin $NHC_6H_5 \cdot CS \cdot NHC_2H_5O$.

Phenylsenfölglycolid $C_9H_7NSO_2 = C_6H_5 \cdot N \begin{smallmatrix} \text{S} - CH_2 \\ \diagup \text{O} - CO \diagdown \end{smallmatrix}$ oder

$C_6H_5 \cdot N \begin{smallmatrix} \text{S} \\ \diagup \text{CO} \diagdown \end{smallmatrix} > CH_2 \cdot CO$ ³²⁾ entsteht beim Erhitzen von Thiocarbanilid mit Monochloressigsäure neben Diphenylthiohydantoïn ³⁴⁾, sowie fast quantitativ beim Erhitzen von Phenylsenföl mit Monochloressigsäure und Alkohol auf 180° bis 170° ³⁵⁾, bei der Einwirkung gleicher Moleküle Phenylthiourethan und Monochlor-

essigsäure bei Gegenwart von wenig absolutem Alkohol bei 160° bis 170°²⁰⁾, und wenn Diphenylthiohydantoin oder o-Phenylthiohydantoin oder -hydantoinssäure²⁵⁾ einige Zeit mit verdünnter Salzsäure gekocht wird.

Nadelförmige Krystalle vom Schmelzpunkt 148°, sublimirt schon bei 100°, und ist in Säuren, Alkalien, heissem Wasser und den üblichen Lösungsmitteln leicht löslich.

Phenylsenföfbromid $C_{14}H_{10}N_2S_2Br_2 = \begin{matrix} C_6H_5NCSBr \\ >S \\ C_6H_5NCSBr \end{matrix}$ ²⁵⁾ bildet sich

beim Versetzen einer Lösung von Phenylsenföf in 3 Thln. Chloroform mit der gleichen Menge ebenfalls mit Chloroform verdünnten Broms als orangeroth gefärbte Masse, welche in Chloroform sehr schwer löslich ist, und von Wasser, Alkohol und Essigsäure schnell zersetzt wird. Beim Kochen mit Wasser entweichen Kohlensäure und Schwefelwasserstoff, und es bildet sich bromwasserstoffsäures Anilin und eine Base C_6H_5NO , welche aus verdünntem Alkohol in langen weissen Nadeln vom Schmelzpunkt 156° erhalten werden kann. Sie ist in heissem Wasser nur wenig löslich, und wird auch nur schwer von concentrirter Chlorwasserstoffsäure aufgenommen. Mit Platinchlorid bildet sie ein schön krystallisiertes Doppelsalz.

Kocht man das Bromid mit Alkohol, so erhält man unter heftiger Reaction neben Bromäthyl, Bromwasserstoffsäure und der Base C_6H_5NO , schwefelgelbe Krystallnadeln der Verbindung $C_{14}H_{10}N_2S_2$; dieselben schmelzen bei 152°, sind unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem, leicht in heissem Alkohol. In ähnlicher Weise wirkt Eisessig ein. Digerirt man die gelben Krystalle längere Zeit mit Alkohol, so entweicht Schwefelwasserstoff und schweflige Säure. Beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure auf 200° bildet sich Kohlensäure, Schwefelwasserstoff, schweflige Säure und Anilin. Mit nascirendem Wasserstoff in alkoholischer Lösung geben sie Anilin, Mercaptan und ein nicht zu reinigendes Harz. Bei der Digestion mit Kupferpulver geht ein Theil wieder in Senföf über, daneben entsteht auch Isocyanphenyl. Mit alkalischem Bleihydroxyd entsteht Diphenylharnstoff²⁶⁾.

Substituirte Phenylsenföfe.

Dieselben lassen sich nicht durch directe Substitution aus dem Phenylsenföf erhalten, sondern müssen aus den substituirten Anilinen durch Ueberführung in den Thioharnstoff und Erhitzen desselben mit Säuren oder Jod dargestellt werden.

o-Chlorphenylsenföf $C_6H_4Cl.NCS$ wurde von P. Meyer²⁶⁾ aus dem mittelst o-Chloranilin gebildeten Thioharnstoff vom Schmelzpunkt 145° bis 146° durch Destillation mit Phosphorsäureanhydrid erhalten. Krystalle vom Schmelzpunkt 44° bis 45°, Siedepunkt 249° bis 250°.

m-Chlorphenylsenföf. Der aus m-Chloranilin dargestellte Chlorthioharnstoff vom Schmelzpunkt 121° bis 122° giebt mit Phosphorsäure ein flüssiges Senföf vom Siedepunkt 249° bis 250°²⁶⁾.

p-Chlorphenylsenföf wurde zuerst von Losanitsch²⁷⁾ beim Behandeln einer alkoholischen Lösung von p-Dichlordiphenylthioharnstoff (Schmelzpunkt 168°) mit Jod erhalten. Erhitzen mit Phosphorsäureanhydrid giebt nur eine geringe Ausbeute²⁸⁾. Krystallisiert in langen glänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt 45° bis 47°²⁸⁾, 44,5°²⁶⁾. Beim Erhitzen mit Säuren zerfällt es in p-Chloranilin, Kohlensäure und Schwefelwasserstoff.

p-Bromphenylsenföf $C_6H_4Br.NCS$ wurde von Weith und Landolt aus p-Dibromdiphenylthioharnstoff durch Erhitzen mit concentrirter Salzsäure auf 150° bis 160° erhalten. Das erhaltene Oel erstarrt bald zu farblosen Krystallen vom Schmelzpunkt 60° bis 61°. Durch Erhitzen mit Kupferpulver wird es in das Nitril der p-Brombenzoesäure übergeführt²⁹⁾.

p-Jodphenylsenföf $C_6H_4J.NCS$ wurde wie das p-Chlorsenföf aus p-Dijoddiphenylthioharnstoff durch Erhitzen mit Jod in alkoholischer Lösung als Oel erhalten, das bald zu Krystallen erstarrt³⁷⁾. Schmelzpunkt 65°.

m-Nitrophenylsenföf $C_6H_4(NO_2).NCS$ lässt sich nur durch Erhitzen des m-Nitrodiphenylthioharnstoffs $CS(NHC_6H_5)(NHC_6H_4.NO_2)$ mit Essigsäureanhydrid erhalten. Nach dem Erkalten wird mit Wasser gefällt, der erhaltene Niederschlag abgepresst und aus Schwefelkohlenstoff und Eisessig umkrystallisiert⁴⁰⁾. Erhitzen im Wasserdampfstrom ist zu vermeiden, da das Senföf hierbei zum Theil in Kohlensäure, Schwefelwasserstoff und Dinitrodiphenylthioharnstoff zerfällt.

Lange biegsame Krystalle, welche bei 60,5° schmelzen und unter theilweiser Zersetzung zwischen 275° und 280° sieden; leicht löslich in Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Benzol und Eisessig; kaum löslich in Wasser.

In alkoholischer Lösung geht es schon in der Kälte in Nitrophenylurethan über. Ebenso leicht verbindet es sich mit Methylalkohol und Aminbasen. Durch Schwefelwasserstoff wird es zu Nitranilin reducirt⁴⁰⁾.

Oxyphenylsenfö. Als solches wurde das aus o-Amidophenol und Schwefelkohlenstoff bezw. Oxyphenylthioharnstoff durch Erhitzen erhaltene Thiocarbamidophenol (s. Bd. V, S. 64) aufgefasst. Oxyphenylsenfö nannte auch A. W. Hofmann²⁸⁾ das aus dem Thioanhydrid des Chlormethenylamidophenylmercaptans (Chlorphenylsenfö) durch Erhitzen mit Alkohol oder Wasser erhaltene Product $C_6H_4 \begin{smallmatrix} N \\ \diagup \diagdown \\ S \end{smallmatrix} C(OH)$. Aus derselben Chlorverbindung wurden auch entsprechend ein Amidophenylsenfö etc. dargestellt.

Phenylselenenfö wurde von Stolte⁴¹⁾ durch eintägiges Stehenlassen einer ätherischen Lösung von Isocyanphenylchlorid mit Selenatrium und Destillation des nach dem Verdunsten des Aethers hinterbleibenden Rückstandes mit Wasserdämpfen erhalten. — Schwach gelbroth gefärbte ölige Flüssigkeit von schwachem Geruch, schwerer als Wasser; unlöslich darin, leicht löslich in Alkohol und Aether. Wird bei der Destillation für sich zersetzt. Verbindet sich mit Ammoniak zu Monophenyl-, mit Anilin zu Diphenylselenharnstoff. C. H.

Phenylsiliciumverbindungen s. unter Phenyl (Bd. V, S. 575).

Phenylsulphydrat, Phenylmercaptan s. Bd. I, S. 1121 und unter Thio-phenol.

Phenylsulfinacetsäure, Phenylsulfinessigsäure syn. Phenylsulfonacetsäure, Phenylsulfonessigsäure s. unter Thioglycolsäure (Bd. III, S. 109 ff.).

Phenylsulfocarbamid, Phenylthiocarbamid s. unter Harnstoff.

Phenylsulfocarbaminsäure, Phenylthiocarbaminsäure, Phenylthio-urethane s. unter Xanthogensäure.

Phenylsulfon syn. Sulfobenzid s. unter Benzol (Bd. I, S. 1124).

Phenylunterschweflige Säure, Benzolunterschweflige Säure nannte Stenhouse ein bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Phenylsulfid entstehendes Product (s. Bd. I, S. 1123).

Phenylvaleriansäure. Die normale δ -Phenylvaleriansäure $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$ erhielten Baeyer und Jackson*) durch sechstündiges Erhitzen der Hydrocinnamylacrylsäure (s. unter Zimmtaldehyd) mit Eisessig-Jodwasserstoff auf 160°. Krystallisirt aus heissem Wasser in rhombischen Blättern, welche bei 58° bis 59° schmelzen. Schwer löslich in Wasser, leicht löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln. Ihr Bariumsalz ist schwer löslich, ihr Silbersalz unlöslich. Mit rauchender Salpetersäure giebt sie ein schwierig erstarrendes Nitroproduct.

Isomer mit dieser Säure ist die durch Behandeln von Phenylangelicasäure mit Natriumamalgam entstehende

Phenyläthylpropionsäure $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(C_2H_5) \cdot COOH$, ein farbloses, nicht erstarrendes Oel vom Siedepunkt 272°. — Das Silbersalz ist ein weisser käsig Niederschlag. — Das Bariumsalz ist in Wasser leicht löslich, krystallartig. Beim Nitriren der freien Säure entsteht ein Ortho- und Paranitroderivat, von welchem das erstere beim Behandeln mit Zinn und Salzsäure in Aethylhydrocarbostyryl $C_6H_4 \begin{smallmatrix} CH_2 \cdot CH(C_2H_5) \\ | \\ N=C(OH) \end{smallmatrix}$ *) übergeht. C. H.

Phenylvinyläther s. unter Styrol.

Philadelphit nannte H. C. Lewis**) ein dem Vermiculith verwandtes Mineral, welches in Amphibolgneiss von Philadelphia vorkommt, lamellar ausgebildet, klinorhombisch, spaltbar basisch und in zwei anderen gegen einander rechtwinkligen Richtungen, bronzesartig bräunlichroth bis gelb, perlmutterartig glänzend, biegsam, nicht elastisch, seifig anzufühlen, hat $H. = 1,5$, spec. Gew. = 2,80, bei 150° bis 160° erhitzt zehnfach sich im Volumen vermehrend, vor dem Löthrohre ausserordentlich stark sich vergrößernd. Er enthält 35,73 Kieselsäure, 1,03 Titansäure, 15,77 Thonerde, 19,46 Eisenoxyd, 0,37 Vanadiumoxyd, 2,18 Eisenoxydul, 0,50 Manganoxydul, 0,06 CoO und NiO, 0,08 CuO, 11,56 Magnesia, 1,46 Kalkerde, 0,90 Na₂O, Spur Li₂O, 6,18 Kali, 0,11 Phosphorsäure, Spur von Chlor und SO₃ und 4,34 Wasser. Kl.

*) Ber. 1880, S. 118. — **) Proc. Philad. Ac. nat. sc. 1879, Dec. 2; Zeitschr. Kryst. 5, S. 512.

Philippium nannte Delafontaine¹⁾ zu Ehren Philipp Plantamour's einen zur Yttriumgruppe gehörenden Grundstoff einer Erde, welche er aus dem Samarskit und später aus dem Euxenit²⁾ isolirt zu haben glaubte, und welche nach Brown³⁾ auch in dem Sipylit vorkommen soll.

Die Philippinerde ist durch ihr Formiat, welches in kleinen glänzenden Prismen krystallisirt, und weniger löslich ist als das entsprechende Yttriumsalz, durch ihr Oxalat, das löslicher ist als Yttriumoxalat, weniger löslich als Terbiumoxalat, durch die tiefgelbe Lösung ihres Nitrats ausgezeichnet. Die Philippinerde (Aeq.-Gew. $\text{PpO} = 98$ bis 100 ²⁾) ist gegläht gelb, nach dem Erhitzen im Wasserstoff weiss. Ihre Lösungen sollen einen auffallenden Absorptionsstreifen im Indigblau ($\lambda = \text{ca. } 450$), einen im Grün ($\lambda = 536$) und einen im Roth ($\lambda = 648$) zeigen²⁾, welche Soret⁴⁾ und Delafontaine⁵⁾ veranlasst haben, das Philippium für identisch mit dem Holmium von Clève⁶⁾ und dem Metall einer von Soret als X bezeichneten Erde anzunehmen, während Clève⁶⁾ nur die Identität des Holmiums und der Erde X, nicht aber die mit dem Philippium anerkennt. Nach späteren Angaben von Delafontaine¹⁾ gehört das genannte Absorptionsspectrum gar nicht der Philippinerde an, sondern einer noch näher zu untersuchenden Erde von höherem Aequivalentgewicht. Nach neueren Untersuchungen von Roscoe⁷⁾ besitzt ein Gemisch der Formiate des Terbiums und Yttriums die Eigenschaft, in den dem Philippiumformiat zugeschriebenen Formen zu krystallisiren, so dass darnach das Philippium als eigenthümliches Element nicht existirt. C. H.

Phillipsit, in der Krystallgestalt sehr ähnlich dem Harmotom, daher früher für orthorhombisch, jetzt für klinorhombisch wie jener gehalten, eben solche Zwillinge, auch Vier- und Sechslinge bildend¹⁾, farblos, weiss, grau, gelblich- und röthlichweiss, glasglänzend, durchsichtig bis kantendurchscheinend, hat $H. = 4,5$, spec. Gew. $= 2,15$ bis $2,20$, ist vor dem Löthrohre sich etwas aufblähend schmelzbar zu mehr oder weniger durchsichtigem Glase, ist in Salzsäure löslich, beim Abdampfen Kieselgallerte bildend. Obgleich in der Form mit Harmotom übereinstimmend, ist er in dem Sinne abweichend, als die verschiedenen Analysen²⁾ wesentlich ein analoges Kalkthonerde-Silicat (daher Kalkharmotom genannt) mit weniger Wasser ergeben, worin mehr oder weniger Kali (daher auch Kaliharmotom genannt) und Natron enthalten ist. Rammelsberg nahm daher an, dass er ein Silicat mit 1 CaO , $1 \text{ Al}_2\text{O}_3$, 4 SiO_2 und $4 \text{ H}_2\text{O}$ ist und wechselnd ein analoges Kali-Natron-Silicat enthält. Neuerdings besprach er die Zusammensetzung³⁾ in ihrer Beziehung auf Harmotom und Desmin. Kt.

Phillipsit nannte Domeyko⁴⁾ ein in den Kupfergruben der Cordilleren von Condes in der Provinz Santiago in Chile gefundenes Mineral, welches derb, körnig oder faserig, lasurblau, glasglänzend, durchscheinend, in Wasser löslich ist, zusammenziehenden vitriolischen Geschmack hat, und an der Luft sich nicht verändert. Er fand 28,96 Schwefelsäure, 9,80 Eisenoxyd, 14,39 Kupferoxyd, 0,85 Magnesia, 4,72 Wasser und 2,28 Eisensubsulfat. — Phillipsit wurde auch der Bornit genannt. Kt.

Phillygenin s. unter Phillyrin.

Phillyrin, nach Wittstein¹⁾ richtiger Philyrin (von *φλυρα*), $\text{C}_{27}\text{H}_{24}\text{O}_{11}$, ein Glykosid, das in der Rinde und in den Blättern der Steinlinden (*Phillyrea latifolia*, *P. media* und *P. angustifolia*) enthalten ist, und darin von Carboncini 1836 entdeckt wurde. Nach Carboncini²⁾ verwendet man zu dessen Darstellung zweckmässig die grobgepulverte Rinde; die wässerige Abkochung derselben wird bis auf das vierfache Gewicht der Rinde concentrirt, dann mit Eiweiss geklärt, hierauf mit Kalkmilch bis zur schwach alkalischen Reaction vermischt und der im Verlaufe von 20 bis 30 Tagen sich bildende Absatz mit warmem Alkohol extrahirt,

Philippium: ¹⁾ Delafontaine, Compt. rend. 87, p. 559; JB. 1878, S. 257. — ²⁾ Ders., Arch. phys. nat. [3] 3, p. 246; JB. 1880, S. 297. — ³⁾ Brown, Chem. News 38, p. 269; JB. 1878, S. 258. — ⁴⁾ Soret, Compt. rend. 89, p. 521; JB. 1879, S. 246. — ⁵⁾ Delafontaine, Compt. rend. 90, p. 221; JB. 1880, S. 296. — ⁶⁾ Clève, Compt. rend. 89, p. 478; JB. 1879, S. 246. — ⁷⁾ Roscoe, Chem. Soc. J. 41, p. 277; Ber. 1882, S. 1274. — ⁸⁾ Clève, Compt. rend. 91, p. 328; JB. 1880, S. 304.

Phillipsit: ¹⁾ A. Streng, Jahrb. Min. 1875, S. 585. — ²⁾ Rammelsberg, Mineralch. 2, S. 623. — ³⁾ Zeitschr. d. d. geol. Ges. 1884, S. 220.

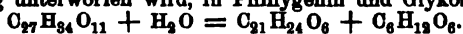
⁴⁾ Min. Chile 3. edit. p. 248.

Phillyrin: ¹⁾ Wittstein, Vierteljahrsschr. Pharm. 4, S. 436. — ²⁾ Carboncini, Ann. Chem. 24, S. 242. — ³⁾ Bertagnini, Ebend. 92, S. 109. — ⁴⁾ Bertagnini u. de Luca, Chem. Centr. 1861, S. 29.

welcher das Phillyrin aufnimmt. Diese Lösung wird nach der Behandlung mit Thierkohle vom Weingeist befreit und das sich alsdann abscheidende Phillyrin durch Umkrystallisiren aus kochendem Wasser gereinigt. Bertagnini²⁾ vermischt den wässrigen Abud der Rinde erst mit wenig Bleioxydhydrat oder Kalk, concentrirt alsdann die Lösung und lässt nun das Phillyrin krystallisiren.

Das Phillyrin scheidet sich aus seinen Lösungen in weissen silberglänzenden Schuppen mit wechselndem Krystallwassergehalt ab. Es löst sich bei 90° in 1300 Thln. Wasser und 40 Thln. Alkohol, nicht in Mineralsäuren und Essigsäure, in Aether, noch in flüchtigen oder fetten Oelen, dagegen reichlich in kochendem Wasser, etwas weniger in kochendem Alkohol. Durch Ammoniak oder Alkalien wird es nicht verändert, ingeleichen nicht durch Metallsalze oder alkalische Lösungen derselben. Bei 160° schmilzt es und zersetzt sich, wenn über 200° erhitzt.

Es widersteht der Wirkung des Emulsins und der Bierhefe, zerfällt hingegen beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure, oder wenn es den Bedingungen der Milchsäuregährung unterworfen wird, in Phillygenin und Glykose:



Chlor, Brom und Salpetersäure erzeugen aus Phillyrin Substitutionsproducte, nämlich Dichlorphillyrin $C_{27}H_{32}Cl_2O_{11}$, resp. Dibromphillyrin $C_{27}H_{32}Br_2O_{11}$, Nitrophillyrin $C_{27}H_{32}(NO_2)O_{11}$, Dinitrophillyrin $C_{27}H_{32}(NO_2)_2O_{11}$, Chlor-nitrophillyrin $C_{27}H_{32}Cl(NO_2)O_{11}$ und Bromnitrophillyrin $C_{27}H_{32}Br(NO_2)O_{11}$, welche beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure rasch in Glykose und das entsprechende Derivat des Phillygenins zerfallen⁴⁾. Wird sehr concentrirte Salpetersäure angewendet, so zersetzt es sich, namentlich beim Erwärmen, wobei sich unter Entwicklung rother Dämpfe und von Kohlensäure hauptsächlich Oxalsäure bildet.

Das Phillygenin $C_{21}H_{24}O_6$ wird beim Kochen des Phillyrins mit verdünnter Schwefelsäure als ein Harz erhalten, das aus Aether, worin es sich leicht löst, in perlmutterglänzenden Blättchen krystallisirt. Es löst sich auch in kaltem Alkohol, kaum dagegen in Wasser. Es schmilzt bei mässiger Temperatur ohne wesentliche Zersetzung, löst sich in Kali und Ammoniak und wird von concentrirter Salpetersäure heftig angegriffen, von concentrirter Schwefelsäure amaranthroth gefärbt. Chlor, Brom und Salpetersäure bilden damit Substitutionsproducte, welche auch aus den entsprechenden Producten des Phillyrins durch Kochen derselben mit verdünnter Schwefelsäure erhältlich sind⁴⁾.

O. H.

Philosophenöl, *Oleum philosophorum*, *Ol. latercrisium*, Ziegelsteinöl nannte man ein brenzliches Oel, welches dadurch erhalten wurde, dass man Ziegelsteinpulver mit fettem Oel tränkte und der trocknen Destillation unterwarf.

Philosophische Säure nannten die Alchemisten das Eisenchlorid-Chlorammonium.

Philosophische Wolle, *Lana philosophica* nannte man das durch Erhitzen von Zink erhaltene lockere Zinkoxyd.

Phillyrin syn. Phillyrin.

Phiole nennt man ein bauchiges Gefäss, einen Kolben.

Phlegma, eigentlich Schleim heisst das bei der Rectification geistiger oder saurer Flüssigkeit zurückbleibende Wasser.

Phlobaphene. Stähelin und Hofstetter¹⁾ glaubten in der gelben China-rinde und in den Rinden von *Pinus silvestris*, *Betula alba* und *Platanus acerifolia* einen diesen gemeinschaftlichen Farbstoff gefunden zu haben, der die Farbe dieser Rinden bedinge und den sie nach *phlois*, Rinde, und *phaps*, Farbe, Phlobaphen nannten. Diese färbende Materie ist indess in den verschiedensten Pflanzen und Pflanzentheilen nicht ganz gleich; es giebt daher mehrere Phlobaphene, deren Eigenthümlichkeit durch die Gerbsäuren bedingt ist, aus denen sie während der Vegetation der Pflanze oder später entstehen. Sie alle stehen in naher Beziehung zu den aus diesen Gerbsäuren durch Mineralsäuren darstellbaren „Rothen“ (Eichen-roth, Filixroth, Ratanhiaroth, Chinaroth etc.).

Zur Darstellung des Phlobaphens extrahirten Stähelin und Hofstetter die betreffende Rinde erst mit Aether, dann mit kochendem Alkohol, verdunsteten

Phlobaphene: ¹⁾ Stähelin u. Hofstetter, Ann. Chem. 51, S. 63. — ²⁾ Böttinger, Ebend. 202, S. 270. — ³⁾ Grabowski, Ebend. 145, S. 1. — ⁴⁾ Hlasiwetz, Ebend. 143, S. 305. — ⁵⁾ Etti, Wien. Acad. Ber. 2. Abthl. 81, S. 485. — ⁶⁾ Böttinger, Ber. 16, S. 2710.

letztere Lösung und nahmen aus dem Rückstande das Phlobaphen durch Ammoniak auf, aus welchem es durch verdünnte Säuren wieder gefällt werden konnte. Böttinger²⁾ trennte das mittelst Alkohol aus Eichenrinde dargestellte Gemenge von Eichenphlobaphen und Eichengerbsäure durch kochendes Wasser, während Grabowski³⁾ es durch Behandlung dieser Rinde mit Ammoniak und Fällen dieser Lösung mit einer Säure erhielt.

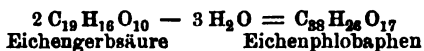
Die reinen Phlobaphene sind unlöslich in Wasser, Säuren und Aether, und nach dem Trocknen bei 100° auch in Alkohol, löslich dagegen in Alkalien und Ammoniak, und daraus durch Säuren in rothbraunen amorphen Flocken fällbar. Lufttrocken stellen sie nach dem Zerreiben braunrothe Pulver dar, welche, mit Kalihydrat geschmolzen, theils Protocatechusäure, theils diese Säure und Phloroglucin⁴⁾ geben.

Stähelin und Hofstetter stellen für die aus den oben genannten Rinden dargestellten Phlobaphene die Formel $C_{10}H_8O_4$ auf. Ausser diesen Körpern sind noch Hydrate derselben in einigen dieser Rinden enthalten, welche aus diesen nach der Extraction mit Alkohol mit verdünnter Kalilauge auszuziehen sind, und zwar aus der gelben Chinarinde und aus der Rinde von *Pinus silvestris* und *Betula alba* das Hydrat $2C_{10}H_8O_4 + H_2O$, aus der Rinde von *Platanus acerifolia* $C_{10}H_8O_4 + H_2O$.

Auch diese Hydrate sind rothbraune amorphe Körper; sie geben wie die Phlobaphene selbst in ammoniakalischer Lösung mit Chlorbarium, Chlorcalcium und essigsaurem Blei braune, amorphe, flockige Niederschläge.

Das aus der gelben Chinarinde dargestellte Phlobaphen ist wohl identisch mit dem aus anderen Chinارين dargestellten Chinarothe oder steht wenigstens dazu in sehr naher Beziehung. Hierher gehören nach Hlasiwetz das Chinarothe von Schwarz und Rembold, das Chinovarothe von Hlasiwetz, das Lignoin von Reichel. Auch der „lignoinartige Körper“, den Reichel erhielt, würde hierher zu zählen sein (s. Bd. II, S. 528).

Von allen diesen Körpern ist vorerst das Eichenphlobaphen näher untersucht worden. Dasselbe wurde von Grabowski nach $C_{26}H_{24}O_{14}$ zusammengesetzt gefunden, sein braunes flockiges Barium- und Calciumsalz nach $C_{26}H_{22}BaO_{14}$, resp. $C_{26}H_{22}CaO_{14}$. Beim Schmelzen mit Kalihydrat gab es Phloroglucin und Protocatechusäure, in einem Versuche auch kleine Mengen einer eisenbläuenden Säure. Nach Etti⁵⁾ entsteht es beim Erhitzen der Eichengerbsäure und ist ein Anhydrid derselben, $C_{34}H_{30}O_{17}$, während das ähnliche Eichenrothe, das beim Kochen der Eichengerbsäure mit verdünnter Schwefelsäure sich bildet, ein anderes Anhydrid dieser Säure ist. Böttinger, welcher anfänglich für beide Körper die gleichen Eigenschaften und die gleiche Zusammensetzung ($C_{14}H_{10}O_6$) fand, sie daher auch für identisch hielt und ihre Bildung aus Eichengerbsäure durch die Gleichung $C_6H_3O_6 + C_{14}H_{10}O_6 - xH_2O$ ausdrückte, wobei das andere Zersetzungsproduct Zucker sein sollte, sprach später⁶⁾ das Eichenphlobaphen ebenfalls als ein Anhydrid der Eichengerbsäure an:



Nach Böttinger ist die Auflösung des Eichenphlobaphens in Alkali rothbraun gefärbt und absorbiert Sauerstoff; Uebermangansäure verbrennt es in dieser Lösung im wesentlichen zu Kohlensäure und Wasser. In ähnlicher Weise wirkt auch concentrirte Salpetersäure und verdünnte Chromsäurelösung. Von Eisenchlorid wird es geschwärzt. Wird es mit Zinkstaub gekocht, so entwickelt sich ein an Hagebutten erinnernder Geruch. Beim Schmelzen mit Aetzkali giebt es viel Protocatechusäure neben etwas Essigsäure und Spuren eines Phenols. Es ist fähig 7 At. Wasserstoff gegen Acetyl und Benzoyl auszutauschen; die dabei sich bildenden Derivate sind ebenfalls braun, amorph, unlöslich in siedendem Wasser, in Aether und Alkohol; beim längeren Kochen mit Wasser oder Alkohol werden sie jedoch allmählig zersetzt, wobei sich Essigsäure resp. Benzoesäure bildet. Rascher findet diese Zersetzung durch Alkali statt. Beim Kochen mit rauchender Salzsäure bildet sich aus dem Phlobaphen unter Abspaltung von Kohlensäure und Wasser ein schwarzer Körper $C_{36}H_{22}O_{11}$. Brom in Chloroform gelöst erzeugt ein Tribrom- (Hexa-?) derivat $C_{38}H_{20}Br_6O_{17}$, das ein rothbraunes, in verdünnten Alkalien leicht lösliches, nur spärlich in absolutem Alkohol oder in Essigäther lösliches Pulver ist. Dasselbe giebt mit Essigsäureanhydrid die Acetylverbindung $C_{38}H_{12}Br_6(C_2H_3O)_7O_{17}$. Bei energischer Behandlung mit Brom entsteht indess Penta- (Deka-?) bromphlobaphen $C_{38}H_{16}Br_{10}O_{17}$, das sich von dem vorigen durch seine Löslichkeit in Alkohol leicht unterscheiden lässt.

Beim Erhitzen des Eichenphlobaphens mit alkoholischem Kali und Jodäthyl

auf 120° entstehen Aether desselben, welche sich leicht in Alkohol lösen und ebenso wenig wie das Phlobaphen selbst mit salzsaurem Hydroxylamin stickstoffhaltige Körper geben.

In verdünnter alkoholischer Lösung fällt es Leim und reducirt Fehling'sche Lösung. Wird es längere Zeit mit verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure gekocht, so geht es in ein anderes Anhydrid über, welches indess nach Etti⁶⁾ nicht identisch ist mit dem Eichenroth. O. H.

Phlogiston nannte Stahl einen in allen brennbaren Körpern und den Metallen anzunehmenden Bestandtheil, welcher denselben ihre Brennbarkeit und ihre Veränderlichkeit verlieh (s. unter Chemie Bd. II, S. 520). — Phlogisticiren hies so viel als einen Körper wieder mit dem Princip des Brennbaren versehen, ihn wieder in den Zustand der Brennbarkeit zurückzuführen, d. h. nach heutigen Begriffen ihn desoxydiren.

Phlogopit wurden früher rothe, gelbe bis braune Magnesiaglimmer genannt, welche entgegen dem für hexagonal gehaltenen Biotit als klinorhombische und optisch zweiaxig befunden wurden. Da aber in neuerer Zeit alle Magnesiaglimmer für klinorhombisch angesehen werden und in der Zusammensetzung zusammengehören¹⁾, so ist die Trennung nicht nöthig, weshalb G. Tschermak²⁾ sie unter dem Namen Meroken vereinigte. Kf.

Phloramin s. unter Phloroglucin (S. 309).

Phlorein s. unter Phloroglucin (S. 300 u. 301).

Phloretin, Phloretinsäure s. unter Phlorizin (S. 299).

Phloriselin s. unter Phlorizin (S. 299).

Phlorizin, Phloridzin $C_{21}H_{24}O_{10} + 2H_2O$ ¹⁾, ein nach *glaŋos*, Rinde und *ŋke*, Wurzel benanntes Glykosid, das 1835 von de Koninck und Stas²⁾ entdeckt wurde. Es findet sich in der Wurzel-³⁾, Stamm- und Zweigrinde (de Koninck) des Apfel-, Birn- und Pflaumenbaumes, in der Rinde des Vogelkirschbaumes³⁾, überhaupt in den Rinden der Pomaceen und Drupaceen vor. Nach der Meinung Lehmann's⁴⁾ tritt es in der Wurzel- und Stammrinde dieser Pflanzen nur dann in grösserer Menge auf, wenn in denselben Theilen und in den Blättern derselben kein Laurocerasin (s. Bd. IV, S. 34) enthalten ist, so dass gewissermaassen das eine das andere ersetzen würde.

Auch in den Apfelbaumblättern⁴⁾ ist es enthalten. Nach Rochleder⁶⁾ sollte jedoch das aus den Apfelbaumblättern erhaltene Glykosid mit dem aus der betreffenden Wurzelrinde erhaltichen nicht ganz übereinstimmen; er nannte deshalb ersteres Isophlorizin. Indess beruhen die behaupteten Differenzen nach Schiff⁷⁾ lediglich auf Zufälligkeiten.

Der Gehalt frischer Apfelbaumrinde an Phlorizin beträgt bis zu 5 Proc., der der Apfelbaumblätter bis zu 0,8 Proc.

Zur Darstellung des Phlorizins eignet sich am besten die frische Wurzelrinde des Apfelbaumes. Diese wird möglichst zerkleinert und zweimal mit so viel Wasser, dass sie eben davon bedeckt ist, ausgekocht. Die noch heisse Lösung wird von der Rinde getrennt und 24 bis 36 Stunden bei Seite gestellt, während dem sich das Phlorizin in Krystallen abscheidet. Man kann auch die Rinde mit

Phlogopit: ¹⁾ Rammelsberg, Mineralch. 2, S. 523; Berl. Acad. Ber. 1879, S. 838; Jahrb. Min. 1881, 1, S. 367. — ²⁾ Dessau Min. 507; Wien. Acad. Ber. 76, Abthl. 2, Juliheft.

Phlorizin: ¹⁾ Strecker, Ann. Chem. 74, S. 184. — ²⁾ De Koninck, Ebend. 15, S. 75, 258. — ³⁾ Boullier, J. chim. med. 17, p. 520. — ⁴⁾ Diehl, Jahrb. Pharm. 2, S. 140. — ⁵⁾ Lehmann, Ber. 18, Ref. S. 571. — ⁶⁾ Rochleder, J. pr. Chem. 98, S. 205. — ⁷⁾ Schiff, Ann. Chem. 229, S. 371. — ⁸⁾ Schiff, Ber. 14, S. 303. — ⁹⁾ Bouchardat, Compt. rend. 18, p. 299. — ¹⁰⁾ Hesse, Ann. Chem. 176, S. 118. — ¹¹⁾ Oudemans, Ebend. 166, S. 69. — ¹²⁾ Mulder, J. pr. Chem. 18, S. 356. — ¹³⁾ Buckingham, JB. 1873, S. 960. — ¹⁴⁾ Löwe, Zeitschr. anal. Chem. 1876, S. 28. — ¹⁵⁾ Schmidt u. Hesse, Ann. Chem. 119, S. 103. — ¹⁶⁾ Stas, Ebend. 30, S. 266. — ¹⁷⁾ Schiff, Ebend. 166, S. 1. — ¹⁸⁾ O. Schmidt, Ebend. 119, S. 92. — ¹⁹⁾ Hesse, Ebend. 176, S. 114. — ²⁰⁾ Hesse, Ebend. 192, S. 173. — ²¹⁾ Roser, Ebend. 74, S. 178. — ²²⁾ Stenhouse, Ebend. 134, S. 217. — ²³⁾ Benedikt, Ebend. 185, S. 118. — ²⁴⁾ Hasiwetz, Ebend. 96, S. 118. — ²⁵⁾ Schiff, Ebend. 172, S. 358. — ²⁶⁾ Triebner, Ebend. 227, S. 268. — ²⁷⁾ Hasiwetz, Chem. Centr. 1857, S. 721. — ²⁸⁾ Barth, Ann. Chem. 162, S. 98. — ²⁹⁾ v. Gilm, Ebend. 112, S. 180. — ³⁰⁾ Nachbaur, Chem. Centr. 1858, S. 593. — ³¹⁾ W. Körner u. Corbetta, Ber. 7, S. 1731.

schwachem Weingeist auf 50° bis 60° erwärmen, diese Lösung dann decantiren und den Weingeist abdestilliren, worauf aus der rückständigen Lösung alsbald das Phlorizin krystallisirt. Bei Anwendung von Apfelbaumblättern wird die wässrige Abkochung derselben erst mit Weingeist vermischt, so lange noch ein im Wesentlichen aus Gummi und äpfelsaurem Calcium bestehender Niederschlag sich bildet; die hiervon getrennte Lösung liefert nach Beseitigung des Weingeistes und nach genügender Concentration das Phlorizin in Krystallen (Diehl).

Das Phlorizin besitzt zwei Schmelzpunkte; der eine liegt bei etwa 109°, der andere bei etwa 160°. Das bei etwa 109° geschmolzene Phlorizin krystallisirt aus kochendem Wasser noch unverändert, während das auf etwa 160° erhitzte in solchem Wasser sich wesentlich schwieriger löst und sich auch beim Erkalten amorph abscheidet; erst beim freiwilligen Verdunsten oder nach anhaltendem Kochen dieser Lösung wird wieder krystallisiertes Phlorizin erhalten (Stas). Nach Schiff⁸⁾ besteht die Masse zu Beginn des zweiten Schmelzens aus Phloretin und Glykosan: $C_{31}H_{34}O_{10} = C_{15}H_{14}O_5 + C_6H_{10}O_5$.

Das Phlorizin dreht die Ebene des polarisirten Lichtes nach links und zwar ist nach Bouchardat⁹⁾ in alkoholischer Lösung ($\alpha_D = -39,46^\circ$ bis $-40,49^\circ$, nach Hesse¹⁰⁾ zwischen $p = 1$ und $p = 5$ ($\alpha_D = -(49,4^\circ + 2,41 p)$, nach Oudemans¹¹⁾ in alkoholischer ($p = 3,9$) und holzgeistiger ($p = 4,6$) Lösung je ($\alpha_D = -52^\circ$.

Das Phlorizin löst sich sehr leicht in Holz- und Weingeist, sowie in concentrirter Essigsäure, wenig in kaltem und kochendem Aether, nicht in Chloroform. Krystallisiertes Phlorizin löst sich in 1016 Thln. kaltem Wasser (Boullier) oder bei 22° in 833 Thln. Wasser (de Koninck), reichlich in Wasser von 50° und in jedem Verhältniss in kochendem Wasser.

Concentrirte Salpetersäure zersetzt sogleich das Phlorizin, wobei salpetrige Säure, Kohlensäure, Oxalsäure und ein dunkelrother Körper (s. Nitrophloretin) entsteht. Schon ein geringer Zusatz von verdünnter Salpetersäure zu dem mit Wasser angerührten Phlorizin bräunt dieses, wobei sich allmählig eine dunkelbraune Gallerte bildet. Concentrirte Salzsäure verwandelt es, ohne lösend zu wirken, in eine rothe Masse. Concentrirte Schwefelsäure färbt es gelb und zersetzt es bei 80° bis 70° unter Bildung einer rothen Lösung, welche nun Rufinschwefelsäure enthält¹²⁾. Molybdänsäurehaltige Schwefelsäure löst es dunkelblau¹³⁾.

Verdünnte Schwefelsäure, auch Phosphorsäure, Jodwasserstoffsäure, Salzsäure, Oxal- oder Weinsäure lösen es in der Kälte ohne Veränderung; beim Erwärmen tritt aber Spaltung des Glykosids ein. Namentlich leicht erfolgt diese Spaltung, wie Stas zuerst zeigte, beim Erwärmen des Phlorizins mit verdünnter Schwefelsäure: $C_{31}H_{34}O_{10} + H_2O = C_{15}H_{14}O_5 + C_6H_{12}O_6$.

Nach Löwe¹⁴⁾ erfolgt die Zersetzung des Glykosids in Phloretin und Zucker schon beim Erhitzen der wässrigen Phlorizinlösung für sich. Da Löwe für das Phlorizin die Formel $C_{33}H_{36}O_{13}$ und für Phloretin $C_{17}H_{14}O_6$ annimmt, so soll fragliche Zersetzung in dem Sinne: $C_{33}H_{36}O_{13} = C_{17}H_{14}O_6 + C_6H_{12}O_6$ stattfinden.

Von Emulsin wird das Phlorizin nicht zersetzt. Chlor bildet in der wässrigen Phlorizinlösung einen gelben Niederschlag. Phlorizin wird von chloresaurem Kalium und Salzsäure, ohne dass Chloranil entsteht, in ein gelbes Harz verwandelt; auch mit Chlorjod giebt es nur amorphe Producte¹⁵⁾. In Aether vertheiltes Phlorizin nimmt Brom leicht auf und lässt hauptsächlich Tetrabromphloretin entstehen.

Es nimmt 10 bis 12 Proc. Ammoniakgas auf, wobei es schmilzt und schliesslich zur farblosen Masse erstarrt, die an feuchter Luft rasch Phlorizein-Ammoniak bildet. Es löst sich leicht in Ammoniak und ist daraus anfänglich durch Säuren färbbar, jedoch nicht mehr nach 24 Stunden (Boullier). Dahingegen lässt sich Phlorizin aus alkalischer Lösung selbst nach acht Monaten noch durch Säuren abscheiden (Stas).

Phlorizin verbindet sich sowohl mit Baryt, wie mit Strontian und Kalk; die letztere Verbindung wird als eine in Wasser ziemlich lösliche Krystallmasse erhalten. Eine Auflösung von Phlorizinkalk in Wasser löst zwar nach Stas Kupferoxydhydrat, doch lässt dieselbe es unverändert, ebenso wenig sie Fehling'sche Lösung reducirt.

Mit Eisenchlorid färbt es sich dunkelbraunroth, ohne einen Niederschlag zu geben. Auch liefert die wässrige Phlorizinlösung mit Bleizuckerlösung keinen Niederschlag, dagegen mit Bleiessig. Der in letzterem Falle erhaltliche Niederschlag ist blassegelb und hält bei 140° im Vacuum oder im Luftstrome getrocknet noch Wasser zurück.

Monacetylphlorizin $C_{31}H_{23}(C_2H_3O)O_{10}$. Entwässertes Phlorizin verwandelt sich bei gewöhnlicher Temperatur mit Essigsäureanhydrid zunächst in

eine gelatinöse Masse, die im Verlaufe mehrerer Stunden in ein sandiges weisses Krystallpulver von Monacetylphlorizin übergeht. Dasselbe ist in Alkohol und Wasser ziemlich löslich; aus Wasser krystallisirt es mit $2\text{H}_2\text{O}$ in Nadeln. Seine alkoholische Lösung liefert beim Erhitzen mit Säuren Phlorizinsucker, Phloretin und Essigester.

Triacetylphlorizin $\text{C}_{31}\text{H}_{51}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O})_3\text{O}_{10} + \text{H}_2\text{O}$ bildet sich beim Erwärmen von entwässertem Phlorizin mit Essigsäureanhydrid auf etwa 70° . Es ist von kaum krystallinischer Beschaffenheit und in Aether weniger, in Wasser mehr löslich als das folgende Phlorizinderivat.

Pentacetylphlorizin $\text{C}_{31}\text{H}_{13}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O})_5\text{O}_{10} + \text{H}_2\text{O}$ bildet sich beim mehrstündigen Kochen von Phlorizin mit Essigsäureanhydrid am Rückflusskühler. Dasselbe ist eine porzellanartige, in Wasser fast unlösliche, in Alkohol und Aether jedoch etwas leichter lösliche Masse.

Tribenzoylphlorizin $\text{C}_{31}\text{H}_{31}(\text{C}_7\text{H}_5\text{O})_3\text{O}_{10}$ entsteht beim Erhitzen von Phlorizin mit Benzoylchlorid auf 80° . Die Masse wird mit Wasser ausgekocht, der Rückstand in Alkohol gelöst und daraus das Benzoylderivat durch Fällen mit Wasser als ein stärkemehlähnliches, in Weingeist und Aether lösliches Pulver erhalten.

Phlorizindianilid $\text{C}_{33}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_8$. Phlorizin giebt beim Erwärmen mit Anilin eine orangerothe Lösung, aus der in der Kälte durch sehr verdünnte Salzsäure das Anilid abcheidbar ist, welches in reinster Form ein gelbes Pulver darstellt. Kalilauge scheidet daraus beim Erwärmen Anilin ab; Essigsäureanhydrid verwandelt es bei gewöhnlicher Temperatur in Monacetylphlorizindianilid $\text{C}_{33}\text{H}_{23}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O})\text{N}_2\text{O}_8$ und beim Erwärmen in Triacetylphlorizindianilid $\text{C}_{33}\text{H}_{21}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O})_3\text{N}_2\text{O}_8$; beides sind braun- bis rothgefärbte Pulver, die sich mittelst Alkohol reinigen lassen.

Phlorizindianilid, einige Zeit bei etwa 140° geschmolzen, bräunt sich, entwickelt 1 Mol. H_2O und erstarrt dann beim Erkalten zu einer glasigen Masse. Wird letztere Substanz auf 170° bis 180° erhitzt, so entwickelt sich abermals 1 Mol. H_2O und bildet sich eine schwarzbraune amorphe und in Alkohol unlösliche Masse $\text{C}_{33}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_8$, welche Schiff für ein Caramel des Phlorizindianilids hält ¹⁷⁾.

Phlorizein

entsteht bei der Einwirkung von Ammoniak auf feuchtes Phlorizin unter dem Einflusse von Luft. Zur Darstellung desselben stellt man zweckmässig über eine Schale, welche Ammoniak enthält, eine solche mit feuchtem Phlorizin und stülpt darüber eine Glasglocke. Das Phlorizin verwandelt sich im Verlaufe weniger Tage in einen fast schwarzen Syrup, der in Wasser gelöst und in viel Weingeist eingetragen einen blauen Niederschlag von Phlorizein-Ammoniak giebt, aus dem Säuren das Phlorizein abscheiden ¹⁸⁾.

Das Phlorizein schmeckt schwach bitter; es ist amorph und gleicht in Masse gesehen einem rothen Harze. Es löst sich kaum in Holzgeist, Alkohol und Aether, etwas leichter in heissem Wasser und zersetzt sich in höherer Temperatur, ohne vorher zu schmelzen. Von Chlor wird es rasch zersetzt und von Alkalien unter dem Einflusse von Luft alsbald in eine braune Masse verwandelt.

Seine Formel ist noch nicht sicher festgestellt. Stas legte ihm die Formel $\text{C}_{21}\text{H}_{25}\text{N}_2\text{O}_{21}$ bei, Strecker dagegen $\text{C}_{21}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{O}_{18}$. Letztere Formel ist jetzt dafür gebräuchlich. Da indess das Verhalten des Phlorizeins, wie schon von Hlasiwetz hervorgehoben wurde, darauf hindeutet, dass diese Substanz die Elemente des Phlorizinsuckers nicht mehr enthält, so wird Referent dafür $\text{C}_{15}\text{H}_{21}\text{NO}_{10}$ gebrauchen, welche im Ganzen recht gut zu den von Stas ermittelten Werthen passt. Während der Vorgang der Bildung dieser Substanz nach Strecker nach $\text{C}_{21}\text{H}_{30}\text{O}_{10} + 2\text{NH}_3 + 3\text{O} = \text{C}_{21}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{O}_{18}$ stattfinden müsste, würde derselbe bei Annahme der Formel $\text{C}_{15}\text{H}_{21}\text{NO}_{10}$ nach $\text{C}_{21}\text{H}_{24}\text{O}_{10} + \text{NH}_3 + 3\text{H}_2\text{O} + 3\text{O} = \text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{O}_8 + \text{C}_{15}\text{H}_{21}\text{NO}_{10}$ erfolgen.

Phlorizein ist eine schwache Säure, welche jedoch mit Basen ziemlich gut definirbare Salze bildet; ein solches Salz ist auch das

Phlorizein-Ammoniak $\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{NO}_{10} \cdot \text{NH}_4 + \text{H}_2\text{O}$. Dasselbe wird in der oben angegebenen Weise als ein blauer Niederschlag erhalten, der sich in Wasser mit prächtig blauer Farbe löst und in Masse kupferigen Reflex zeigt. Es verändert sich nicht an trockner Luft, entwickelt jedoch beim Erwärmen Ammoniak und Wasser.

Wird seine wässrige Lösung gekocht, so scheidet sich daraus unter Entwicklung von Ammoniak Phlorizein als ein braunrother Niederschlag ab, das aus dieser Lösung auch auf Zusatz von verdünnten Säuren erhältlich ist. Es löst

jedem Verhältnisse in heisser concentrirter Essigsäure. In kaltem Wasser ist es nahezu unlöslich, in heissem Wasser sehr wenig löslich. Seine alkoholische Lösung wirkt weder auf die Ebene des polarisirten Lichtes, noch giebt sie mit Eisenchlorid irgend welche Färbung.

Chromsäure oxydirt Phloretin alsbald zu Ameisen- und Kohlensäure; verdünnte Salpetersäure giebt Stickoxydgas, Oxalsäure und Nitrophloretin (Stas' Phloretinsäure); Brom, wenn nahezu in berechneter Menge angewendet, giebt Tetrabromphloretin, oder wenn überschüssig, eine knetbare Masse, aus welcher heisses Wasser Mono- und Tribromphloroglucin extrahirt.

Phloretin lässt Fehling'sche Lösung unverändert; es löst sich mit Ausnahme von Salpetersäure ohne Zersetzung in concentrirten Mineralsäuren. Von verdünnter Schwefelsäure²³⁾ wird es indess beim Erhitzen auf 120° glatt in Phloretinsäure und Phloroglucin gespalten: $C_{15}H_{14}O_5 + H_2O = C_9H_{10}O_3 + C_6H_6O_3$.

Diacetylphloretin $C_{15}H_{12}(C_2H_3O)_2O_5 + H_2O$ entsteht beim Kochen von Phloretin mit Essigsäureanhydrid oder Chloracetyl. Es ist amorph und in Weingeist leicht, in Aether wenig und in Wasser kaum löslich.

Tetrabromphloretin $C_{15}H_{10}Br_4O_5$ bildet sich, wenn zu fein zerriebenem und in Aether vertheiltem Phloretin Brom gebracht wird. Wegen der Unlöslichkeit des Bromderivates in Aether ist jedoch die Einwirkung des Broms unvollständig; es ist deshalb das Product aus Alkohol umzukrystallisiren und von Neuem mit Brom zu behandeln. Tetrabromphloretin entsteht auch bei der Einwirkung von überschüssigem Brom auf Phlorizin, jedoch hier mit einfach- und dreifachbromtem Phloroglucin gemengt, von welchem es durch Umkrystallisiren aus starkem Alkohol getrennt werden kann.

Tetrabromphloretin krystallisirt in kleinen blassgelben, zwischen 205° und 210° schmelzenden Nadeln, färbt sich beim Schmelzen roth und zersetzt sich endlich unter Schäumen. In kochendem Wasser ist es unlöslich, in kochendem Alkohol wenig löslich, in Aether, Natronlauge und Ammoniak leicht löslich. Seine ammoniakalische Lösung wird nach einiger Zeit braun. Kalkwasser färbt es beim Kochen violett unter Bildung einer amorphen Substanz¹⁵⁾.

Nitrophloretin, Phloretinsäure von Stas $C_{15}H_{13}(NO_2)O_5$ entsteht bei der Einwirkung von concentrirter Salpetersäure auf Phloretin und anscheinend auch aus Phlorizin. Es ist ein sammetartig glänzendes, bräunliches, unkrystallisirbares Pulver, das sich bei 150° unter Entwicklung von Stickoxydgas zersetzt und das bei fortgesetztem Kochen mit Salpetersäure Oxalsäure liefert. Es löst sich leicht in Alkalien, Weingeist und Holzgeist, nicht in Wasser und in verdünnten Säuren¹⁶⁾.

Das Phloretin reagirt zwar vollkommen neutral, verbindet sich aber gleichwohl mit Basen. Wird es im Ammoniakgas erwärmt, so schmilzt es zunächst und nimmt dabei 13,5 bis 14,18 Proc. seines Gewichtes an Ammoniak auf. In Ammoniakliquor löst es sich augenblicklich auf; nach kurzer Zeit scheiden sich aus dieser Lösung kleine, gelbe, glänzende Körner ab, welche Ammoniak enthalten, das selbe indess sehr rasch verlieren.

Die ammoniakalische Phloretinlösung giebt mit Silbersalpetern einen weissen amorphen, am Lichte sich leicht zersetzenden Niederschlag $C_{15}H_{13}O_5Ag$ (?), mit Bleisig einen weissen amorphen Niederschlag, der nach $C_{15}H_{10}O_5Pb_2$ zusammengesetzt zu sein scheint.

Beim Erhitzen des Phloretins mit Anilin auf 170° bildet sich Phloretinanilid $C_{21}H_{19}NO_4$, das aus der Auflösung durch sehr verdünnte Salzsäure als ein rothgelbes Pulver abgeschieden werden kann und vollkommen rein prachtvoll scharlachroth gefärbt erscheint. Dasselbe löst sich kaum in Aether, jedoch ziemlich leicht in Wasser¹⁷⁾.

In wässerigen Alkalien löst sich das Phloretin bei Luftabschluss ohne Veränderung auf, bei Luftzutritt bildet sich jedoch ein orangefarbener Körper. Wird es mit concentrirter Kalilauge erhitzt, so spaltet es sich in Phloretinsäure und Phloroglucin: $C_{15}H_{14}O_5 + H_2O = C_9H_{10}O_3 + C_6H_6O_3$ ²⁴⁾ 25).

Phloretinsäure.

Isophloretinsäure, Paraoxyhydratropasäure $C_9H_{10}O_3 = C_6H_4(OH)$. $CH < \begin{matrix} CH_3 \\ CO_2H \end{matrix}$ wird ausser in vorstehender Weise aus Phloretin auch durch Einwirkung von salpetrigsaurem Kalium auf p-Amidohydratropasäure gewonnen. Zu ihrer Darstellung aus Phloretin löst man dasselbe in etwa dem 16fachen Gewichte Kalilauge von 1,25 specif. Gewicht und dampft die Lösung kochend ein bis sie breiartig geworden ist. Die Masse wird nun in Wasser gelöst, mit Kohlensäure gesättigt, wieder verdunstet und der Rückstand mit Alkohol ausgekocht. Die voll-

kommen klare Lösung wird von dem inzwischen abgeschiedenen Phloroglucin-kalium abgessogen, eventuell abfiltrirt und mit Aether vermischt, wodurch phloretinsäures Kalium sich als schwere ölige Schicht absondert, welches nach Beseitigung des Aetheralkohols mit Salzsäure zersetzt, Phloretinsäure giebt, die durch Umkrystallisiren aus kochendem Wasser unter Beigabe von Thierkohle gereinigt werden kann²⁴⁾.

Schiff²⁵⁾ lässt 20 g Phloretin mit 150 ccm Kalilauge von 1,2 spec. Gew. etwa 3 Stunden am Rückflusskühler kochen, dann die Lösung genau mit Schwefelsäure sättigen, nun mit einem kleinen Ueberschuss von Natriumdicarbonat vermischen und mit Aether ausschütteln, wodurch das Phloroglucin entfernt wird. Dann wird die Lösung mit Schwefelsäure angesäuert und die dadurch frei gemachte Phloretinsäure durch Aether ausgeschüttelt.

Trinius²⁶⁾ schüttelt die aus der p-Amidohydratropasäure mittelst Kaliumnitrit dargestellte Säure mit Aether aus, verdunstet diesen und reinigt die Säure in derselben Weise, wie oben angegeben.

Aus Wasser krystallisirt die Phloretinsäure in zolllangen, spröden, monoklinödrischen Säulen, welche nach Grailich²⁷⁾ das Axenverhältniss $a:b:c = 0,4047:1:0,3577$, sowie $\eta = 105^{\circ}47'$ zeigen, oder in kleinen Nadeln, die bei 128° bis 130° schmelzen, luftbeständig sind und säuerlich, zusammenziehend schmecken. Phloretinsäure reagirt stark sauer; sie löst sich leicht in Weingeist und Aether, nicht in Schwefelkohlenstoff. In vollkommen reiner Form färbt sie sich nicht mit Eisenchlorid; dagegen hält es sehr schwer, aus Phloretin absolut reine Säure darzustellen, weshalb solche Säure sich mit Eisenoxydsalzen meist mehr oder weniger intensiv grün färbt. Diese Differenz war auch hauptsächlich die Ursache davon, dass Rochleder seine aus dem sogenannten Isophlorizin dargestellte Phloretinsäure als Isophloretinsäure bezeichnete resp. rückwirkend jenes Phlorizin als Isophlorizin ansprach.

Phloretinsäure nimmt bei der Behandlung mit Chlor dasselbe unter Bildung von Salzsäure auf; das dabei entstehende Product löst sich nicht in Wasser, aber leicht in Alkohol und Aether und bleibt bei dem Verdunsten dieser Lösungen als klebriger Rückstand zurück, welcher mit Natron ein zerfließliches krystallisirbares Salz giebt. Mit Brom entsteht Dibromphloretinsäure, mit concentrirter Salpetersäure, wenn gut gekühlt wird, Dinitrophloretinsäure, andernfalls Oxalsäure, mit wasserfreier Schwefelsäure Phloretinschwefelsäure (Sulphophloretinsäure).

Mit Chloracetyl, Chlorbutyryl oder Chlorbenzoyl liefert sie unter Entwicklung von Salzsäure besondere Säuren.

Bei der Behandlung mit Kaliumchlorat und Salzsäure entsteht kein Chloranil; beim Erwärmen entwickeln sich reichlich Gase und scheiden sich dann aus der Lösung gelbe Flocken ab. Wird Phloretinsäure mit Phosphorpentachlorid zusammengerieben, so erwärmt sich die Masse und es entwickelt sich Salzsäure; bei 110° destillirt Phosphoroxychlorid ab und bleibt eine an feuchter Luft rauchende Flüssigkeit, welche mit Wasser in Phloretinsäure, Salzsäure und Phosphorsäure zerfällt.

Ihr Barytsalz giebt beim Erhitzen mit Aetzkalk und Glaspulver Phlorol $C_8H_{10}O$, welches auch beim Erhitzen des Calciumsalzes für sich oder mit Calciumformiat erhältlich ist. Beim Schmelzen mit Kaliumhydroxyd zerfällt die Säure dagegen in Paraoxybenzoësäure und Essigsäure²⁸⁾.

Die Phloretinsäure ist zweierthig, jedoch einbasisch; sie giebt neutrale und basische Salze, von denen erstere neutral, letztere basisch reagiren. Sämmtliche Salze, soweit jetzt bekannt, sind gut krystallisirbar; sie entwickeln beim Erhitzen deutlich einen an Phenol erinnernden Geruch.

Das neutrale Bariumsalz $(C_9H_7O_3)_2Ba$, durch Neutralisiren der Säure mit Bariumcarbonat zu erhalten, scheidet sich in flachen durchsichtigen Säulen oder kleinen, rosettenartig gruppirten Krystallen ab. Es ist in Wasser leicht, in Alkohol schwer löslich (Trinius).

Das basische Barytsalz wird aus der kochenden Lösung des vorigen Salzes durch Barytwasser als ein voluminöser Niederschlag erhalten, der, in kochendem Wasser gelöst, warzenförmige Krystallaggregate $C_9H_7O_3 \cdot Ba + 2H_2O$ giebt.

Bleisalz, basisches $C_9H_7O_3 \cdot Pb + \frac{1}{2}H_2O$ (bei 120°). Die mit Bleicarbonat gesättigte wässrige Phloretinsäurelösung wird in der Wärme mit Bleiessig vermischt, wobei das fragliche Salz als ein weisser, schwerer voluminöser Niederschlag resultirt. Bei der Fällung der kalten Lösung wird hingegen ein überbasisches Salz, wahrscheinlich $C_9H_7O_3 \cdot Pb + \frac{1}{2}PbH_2O_2$ erhalten.

Calciumsalz, basisches, krystallisirt in weissen Blättchen, welche durch Kohlensäure leicht zersetzt werden.

Kaliumsalz, neutrales $C_9H_8O_8K$ (bei 100°) krystallisirt in strahligen Säulen, welche an der Luft rasch verwittern.

Kupfersalz, basisches $C_9H_8O_8Cu + \frac{1}{2} H_2O$, schöne, glänzende, blaugrüne Blättchen. Das neutrale Salz $(C_9H_8O_8)_2Cu + 2 H_2O$ bildet smaragdgrüne Prismen, die sich schwer in Wasser und Weingeist, leicht in Aether lösen.

Magnesiumsalz, neutrales, durch Sättigen von Phloretinsäurelösung mit kohlensaurer Magnesia zu erhalten, scheidet sich in wawellitartigen Krystallkrusten ab.

Natriumsalz, neutrales $C_9H_8O_8Na$ (bei 100°) krystallisirt in strahligen, an der Luft rasch verwitternden Säulen.

Silbersalz, neutrales $C_9H_8O_8Ag$ bildet blendendweisse, in Ammoniak und Essigsäure leicht lösliche Nadeln.

Zinksalz, neutrales $(C_9H_8O_8)_2Zn$ scheidet sich aus kochendheisser wässriger Lösung in atlasglänzenden Prismen und Blättchen ab.

Phloretinsaurer Harnstoff $2 C_9H_{10}O_8, CH_4N_2O$ wird aus einer Auflösung von 3 Thln. Harnstoff und 1 Thl. Phloretinsäure in Wasser in breiten glänzenden Blättern oder federförmig zerschlitzten Krystallen erhalten.

Phloretinsäureäthylester $C_9H_8O_8.C_2H_5$ entsteht bei der Einwirkung von Jodäthyl auf neutrales phloretinsaures Kalium oder Silber in alkoholischer Lösung und ist ein farbloses, über 265° siedendes Oel von schwachem Geruch und kratzendem Geschmack; dasselbe löst sich leicht in Alkohol und Aether, nicht in Wasser. Sein Lichtbrechungsvermögen wurde von Graulich²⁷⁾ näher bestimmt.

Phloretinsäureamylester $C_9H_8O_8.C_5H_{11}$, in analoger Weise wie vorige Verbindung zu erhalten, ist eine dickflüssige über 290° siedende Flüssigkeit, welche scharf und kratzend schmeckt und auf Papier Fettflecke macht.

Phloretylamid, Phloretylaminsäure $C_9H_8O_8.NH_2$ entsteht, wenn der Phloretinsäureäthylester längere Zeit mit alkoholischem Ammoniak stehen gelassen wird; nach dem Beseitigen des Alkohols und Ammoniaks krystallisirt das Phloretylamid, welches durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser, worin es sich ziemlich gut löst, in feinen glänzenden Nadeln erhalten wird, die sich in Aether und Alkohol lösen und zwischen 110° und 115° schmelzen. Vorsichtig erhitzt, sublimirt es anfänglich, später erfolgt jedoch Zersetzung, wobei sich Ammoniak entwickelt. Seine wässrige, neutral reagirende Lösung färbt sich mit Eisenchlorid blau. Es lässt kohlensaurer Alkalien unverändert; scheint aber mit den kaustischen Alkalien Verbindungen einzugehen.

Triphloretid $C_{27}H_{24}O_7 = 3 C_9H_{10}O_8 - 2 H_2O$ bildet sich bei der Behandlung von getrockneter Phloretinsäure mit Phosphoroxychlorid bei 60° . Nachdem alsdann das überschüssige Oxychlorid durch absoluten Aether gewaschen ist, wird das Anhydrid in kochendem Eisessig aufgenommen, welcher beim Erkalten das Anhydrid in feinen weissen Blättchen abscheidet. Beim Erwärmen mit Kalilauge wird es in Phloretinsäure zurückverwandelt²⁸⁾.

Dibromphloretinsäure $C_9H_6Br_2O_8$. Fein zerriebene Phloretinsäure wird so lange mit Brom behandelt, als noch Absorption desselben erfolgt. Aus Alkohol krystallisirt die gebromte Säure in Prismen, welche sehr leicht schmelzen und unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether sind. Das neutrale Ammoniumsalz dieser Säure krystallisirt in kurzen farblosen Nadeln, das neutrale Bariumsalz $(C_9H_6Br_2O_8)_2Ba$ (bei 120°) in Prismen.

α -Dinitrophloretinsäure $C_9H_6(NO_2)_2O_8$ ²⁷⁾. Concentrirte Salpetersäure löst beim Erwärmen Phloretinsäure unter Schäumen und Entwicklung rother Dämpfe zur rothen Flüssigkeit, die beim Erkalten körnige Krystalle von Dinitrophloretinsäure abscheidet, welche, nachdem sie aus Alkohol umkrystallisirt wurde, aus heissem Wasser in glänzenden citrongelben Prismen anschießt. In Alkalien löst sie sich mit gelbrother Farbe. Die neutralen Salze dieser Säure können durch Sättigen der wässrigen Lösung derselben mit den betreffenden Carbonaten erhalten werden.

Das neutrale Bariumsalz $C_9H_6(NO_2)_2O_8.Ba$ (bei 120°) krystallisirt in orangegelben, in Wasser schwer löslichen Nadeln; ebenso das neutrale Calciumsalz.

Das neutrale Kaliumsalz $C_9H_6(NO_2)_2O_8.K_2$ (bei 120°) bildet dunkel orangerothe Prismen, welche sich in verdünntem Alkohol gut lösen, nicht in Wasser.

Das neutrale Blei- und Silbersalz sind rothe, krystallinisch werdende Niederschläge, das entsprechende Kupfer- und Zinksalz schön gelbe amorphe Niederschläge.

α -(?)Dinitrophloretinsäureäthylester, $C_9H_7(NO_2)_2O_8.C_2H_5$, aus dem Phloretinsäureäthylester durch Salpetersäure zu erhalten, ist ein goldgelbes, nach einiger Zeit krystallinisch erstarrendes Oel. Aus Alkohol scheidet sich dieser

Ester in lichtgelben, schwach bitter schmeckenden, in Alkohol und Aether leicht, in kaltem Wasser aber wenig löslichen Krystallen ab.

Der α -(?) Dinitrophloretinsäureamylester, in entsprechender Weise wie der Aethylester erhalten, gleicht diesem in seinen Eigenschaften.

β -Dinitrophloretinsäure $C_9H_5(NO_2)_2O_3$ ²⁷⁾. Wird zur erwärmten wässrigen Phloretinsäurelösung tropfenweise Salpetersäure gebracht, so findet ein Aufbrausen statt und es entwickelt sich Stickoxydgas. Gleichzeitig färbt sich die Lösung gelb und scheiden sich braune harzige Tropfen ab, die allmählig wieder verschwinden, worauf dann die Flüssigkeit sich mit gelben Krystallen von β -Dinitrophloretinsäure erfüllt. Diese Krystalle zeigen die gleiche Löslichkeit wie die der vorigen Verbindung; sie sind dunkel goldgelbe Blättchen von starkem Glanze und grosser Schönheit.

Die Salze dieser Säure lassen von denen der α -Säure in Betreff ihrer Löslichkeit keinen Unterschied erkennen. Das Ammoniumsalz $C_9H_5(NO_2)_2O_3 \cdot 2NH_4$ krystallisirt in gelben, in Wasser sehr leicht löslichen Nadeln; es fällt schwefelsaures Kupferoxyd gelb, salpetersaures Silber und essigsaures Blei roth, Quecksilberchlorid röthlich und essigsaures Zink orangefarben. Das Bariumsalz $C_9H_5(NO_2)_2O_3 \cdot Ba$ schießt aus Wasser in warzenförmig vereinigten orangegelben Krystallen an.

Acetylphloretinsäure $C_9H_5(C_2H_5O)O_3$ entsteht beim Erwärmen von Phloretinsäure mit Chloracetyl. Die aus verdünntem Alkohol umkrystallisirte Säure bildet lange, verflzte, glasglänzende Prismen von saurer Reaction, schmilzt unter 100° , dabei zum Theil sublimirend, löst sich in Aether, wird von Eisenchlorid nicht gefärbt und vermag kohlensaure Salze zu zersetzen. Wird sie in warmer Salpetersäure gelöst, so verwandelt sie sich in Nitroacetylphloretinsäure $C_9H_5(NO_2)(C_2H_5O)O_3$, welche aus Alkohol in prächtigen goldglänzenden Blättern krystallisirt²⁸⁾.

Sulphophloretinsäure $C_9H_5O_3 \cdot SO_3H$. Getrocknete Phloretinsäure wird den Dämpfen der wasserfreien Schwefelsäure ausgesetzt, wobei sie allmählig zerfliesst und einen gelben Syrup bildet. Die Säure wird nach der Behandlung mit kaltem Wasser an Baryt gebunden und aus dem Barytsalz die gepaarte Säure durch die berechnete Menge Schwefelsäure wieder abgeschieden. Sie stellt, im Wasserbade concentrirt, einen sehr sauren Syrup dar, welcher sich in Wasser und Alkohol leicht löst, und keine Neigung zum Krystallisiren hat; sie ist zweibasisch.

Das Bariumsalz $C_9H_5O_3 \cdot SO_3 \cdot Ba + 3H_2O$ schießt aus Wasser in rhomboëdrischen Krystallen an, die unlöslich in Alkohol und Wasser sind.

Das Calciumsalz $C_9H_5O_3 \cdot SO_3 \cdot Ca + 4H_2O$, durch Sättigen der Säure mit kohlensaurem Kalk und Verdampfen der Lösung zu erhalten, ist eine krystallinische Masse.

Das Natriumsalz $C_9H_5O_3 \cdot SO_3 \cdot Na_2$ (bei 200°) bildet schwach gelbliche Krystallkrusten; es ist leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol und Aether.

Das Magnesiumsalz $C_9H_5O_3 \cdot SO_3 \cdot Mg + 5H_2O$ ist eine gummiartige Masse, welche nach und nach hart und zerreiblich wird³⁰⁾.

Methylphloretinsäure $C_9H_5(CH_3)O_3$. Gepulverte Phloretinsäure (1 Mol.) und Kaliumhydroxyd ($2\frac{1}{2}$ Mol.) werden jedes für sich in möglichst wenig wasserfreiem Holzgeist gelöst und dann diese Lösungen zusammengemischt. Diese Mischung wird nun unter fortwährendem Umrühren zur Trockne gebracht, hierauf gepulvert und endlich, mit Jodmethyl (mindestens 3 Mol.) in Holzgeist gelöst, unter leichtem Druck am Rückflusskühler gekocht. Dabei bildet sich der Methylester der Methylphloretinsäure, der nach Beseitigung des Jodmethyls und des Holzgeistes in Aether aufgenommen beim Verdunsten dieser Lösung als ein bräunliches dickflüssiges, nach und nach erstarrendes Oel zurückbleibt. Durch Destillation mit Wasserdampf wird der Ester leicht rein und farblos erhalten; derselbe bildet grosse, glänzende Tafeln, riecht angenehm aromatisch, siedet bei 278° und lässt sich in reinsten Form aus Alkohol oder Aether leicht umkrystallisiren. Durch Kalilauge wird derselbe ziemlich rasch verseift, wobei Methylphloretinsäure entsteht, welche sich auf Zusatz von überschüssiger Salzsäure abscheidet.

Die Methylphloretinsäure bildet grosse, farblose, spiessige Krystalle, die sich bei 25° in 900 Thln. Wasser, leichter in kochendem Wasser lösen, besonders aber in Alkohol und Aether. Diese Säure ist einbasisch und bildet sehr schön krystallisirende Salze. Das Bariumsalz krystallisirt in grossen, ziemlich dünnen Blättchen und enthält 2 Mol. H_2O , das Kaliumsalz dagegen in kugelförmig gruppirten Nadeln, die einmal ausgeschieden sich nur sehr langsam wieder in Wasser lösen.

Bei der Oxydation der Methylphloretinsäure mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure entsteht Anissäure oder Anisaldehyd, je nach dem Verhältniss der Oxydationsmischung und der Concentration der Lösung³¹⁾.

Aethylphloretinsäure $C_9H_9(C_2H_5)_2O_3$ wird in entsprechender Weise wie die vorige Verbindung erhalten. Bei Anwendung von Bromäthyl anstatt Jodäthyl geht die Phloretinsäure fast vollständig in äthylphloretinsäures Kalium über.

Die reine Säure krystallisiert aus Wasser in blendend weissen Schuppen, die unter 100° zu sublimiren beginnen und bei $106,5^{\circ}$ schmelzen. Sie giebt in wässriger Lösung mit Eisenchlorid keine Färbung und ist, was ihre Salze betrifft, der Methylphloretinsäure ausserordentlich ähnlich. Bei der Oxydation mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure bildet sie jedoch Aethyloxydracylsäure³¹⁾. O. H.

Phlorobromin s. unter Phloroglucin (S. 308).

Phlorochinon s. unter Phloroglucin (S. 312).

Phloroglucide bezeichnet Hlasiwetz*) organische Verbindungen, welche bei der Behandlung mit ätzenden Alkalien oder mit Mineralsäuren als Zuckerart aus Phloroglucin geben, Phloroglykoside dagegen, die zwei Zuckerarten: Glykose (oder Phlorose, welche, als Hlasiwetz diese Begriffe aufstellte noch für Glykose gehalten wurde) und Phloroglucin liefern, so zwar, dass die Glykose (oder Phlorose) durch verdünnte Mineralsäuren abtrennbar ist, wobei dann ein Phloroglucid entsteht, das seinerseits in der oben angegebenen Weise Phloroglucin abscheidet. Phloroglucide sind nach dieser Bezeichnungsweise z. B. Phloretin und Quercetin, Phloroglykoside dagegen Phlorizin und Quercitrin (s. auch d. Artikel Phlorizin). O. H.

Phloroglucin $C_6H_6O_3 + 2H_2O$, ein Phenol, das Hlasiwetz¹⁾ 1855 erstmals durch Erhitzen von Phloretin mit concentrirter Kalilauge erhielt. Es kommt im Pflanzenreiche häufig vor, und zwar theils für sich²⁾, theils in Verbindung mit anderen Stoffen. Auch synthetisch lässt es sich darstellen, namentlich leicht durch Schmelzen von Resorcindisulfosäure³⁾ mit Natriumhydroxyd.

Ausser den genannten Körpern liefern es folgende beim Schmelzen mit Natrium- oder Kaliumhydroxyd: Resorcin⁴⁾, Orcin⁵⁾, Phenol⁶⁾, Benzoltrisulfosäure⁶⁾, Maclurin⁷⁾, Morin⁸⁾, Paradatiscein⁸⁾, Gentianin⁹⁾, Hesperetin¹⁰⁾, Naringenin¹⁰⁾, Quercetin¹¹⁾, Rhamnetin¹²⁾, Fisetin¹⁴⁾, Chrysin¹³⁾, Apiin¹⁴⁾, Catechin¹⁵⁾, Catechu¹⁶⁾

*) Hlasiwetz, Ann. Chem. 143, S. 294.

Phloroglucin: ¹⁾ Hlasiwetz, Ann. Chem. 96, S. 118. — ²⁾ Lindt, Zeitschr. f. wissenschaftl. Mikroskopie 2, S. 495. — ³⁾ H. Fischer, JB. 1881, S. 873. — ⁴⁾ v. Barth u. Schreder, JB. 1879, S. 527. — ⁵⁾ v. Barth u. Schreder, Ebend. 1882, S. 697. — ⁶⁾ v. Barth u. Schreder, Ebend. 1879, S. 508, 527. — ⁷⁾ Hlasiwetz u. Pfaunder, Ann. Chem. 127, S. 357; Benedikt, Ebend. 185, S. 118. — ⁸⁾ Hlasiwetz, Ebend. 143, S. 297. — ⁹⁾ Hlasiwetz u. Habermann, Ebend. 175, S. 65. — ¹⁰⁾ E. Hoffmann, Ber. 9, S. 685; Tiemann u. Will, Ebend. 14, S. 953. — ¹¹⁾ Hlasiwetz, Chem. Centr. 1860, S. 132. — ¹²⁾ Smorawski, Ber. 13, S. 1596. — ¹³⁾ Piccard, Ebend. 7, S. 888; 10, S. 176. — ¹⁴⁾ v. Gerichten, Ebend. 9, S. 1125. — ¹⁵⁾ Etli, Ann. Chem. 186, S. 327. — ¹⁶⁾ Hlasiwetz, Ebend. 134, S. 118, 122. — ¹⁷⁾ Hlasiwetz u. v. Barth, Ebend. 138, S. 68. — ¹⁸⁾ Grabowski, Ebend. 143, S. 279. — ¹⁹⁾ Etli, Ebend. 180, S. 228. — ²⁰⁾ Malin, Ebend. 143, S. 276. — ²¹⁾ Arato, Pharm. J. Trans. [3] 9, p. 731. — ²²⁾ Grabowski, Ann. Chem. 143, S. 247. — ²³⁾ Rembold, Ebend. 145, S. 5. — ²⁴⁾ Dreykorn u. Reichardt, Arch. Pharm. [2] 142, S. 215. — ²⁵⁾ Baeyer, Ber. 18, S. 3458. — ²⁶⁾ Gautier, Bull. soc. chim. [2] 33, p. 582. — ²⁷⁾ Herzig, Monatsh. Chem. 6, S. 884. — ²⁸⁾ Baeyer, Ber. 19, S. 159. — ²⁹⁾ Tiemann u. Will, Ebend. 14, S. 953. — ³⁰⁾ Wiesner, Dingl. pol. J. 227, S. 397; Link, JB. 1880, S. 658. — ³¹⁾ Ihl, Chem. Centr. 1885, S. 761. — ³²⁾ Webster, Ber. 18, Ref. S. 438. — ³³⁾ Hlasiwetz, JB. 1867, S. 161. — ³⁴⁾ Weselsky, Ber. 8, S. 967. — ³⁵⁾ Stebbins, Ber. 13, S. 574. — ³⁶⁾ Bender, Ebend. 13, S. 699. — ³⁷⁾ Weyl u. Goth, Ebend. 14, S. 2673. — ³⁸⁾ Hazura u. Benedikt, Monatsh. Chem. 6, S. 702. — ³⁹⁾ Schmidt u. Hesse, Ann. Chem. 119, S. 106. — ⁴⁰⁾ Hlasiwetz, Chem. Centr. 1856, S. 38. — ⁴¹⁾ Benedikt, Ann. Chem. 189, S. 165. — ⁴²⁾ Benedikt, Ebend. 184, S. 255. — ⁴³⁾ Hlasiwetz, Chem. Centr. 1861, S. 609; Ann. Chem. 119, S. 199. — ⁴⁴⁾ Benedikt, Ann. Chem. 178, S. 93. — ⁴⁵⁾ Weselsky u. Benedikt, Ber. 13, S. 226. — ⁴⁶⁾ Will u. Albrecht, Ebend. 17, S. 2106. — ⁴⁷⁾ Hlasiwetz, Chem. Centr. 1865, S. 1028. — ⁴⁸⁾ Schiff, Ann. Chem. 172, S. 358. — ⁴⁹⁾ Benedikt, Ebend. 165, S. 119. — ⁵⁰⁾ Liebermann u. Kostanecki, Ber. 18, S. 2144. — ⁵¹⁾ Schiff, Ann. Chem. 178, S. 188. — ⁵²⁾ Link, Ber. 13, S. 1652. — ⁵³⁾ Etli, Wien. Acad. Ber. 86, 2. Abtheil. S. 557. — ⁵⁴⁾ Schmid, Ber. 19, S. 1747. — ⁵⁵⁾ Berthelot u. Werner, Chem. Centr. 1885, S. 261. — ⁵⁶⁾ Stohmann, Rodatz u. Herzberg, J. pr. Chem. [2] 33, S. 468. — ⁵⁷⁾ De Clermont u. Chautard, Chem. Centr. 1886, S. 523. — ⁵⁸⁾ Lang, Ber. 19, S. 2934. — ⁵⁹⁾ Will, Ebend. 18, S. 1322; 20, S. 298.

und Kino¹⁶⁾, Gummigutt¹⁷⁾ und Drachenblut¹⁷⁾, Filixsäure¹⁸⁾, Hopfen¹⁹⁾, Filix²⁰⁾ und Quebracho²¹⁾ (Loxopterigium-) Gerbsäure, Ratanhiaextract²²⁾ und Ratanhia²³⁾, Filix²⁰⁾, Tormontill²³⁾ und Kastanienroth²³⁾, ferner Eichenphlophaphen¹⁵⁾, der Erlenfarbstoff²⁴⁾ und in sehr geringer Menge auch Gallussäure⁵⁾. Ferner entsteht es aus Morin durch Behandlung desselben mit Natriumamalgam⁵⁾, sowie beim Verseifen des Phloroglucintricarbonsäureäthers²⁵⁾.

Gautier²⁶⁾ behauptete zwar, dass unter dem Namen Phloroglucin nicht ein und derselbe Körper verstanden werde, und unterschied von dem aus Phloretin darstellbaren Phloroglucin das aus Phenol erhaltene als Pheno-glucin, das aus Quercetin als Querciglucin und das aus dem nach $C_{21}H_{20}O_{10}$ zusammengesetzten Farbstoff des Rothweins von Carignane gewonnene als Oenoglucin; jedoch dürften die betreffenden Differenzen im Verhalten dieser angeblich verschiedenen Körper nur auf Zufälligkeiten beruhen. In der That fand neuerdings Herzig²⁷⁾, dass das synthetische aus Phenol oder Resorcin dargestellte Phloroglucin sich von dem aus Phloretin oder Quercetin erhaltenen in keiner Weise unterscheidet.

Zur Darstellung des Phloroglucins dient meist das Phloretin. Die bei Anwendung von Phloretin mit Weingeist erschöpfte Kalimasse (s. Phloretinsäure S. 301) wird mit Schwefelsäure zersetzt und dann mit Alkohol oder Aetheralkohol extrahirt. Der bei der Destillation dieser Lösungen bleibende Rückstand krystallisirt alsbald. Die erhaltenen Krystalle werden in Wasser gelöst; die erzielte Lösung wird nun mit Bleizuckerlösung vermischt, so lange noch ein Niederschlag entsteht und dann nach vorherigem Filtriren und hierauf folgendem Entbleien mittelst Schwefelwasserstoff verdunstet, wobei sich schliesslich das Phloroglucin in Krystallen abscheidet, das durch Umkrystallisiren aus Wasser, besser aus Aether, farblos erhalten werden kann. Besonders vorthellhaft zur Darstellung von Phloroglucin aus Phloretin erweist sich das von Schiff angegebene Verfahren, nach welchem die Lösung der betreffenden Reactionsmasse genau mit Schwefelsäure zu sättigen und nun mit einem sehr kleinen Ueberschuss von Natriumdicarbonat zu vermischen ist; Aether entzieht dann dieser Lösung rasch sämmtliches Phloroglucin.

Das Phloroglucin ist symmetrisch trihydroxylirtes Benzol, also $C_6H_3.OH$.¹
 $OH.OH$; gegen Hydroxylamin verhält es sich aber nicht in dieser Art, sondern wie ein sogenannter Pseudokörper, den Baeyer²⁸⁾ dann 1,3,5-Triketohexamethylen $CH_2.CO.CH_2.CO.CH_2.CO$ nennt. Das Phloroglucin bildet rhombische Krystalle, die bei langsamem Verdunsten der Lösung leicht die Grösse einer Linse erreichen, ziemlich hart sind und dem entsprechend zwischen den Zähnen knirschen. Es schmeckt süsser als Rohrzucker, reagirt nicht auf Pflanzenfarben, krystallisirt rasch aus concentrirter wässriger Lösung, weniger schnell aus Alkohol und Aether. Aus absolutem Aether werden die Krystalle wasserfrei erhalten. Es schmilzt gegen 220° ¹⁾, nach Baeyer zwischen 217° und 219° , und vermag in kleiner Menge zu sublimiren¹⁾. Seine Neutralisationswärme beträgt 18269 Cal.⁵⁶⁾, seine Verbrennungswärme 617652 Cal.⁵⁶⁾.

Die wässrige Lösung des Phloroglucins wird von Metallsalzen mit Ausnahme von Bleiessig nicht gefällt; sie reducirt beim Erhitzen salpetersaures Quecksilberoxyd und Silbernitrat, letzteres namentlich rasch auf Zusatz von Ammoniak. Auch die Trommer'sche Lösung wird von Phloroglucin reducirt. Von Chlorkalk wird die wässrige Lösung des Phloroglucins rothgelb, von Eisenchlorid violett gefärbt. Indess tritt letztere Reaction anscheinend nur bei concentrirter Lösung ein, während verdünnte Lösungen bald gefärbt werden, bald nicht. Salpetersäure färbt es braunroth, Salzsäure gelb. Wird Holzstoff mit Salzsäure getränkt und dazu Phloroglucin gebracht, so färbt sich derselbe nach Wiesner³⁰⁾ lebhaft roth. In ähnlicher Weise verhält es sich auch zu Vanillin. Dabei färbt sich das Phloroglucin erst hellroth, später violettroth. Diese Reaction ist so empfindlich für Phloroglucin, dass noch 0,000001 g der trocknen Substanz bei Zutritt eines Tropfens Vanillinlösung (0,005 g Vanillin in 0,5 g Spiritus gelöst und dazu 0,5 g Wasser und 3 g concentrirte Salzsäure gebracht) sofort erkennbar sind. Mittelst dieser Lösung war es Lindt²⁾ möglich, das Vorkommen des Phloroglucins in verschiedenen Pflanzengeweben zu constatiren, sowie nachzuweisen, dass namentlich die hochroth gefärbten Blätter, welche einige Pflanzen zur Herbstzeit zeigen, ganz erhebliche Mengen Phloroglucin enthielten, während die Blätter grünbleibender Pflanzen davon entweder frei waren oder dasselbe nur in verschwindend kleiner Menge enthielten.

Eine ähnliche Reaction wie mit Vanillin oder Holzstoff wird erzielt, wenn

statt dieser Substanzen Rohrzucker, Traubenzucker oder andere Zuckerarten genommen werden; auch tritt in diesem Falle die Farbenreaction bei Anwendung von Schwefelsäure ein³¹⁾.

Wässrige Phloroglucinlösung verschluckt bei gewöhnlicher Temperatur lange Zeit hindurch Chlorgas. Dabei bilden sich anfänglich Krystallhäute, die aber wieder verschwinden; in der entfärbten Lösung ist dann hauptsächlich nur Dichlor-essigsäure enthalten, welche der wässrigen Lösung durch Aether entzogen und dann durch Destillation gereinigt werden kann. Bei geeigneter Behandlung bildet sich nach Webster Trichlorphloroglucin und aus diesem endlich Trichlor-essigsäure³²⁾.

Wässrige Phloroglucinlösung verhält sich zu Jod in derselben Weise wie eine solche von Orcin (s. Bd. IV, S. 887³³⁾. Wird dieselbe mit Anilin- oder Toluidinitrat und dann mit einer wässrigen Lösung von Kaliumnitrit vermischt, so entstehen rothe Niederschläge, welche Reaction Weselsky³⁴⁾ zum Nachweis des Phloroglucins benutzt. Mit Diazoamidobenzol bilden sich morgenrothe Abscheidungen. Alle diese Fällungen lösen sich in Alkalien und werden daraus durch Säuren wieder abgeschieden. Alkoholische Phloroglucinlösung liefert mit Sulfo-diazobenzol einen orangerothern Farbstoff³⁵⁾.

Mit Chlorkohlensäureäther verwandelt es sich in einen steifen Syrup, der sich indess bei der Destillation zersetzt³⁶⁾. Mit Chloracetessigäther giebt es Furfuranderivate, so zwar, dass sich bei der Einwirkung von 1 Mol. Phloroglucin, 1 Mol. Natriumäthylat und 1 Mol. Chloracetessigäther m-a-Dioxymethylcumarilsäureäther $C_{12}H_{12}O_6$ bildet, von 1 Mol. Dinatriumphloroglucin und 2 Mol. Chloracetessigäther Oxybenzodimethyldifurfurandicarbonsäureäther, von Trinatriumphloroglucin und 3 Mol. Chloracetessigäther Benzotrimethyltrifurantricarbonsäureäther $C_{24}H_{24}O_9$ ³⁸⁾.

Das Phloroglucin verbindet sich mit Kalium- und Natriumhydroxyd, in deren Lösung es sich leicht löst; jedoch absorbirt die Auflösung desselben in überschüssiger Natronlauge (und ohne Zweifel auch in Kalilauge) erhebliche Mengen Sauerstoff³⁷⁾. Sehr leicht löst es sich in Ammoniakliquor; wird es feucht einer Atmosphäre von Ammoniak ausgesetzt, so verflüssigt es sich und giebt endlich eine braunroth gefärbte Lösung. Die Auflösung von Phloroglucin in Ammoniak färbt sich beim Schütteln mit Luft dunkelbraunroth und wird schliesslich ganz undurchsichtig.

Die wässrige Phloroglucinlösung giebt mit Bleiessig einen weissen amorphen Niederschlag $C_6H_6O_3 \cdot 2PbO$ (bei 100°), der sich beim Auswaschen mit Wasser unverändert hält. Wird eine nicht zu verdünnte wässrige Lösung von Phloroglucin mit einer angesäuerten Lösung von Chininsulfat vermischt, so bilden sich alsbald schöne, concentrisch gruppirte Nadeln von Phloroglucinchininsulfat $C_{20}H_{24}N_2O_3 \cdot SO_3 \cdot C_6H_6O_3 + 3H_2O$, das sich aus heissem Wasser leicht umkrystallisiren lässt.

Halogensubstitutionsproducte des Phloroglucins und Derivate derselben.

Trichlorphloroglucin $C_6H_3Cl_3O_3 + 3H_2O$ bildet sich bei der Einwirkung von Chlorgas auf in Tetrachlorkohlenstoff suspendirtem³²⁾ oder in der fünf-fachen Menge Eisessig³⁹⁾ gelöstem Phloroglucin. Es krystallisirt aus Alkohol beim langsamen Verdunsten desselben in durchsichtigen Nadeln, ist bei gewöhnlicher Temperatur unlöslich in Wasser und Benzol, wenig löslich darin in der Wärme, sublimirt bei etwa 100° und schmilzt wasserfrei bei 136°³²⁾, 129°³⁸⁾. Aus concentrirter Salzsäure krystallisirt es in Nadeln; von concentrirter Schwefelsäure wird es bei mässiger Wärme nicht verändert, beim stärkeren Erhitzen aber entweicht Salzsäure und färbt sich die Lösung grün, aus welcher dann Wasser ein braunes Harz fällt. Heisse verdünnte Salpetersäure zersetzt es in Oxalsäure, Chlorgas lässt damit gechlorten Aldehyd und gechlorte Essigsäure, insbesondere Trichloroessigsäure entstehen. In Alkalien löst es sich ohne wesentliche Veränderung³²⁾.

Monobromphloroglucin $C_6H_5BrO_3$ bildet sich neben Tribromphloroglucin beim Behandeln von Phlorizin mit überschüssigem Brom. Es krystallisirt in weissen Nadeln³⁹⁾.

Tribromphloroglucin $C_6H_3Br_3O_3 + 3H_2O$ ^{27) 39)} 40). Brom erzeugt in der concentrirten wässrigen Phloroglucinlösung eine reichliche Ausscheidung von Tribromphloroglucin, das in kaltem Wasser schwer löslich ist, sich aber erheblich in kochendem Wasser löst, leicht in Alkohol und Aether, sowie in Alkalien. Es schmilzt bei 150° bis 151°.

Dasselbe entsteht auch als Nebenproduct, wenn Morin (5 Thle.) in alkoholischer Lösung mit Brom (9 Thln.) unter guter Kühlung zusammengebracht wird⁴¹⁾.

Werden zu 1 Thl. Phloroglucin allmählig 10 Thle. Brom gebracht, so verwandelt sich das anfängliche Tribromphloroglucin in Phlorobromin C_6HBr_3O . Dasselbe krystallisirt in farblosen rhombischen, bei 152° schmelzenden Prismen, die sich in höherer Temperatur zersetzen, unlöslich in Wasser sind und weder von Kalilauge, noch von Natriumamalgam oder kochender Salpetersäure angegriffen werden. Von Ammoniak wird es schon bei gewöhnlicher Temperatur in Bromoform und einen Körper $C_5H_4Br_2N_2$ zersetzt, der grosse weisse, bei 124° schmelzende Krystalle bildet und sich beim Erwärmen mit Kalilauge unter Bildung von Bromoform und Ammoniak zersetzt. Man kann diesen Körper auch in eine bromhaltige Säure überführen, wenn man ihn einige Stunden mit verdünnter Schwefelsäure auf 120° erhitzt. Diese Säure giebt krystallisirbare Blei-, Baryt-, Silber- und Ammoniaksalze.

Wird Phlorobromin in warmem Alkohol gelöst und dazu nach einigen Stunden kaltes Wasser gebracht, so werden an Stelle des Phlorobromins zwei Zersetzungsproducte desselben gefällt, wovon das eine Pentabromaceton C_5HBr_5O ist, das andere dagegen ein noch nicht näher untersuchtes Oel.

Concentrirte Salpetersäure erzeugt aus Tribromphloroglucin in der Kälte den Körper $C_6HBr_3N_2O_6$ nach der Gleichung $C_6H_5Br_3O_3 + 6NO_3H = C_6HBr_3N_2O_6 + 3CO_2 + 4H_2O + N_2O_3 + N_2O_5$. Dieser Körper bildet weisse, blätterige, seidenglänzende Krystalle, die in Wasser und Säuren unlöslich, in Aether und Alkohol leicht löslich sind. Mit Wasser zersetzt sich dieser Körper sehr schnell, namentlich beim Erwärmen und zwar in Brompikrin, Oxalsäure und Stickoxydul, während bei Anwendung von Natriumamalgam Methylamin, Blausäure und Oxalsäure entstehen. Wahrscheinlich ist dieser Körper Tribromdinitropropionsäure $CBr_3 \cdot C(NO_2)_2 \cdot CO_2H$ ⁴³).

Löst man 10 g Phloroglucin in 1 l Wasser von 40° und fügt 96 g Brom in Portionen von je 24 g hinzu, so scheidet sich ein braunes Oel ab, welches bald zu Klumpen erstarrt. Diese Masse besteht zum mindesten aus drei Körpern, nämlich aus Phlorobromin, welches zuerst krystallisirt, aus Hexabromphloroglucindibromid als zweite Krystallisation und drittens aus einer Substanz, welche aus der letzten Mutterlauge in grossen trüben Krystallen, jedoch in sehr kleiner Menge erhalten wird ³⁹).

Das Hexabromphloroglucindibromid $C_6Br_8(OBr)_2 \cdot Br_2$ bildet, aus Chloroform krystallisirt, kleine gelblichweisse, bei 118° schmelzende Nadeln. Durch schweflige Säure wird es in Tribromphloroglucin verwandelt und giebt beim Erhitzen auf 190° annähernd 2 Mol. Brom ($2Br_2$) ab. Wird es mit Zinn und Bromwasserstoffsäure so lange gekocht, bis beim Erkalten nichts mehr auskrystallisirt, so enthält die Lösung nur Phloroglucin. Kochender Alkohol zerlegt es in ein zu Thränen reizendes Oel und zwei nicht näher studirte Bromproducte, von denen das eine bei 149° , das andere erst über 260° schmilzt. Mit Brom und Wasser erwärmt, geht es in Phlorobromin über.

Wird das Bromid mit Zinn und verdünnter Salzsäure gekocht, so geht es in Hexahydrotrichlorophloroglucin $C_6H_9Cl_3O_3 + 3H_2O$ über, das aus verdünnter Salzsäure in langen weissen, bei 125° schmelzenden Nadeln krystallisirt ³⁸).

Nitrophloroglucin und andere Stickstoff enthaltende Derivate des Phloroglucins.

Nitrophloroglucin $C_6H_5(NO_2)O_3$. In verdünnte, ganz mässig erwärmte Salpetersäure wird Phloroglucin in kleinen Mengen eingetragen; dabei ist dafür zu sorgen, dass sich die Lösung nicht weiter erwärmt. In dem Maasse, als sich das Phloroglucin löst, färbt sich die Lösung dunkelroth, aus welcher sich dann warzig gruppirte Krystalle von Nitrophloroglucin abscheiden, die beim Umkrystallisiren aus heissem Wasser rothgelbe glänzende Schuppen oder Blättchen von schwach bitterem Geschmack liefern. Es löst sich sehr wenig in kaltem Wasser, dasselbe indess doch gelb färbend ⁴²).

Phlorein $C_{18}H_{11}NO_7$ ⁴⁴). Je 4 g wasserfreies Phloroglucin, in 300 ccm entwässertem Aether gelöst, werden in verschliessbaren Flaschen nach und nach mit 4 ccm Salpetersäurelösung vermischt und nun erhitzt, wobei sich das Phlorein neben geringen Mengen Harz bildet, das sich abscheidet, und von welchem die Aetherlösung abzugliessen ist. Beim Verdunsten der letzteren Lösung bleibt ein halbflüssiger Rückstand, aus welchem das Phlorein mittelst Wasser abgeschieden werden kann, das nun durch Auflösen in Alkalien oder Alkohol zu reinigen ist. Es entsteht nach $3C_6H_5O_3 + NO_2H = C_{18}H_{11}NO_7 + 4H_2O$.

Das Phlorein ist in getrocknetem Zustande ein dunkelgrünes, lebhaft metallglänzendes Pulver. Es zersetzt sich erst bei sehr hoher Temperatur, ohne vorher zu schmelzen, und giebt beim Verschmelzen mit Aetzkali wieder Phloroglucin. In kochendem Wasser ist es nahezu unlöslich, löst sich aber mit dunkelbrauner Farbe

in Alkohol, Aether und Essigsäure und purpurroth in ätzenden und kohlensauen Alkalien. Beim Erwärmen mit Salpetersäure wird es hauptsächlich in Oxalsäure verwandelt und von Zink und Schwefelsäure zu einer farblosen, in Aether löslichen Hydroverbindung reducirt, welche letztere sich an der Luft rasch in Phlorein zurückverwandelt.

Azobenzolphloroglucin $C_{18}H_{14}N_4O_3 = C_6H(OH)_3 : 2(N : N.C_6H_5)$ entsteht beim Vermischen von stark verdünnten Lösungen von 1 Mol. Phloroglucin, 2 Mol. salpetersaurem Anilin und 2 Mol. salpetrigeaurem Kalium. Die anfangs klare Lösung trübt sich alsbald unter Abscheidung von Azobenzolphloroglucin, welches durch Umlösen aus Alkohol in mikroskopischen gelbbraunen Krystallen erhältlich ist. Der gleiche Körper entsteht auch beim Zusammenbringen der Lösungen von schwefelsaurem Diazobenzol und Phloroglucin, sowie wenn 1 Mol. Phloroglucin in warmer alkoholischer Lösung mit einer gleichen von 2 Mol. Diazoamidobenzol zusammengebracht wird⁴⁴⁾.

Dieser Farbstoff bildet mikroskopische Blättchen; von concentrirter Schwefelsäure wird derselbe mit rubinrother Farbe und ohne Veränderung gelöst.

Paraazotoluolphloroglucin $C_{20}H_{16}N_4O_3 = C_6H(OH)_3 : 2[N : N.C_6H_4(CH_3)]$ wird in analoger Weise wie das vorige Benzolderivat erhalten, von welchem es sich ganz besonders durch eine lebhaftere rothe Farbe und die Fähigkeit, in langen feinen Nadeln zu krystallisiren, unterscheidet. Es besitzt ein starkes Färbvermögen für Schafwolle und Seide, denen es gelbe bis zinnoberrothe Töne verleiht⁴⁵⁾.

Paraazophenolphloroglucin. Salpetersaures Paradiazophenol und Phloroglucin geben einen rothbraunen Niederschlag, welcher ein Gemenge zweier durch Alkohol trennbarer Verbindungen ist. Das in Alkohol lösliche Paraazophenolphloroglucin $C_6H_2(OH)_3 : N : N.C_6H_4(OH) + 3H_2O$ ist ein rothes krystallinisches Pulver, das sich in concentrirter Schwefelsäure und in Alkalien mit dunkel orangerothener Farbe löst, während das in Alkohol unlösliche $C_6H_2(OH)_3 : N : N.C_6H_4(OH)$ eine grüne, metallisch glänzende, amorphe Masse darstellt, die sich in concentrirter Schwefelsäure kirschroth löst⁴⁶⁾.

Phloramin $C_6H_7NO_2$ entsteht, wenn man eine nicht zu verdünnte Auflösung von Phloroglucin in Ammoniak (etwa 10 g auf 50 ccm) in offener Schale sich selbst überlässt. Diese Lösung färbt sich braun und scheidet nach einigen Stunden feine silberweisse Krystalle von Phloramin ab, das durch Umkrystallisiren aus warmem Wasser gereinigt werden kann. Dasselbe muss, soll es sich nicht färben, schnell unter der Luftpumpe getrocknet werden. Trocken hält es sich unverändert, feucht wird es aber an der Luft bald braun. Es löst sich leicht in Aether, wenig in Wasser, leicht in Alkohol und schmeckt schwach adstringirend. Mit Eisenchlorid giebt es keine Reaction; Salpetersäure liefert damit fast nur Oxalsäure, während Chromsäure damit hauptsächlich Kohlensäure bildet. Beim Erwärmen von Phloramin mit Kaliumchlorat und Salzsäure bildet sich eine dunkelbraune Harzmasse, indess kein Chloranil. In concentrirter Schwefelsäure gelöst, liefert es Sulfophloraminsäure, welche mit Eisenchlorid selbst bei sehr grosser Verdünnung noch eine schön violette Färbung giebt. Mit Bleizucker und Silbersalpeter giebt es keine Fällung; indess reducirt es in der Wärme letztere Lösung. Alkalien färben es dunkel und zersetzen es allmählig, während Säuren damit meist gut krystallisirende Salze bilden.

Von den Salzen des Phloramins sind die folgenden näher studirt worden:

Salzsaures Phloramin $C_6H_7NO_2.HCl$ krystallisirt aus Salzsäure in drusig vereinigten glänzenden Blättchen, aus kochendem Wasser in kleinen, strahlig aggregirten Nadeln oder Blättchen.

Salpetersaures Phloramin $C_6H_7NO_3.NO_3H$ krystallisirt in glänzenden, fast bronzefarbenen, in Alkohol löslichen Blättchen und Nadeln.

Schwefelsaures Phloramin $(C_6H_7NO_2)_2.SO_4H_2$ (bei 100°) scheidet sich beim freiwilligen Verdunsten seiner wässerigen Lösung in spröden, oft ziemlich langen gelblichen, Krystallwasser enthaltenden Nadeln ab.

Auch das (neutrale?) oxalsäure Phloramin krystallisirt, nicht dagegen das essigsäure Salz⁴⁸⁾.

Trioxim des Phloroglucins. Zu einer Lösung von 1 Thl. krystallwasserhaltigem Phloroglucin in 45 Thln. Wasser werden 1,5 Thle. salzsaures Hydroxylamin und ebenso viel Kaliumcarbonat gebracht. Aus der im Dunkeln bei etwa 0° erhaltenen Flüssigkeit scheidet sich im Laufe einiger Tage das Oxim ab. Dasselbe, nach $C_6H_2N_2O_3$ zusammengesetzt, krystallisirt aus Aceton in weissen Warzen, löst sich schwer in Wasser und Alkohol, etwas leichter in Chloroform und Aceton, färbt sich bei 140° schwarz und explodirt bei 155° ziemlich heftig mit rother Flamme. Es löst sich in Alkalien und Salzsäure farblos und färbt einen mit Salzsäure und Alkohol befeuchteten Fichtenspahn nach einiger Zeit gelbroth⁴⁹⁾.

Phloroglucide.

Hlasiwetz⁸⁾ bezeichnete als solche diejenigen organischen Verbindungen, welche bei der Behandlung mit ätzenden Alkalien oder concentrirten Mineralsäuren Phloroglucin geben; Referent glaubt dagegen unter diesem Namen solche Verbindungen verstehen zu sollen, in welchen ein bis drei Hydroxylwasserstoffe des Phloroglucins durch Säureradiale vertreten sind. Nachstehend werden nur die durch Synthese leicht erhältlichen Phloroglucide angeführt.

Acetylphloroglucin [Triacetylphloroglucin $C_6H_3(C_2H_3O)_3O_3$?] entsteht bei der Einwirkung von Chloracetyl auf Phloroglucin bei gewöhnlicher Temperatur oder beim Erwärmen. Es bildet, aus Alkohol umkrystallisirt, farblose Prismen, die in der Hitze Essigsäure entwickeln. Wahrscheinlich ist dieses Derivat das Triacetyl des Phloroglucins; da indess das Mono-, Di- und Triacetyl dieses Phenols die gleiche procentische Zusammensetzung haben, so lässt sich über die Formel desselben ohne vorherige Bestimmung der bei seiner Verseifung sich bildenden Menge Essigsäure nichts Sicheres angeben⁹⁾.

Tribromtriacetylphloroglucin $C_6Br_3(C_2H_3O)_3O_3$ krystallisirt aus absolutem Alkohol in kleinen Nadeln, welche bei 181⁰ bis 183⁰ schmelzen⁷⁾.

Monobutyrylphloroglucin $C_6H_5(C_4H_7O)_3$ wurde von Grabowski durch Einwirkung von Kalihydrat auf Dibutyrylphloroglucin $C_6H_4(C_4H_7O)_2O_3$ = Filixsäure erhalten (s. Bd. I. S. 824).

Tribenzoylphloroglucin $C_6H_3(C_7H_5O)_3O_3$, durch Einwirkung von Chlorbenzoyl auf Phloroglucin zu erhalten, krystallisirt aus heissem Alkohol in kleinen glänzenden Schüppchen⁴³⁾.

Phloroglucinäther.

Von solchen sind augenblicklich nur das Di- und Triäthylphloroglucin bekannt, an welchen sich noch das Phloroglucinanhydrid anreihen dürfte.

Diäthylphloroglucin $C_6H_5(OH)(OC_2H_5)_2$. Zur Darstellung desselben wird die alkoholische Phloroglucincarbonsäurelösung mit Salzsäuregas gesättigt; beim Verdunsten dieser Lösung resultirt alsdann eine angenehm riechende Masse, die in heissem Wasser gelöst, den Diäthyläther in Krystallen liefert. Derselbe bildet lange weisse, bei 75⁰ schmelzende Nadeln, destillirt für sich unzersetzt und lässt sich leicht mit den Wasserdämpfen übertreiben. Der Aether löst sich in ätzenden Alkalien, färbt sich indess nicht mit Eisenchlorid⁴⁶⁾.

Triäthylphloroglucin $C_6H_3(OC_2H_5)_3$. 1 Thl. Diäthylphloroglucin, 0,3 Thle. Kaliumhydroxyd und 1 Thl. Jodäthyl werden zusammen am Rückflusskühler bis zur neutralen Reaction dieser Lösung gekocht. Der Alkohol wird dann abdestillirt, das zurückbleibende Oel mit etwas verdünnter Natronlauge versetzt und nun mit den Wasserdämpfen übergetrieben. Es ist ein farbloses, rasch erstarrendes Oel, welches, in Alkohol gelöst, schöne, bei 43⁰ schmelzende Krystalle giebt, die sich leicht in Alkohol und Aether, nicht in Wasser und Alkali lösen⁴⁶⁾.

Diphloroglucin^{47) 48) 49)}, Phloroglucinanhydrid, α -Phloretin⁴⁹⁾, α -Maclurin⁴⁹⁾ $C_{12}H_{10}O_6 + 2H_2O$ entsteht bei der Einwirkung von Jod- oder Chlorwasserstoffsäure auf Phloroglucin in geschlossenem Rohre oder beim Erwärmen von Phloroglucin mit Phosphoroxychlorid oder auch beim Erhitzen desselben für sich oder mit Protocatechusäure. Letztere Säure scheint jedoch dabei keine wesentliche Rolle zu spielen.

Das Diphloroglucin krystallisirt in mikroskopischen, in viel kochendem Alkohol löslichen, in Aether unlöslichen, fast geschmacklosen Schüppchen, die sich nach Schiff fettig anfühlen.

Phloroglucincarbonsäuren.

Phloroglucincarbonsäure $C_6H_5O_3.CO_2H + H_2O$ ⁴⁶⁾. 1 Thl. Phloroglucin wird mit 4 Thln. Kaliumdicarbonat und 4 Thln. Wasser in zugeschmolzenen Röhren 13 Stunden lang auf 130⁰ erhitzt, das Reactionsproduct in verdünnte Salzsäure eingetragen und dann mit Aether ausgeschüttelt.

Die aus dem Aether erhaltene Säure krystallisirt leicht. Sie löst sich gut in Aether und Alkohol, nicht in Benzol, wenig in Wasser. Beim vorsichtigen Erwärmen wird sie zwar auch leicht von Wasser aufgenommen, allein alsbald erfolgt Kohlensäureentwicklung, und schon nach kurzem Kochen enthält die Lösung nur noch Phloroglucin. Mit Schwefelsäure giebt sie keine Ruffverbindung, aus welchem Verhalten Liebermann und v. Kostanecki⁵⁰⁾ glauben den Schluss ziehen zu können, dass die Säure $C_6H_2.CO_2H.OH.OH.OH$ sei, dass sich also die Carb-

oxylgruppe zu zwei Hydroxylen in der o-Stellung, zum dritten aber in der p-Stellung befinde.

Die Phloroglucincarbonsäure schmeckt herb zusammenziehend; mit Eisenchlorid färbt sie sich intensiv blau, in alkoholischer Lösung braun. Auch färbt sie die Haut braun.

Mit den alkalischen Erden giebt sie in Wasser leicht lösliche Salze, mit Blei- und Silberwalzen weisse Niederschläge.

Die wässrige Lösung des Bariumsalzes zersetzt sich in der Art beim Abdampfen, dass neben Bariumcarbonat eine braune, amorphe, flockige Masse entsteht.

Phloroglucintricarbonsäure. Dieselbe ist in freiem Zustande nicht bekannt; man kennt nur den Aether $C_{15}H_{18}O_9$ derselben. Dieser wird erhalten durch Einwirkung von 1 At. Natrium auf 2 Mol. Malonsäureäther, Erhitzen der Masse auf 145° und Zersetzen der entstandenen Natriumverbindung durch verdünnte Schwefelsäure. Aether nimmt diesen Ester auf und hinterlässt ihn beim Verdunsten in Krystallkrusten. Aus verdünntem Alkohol krystallisirt, bildet er kurze glänzende, bei 104° schmelzende Nadeln, unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, leicht löslich in Aether, Chloroform und in Alkalien. Seine alkoholische Lösung färbt sich mit Eisenchlorid kirschroth. Beim Schmelzen mit Kaliumhydroxyd liefert er mit grosser Leichtigkeit ganz reines Phloroglucin⁵⁰). In ähnlicher Weise, jedoch unter Entwicklung von Methan resp. Aethan wird dieser Aether auch bei der Einwirkung von Zinkmethyl oder Zinkäthyl auf Malonsäureäther erhalten (Lang).

Phloroglucinsulfosäure $C_6H_5O_3 \cdot SO_3H$.

Diese Substanz bildet sich bei der Einwirkung von concentrirter, besser noch von rauchender Schwefelsäure auf Phloroglucin. Dieselbe verhält sich gegen Eisenchlorid wie Gallussäure und bildet mit den Alkalien, sowie mit Baryt und Kalk, leicht lösliche krystallisirbare Salze. Beispielsweise krystallisirt das Kaliumsalz $C_6H_5O_3 \cdot SO_3K$ sehr leicht aus Weingeist in abgeplatteten Nadeln. Beim Erhitzen der Phloroglucinsulfosäure mit Phosphoroxychlorid bildet sich nach Schiff alsbald die Phloroglucinsulfogerbsäure $C_{12}H_{10}S_2O_{11}$, daneben jedoch, wenn direct Disulphursäure und Phosphoroxychlorid auf Phloroglucin wirken, entsprechend der Gleichung $S_2O_7H_2 + 4C_6H_5O_3 = C_{24}H_{18}S_2O_{15} + 4H_2O$ ein ätherisches Anhydrid derselben. Erstere Substanz löst sich bei 50° bis 60° sehr leicht in Wasser. Diese Lösung verhält sich gegen Eiweiss, Leim und Alkaloide wie eine Gerbsäurelösung; sie entfärbt Jodstärke und wird durch Zusatz von Säuren und Salzen ausgefällt. Wird diese Lösung mit Salzsäure erwärmt, so verliert sie die charakteristischen Gerbsäurereactionen, indem sie unter Aufnahme von Wasser in Phloroglucinsulfosäure zurückverwandelt wird. Auch das fragliche Anhydrid löst sich leicht in Wasser und zeigt die gleichen Reactionen wie die Säure, mit der alleinigen Ausnahme, dass es Jodstärke nicht entfärbt.

Bei der Behandlung der mit Phosphoroxychlorid und Phloroglucin erhaltenen Reactionsmasse mit lauem Wasser bleibt ein sattgelbes Pulver ungelöst, dessen Zusammensetzung sehr nahe der eines zweiten Anhydrids der Phloroglucinsulfosäure, nämlich $C_{12}H_8S_2O_{10}$ entspricht. Bei längerem Kochen mit Wasser verwandelt sich ein grosser Theil von dieser Substanz in Phloroglucinsulfogerbsäure⁵¹).

Phloroglucinphtalein $C_{20}H_{12}O_7$.

Gleiche Theile Phloroglucin und Phtalsäureanhydrid werden im Oelbade auf 165° bis 170° während 6 bis 8 Stunden erhitzt, bis die Masse hart und trocken geworden ist. Dieselbe wird dann in wenig Natronlauge gelöst und diese Lösung mit Schwefelsäure schwach angesäuert, wobei sich ein Harz abscheidet. Nach Beseitigung desselben wird die Lösung abgedampft, wobei sich rothbraune Krystalle abscheiden, die nach dem Auskochen mit Benzol aus Wasser umzulösen sind. Die jetzt erhaltenen Krystalle sind reines Phloroglucinphtalein.

Dasselbe löst sich in Alkalien mit orangerother Farbe, in heissem und kaltem Wasser mit gelber Farbe, leicht auch in heissem Eisessig, Alkohol und Aether, nicht dagegen in Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff. Bei 240° beginnt es sich zu zersetzen, ohne vorher zu schmelzen. In seiner Auflösung in Natronlauge wird es durch Zinkstaub rasch in Phloroglucinphthalin $C_{20}H_{14}O_7$ übergeführt, das mit Aether extrahirt werden kann und beim Verdunsten desselben als hellbraunes Oel zurückbleibt, welches sich in eine röthlichgelbe, glänzende, amorphe Masse verwandelt. Das Phtalin löst sich in Alkalien farblos; jedoch wird diese Lösung an der Luft rasch hell orangefarben unter Rückbildung von Phtalein⁵²).

Phloroglucinvanillein $C_{20}H_{18}O_8$.

Dasselbe entsteht aus Phloroglucin und Vanillin in alkoholischer Lösung auf Zusatz von Salzsäure. Es bildet gelblichweisse, in Aether schwer lösliche Krystalle, die sich mit Salzsäure roth färben. Beim längeren Verweilen im Exsiccator, besonders leicht aber bei 110° , verliert es 1 Mol. H_2O und geht in das Anhydrid $C_{40}H_{34}O_{16}$ über⁵³⁾.

Phlorochinon

$C_{18}H_{12}O_6 = C_6H_4O_2 \cdot 2 [C_6H_5(OH) \cdot O]$ entsteht, wenn 2 Mol. Phloroglucin und 1 Mol. Chinon zusammen in Aether gelöst werden. Es krystallisirt in schönen rechtwinkligen Tafeln, welche im auffallenden Lichte roth, im durchfallenden grün erscheinen, lässt sich nicht unzersetzt sublimiren und wird durch Basen und Säuren zersetzt. Bei seiner Behandlung mit schwefliger Säure wird es bei Gegenwart von Wasser in Hydrochinon und Phloroglucin verwandelt⁵⁷⁾. O. H.

Phlorol s. unter Phenol (Bd. V, S. 115).

Phloron syn. Xylochinon s. d. Art.

Phlorose, Phlorizinzucker s. Bd. V, S. 300.

Phlorylalkohol nannte Marasse das im Buchenholztheer vorkommende Xylenol (s. d. Art.).

Phloxin. Ein zur Gruppe der Eosine gehörender rother Farbstoff, der durch Behandeln von Dichlorfluorescëin (aus Dichlorphthalsäureanhydrid und Resorcin) mit einer alkalischen Lösung von Natriumjodid und -jodat unter nachträglichem Zusatz von Mineralsäuren gewonnen wird. Nach seiner dem Eosin analogen Bildungsweise ist derselbe ohne Zweifel als Tetrajoddichlorfluorescëin (Tetrajodresorcindichlorphthalsëin) anzusehen, wenn auch bisher analytische Belege hierfür nicht veröffentlicht worden sind. Der Farbstoff wird in Form seiner wasserlöslichen Alkalisalze in nicht ganz unbedeutenden Mengen in der Seiden- sowie in der Papierfärberei verbraucht und ist besonders wegen seiner schön rothen, ins Blaue zielienden Nuance geschätzt. Eine beschränkte Verwendung findet das sich an diesen Farbkörper anschliessende und auf demselben Wege aus Tetrachlorfluorescëin (aus Tetrachlorphthalsäureanhydrid und Resorcin) gleichfalls fabrikmässig hergestellte Tetrajodtetrachlorfluorescëin (Tetrajodresorcintetrachlorphthalsëin), welches unter dem Phantasienamen „Rose bengale“ in den Handel kommt und sich durch eine noch bläulichere Nuance als das Phloxin auszeichnet. Das nicht gechlorte Tetrajodfluorescëin (Tetrajodresorcinphthalsëin) oder Erythrosin zeigt seinerseits einen viel weniger blauen Ton, als das Phloxin, woraus hervorgeht, dass der successive Eintritt der Chloratome in das Molekül des Tetrajodfluorescëins eine schrittweise bläueren Nuancirung bedingt.

Das Erythrosin, das Phloxin und das *Rose bengale* zeigen wie alle Eosine den Charakter von Säurefarbstoffen und werden aus schwach essigsauerm Bad oder unter Zusatz von Alaun als Thonerdelack ausgefärbt (s. auch den Art. Fluorescëin, Bd. III, S. 274 und Phthaleine).

Die fabrikmässige Gewinnung der gechlorten Fluorescëine ist eine Frucht der Arbeiten Nölting's, und datirt die Einführung dieser Körper in die Industrie von der zweiten Hälfte der siebziger Jahre.

Noch ist zu bemerken, dass einzelne Fabrikanten mit dem Namen „Phloxin“ gelegentlich das vierfach-gebromte Di- und wohl auch Tetrachlorfluorescëin bezeichnen, welche Producte, nebenbei bemerkt, eine viel weniger blaue Nuance besitzen und viel weniger farbkraftig sind, als die entsprechenden jodirten Derivate der gechlorten Fluorescëine.

Ein Aethyläther des Phloxins erleidet unter der Marke Cyanosin eine beschränkte Verwendung als spirituslöslichere Farbstoffe für Zwecke der Seidenfärberei.

C. Hsrn.

Phloxol nennt Trimble *) eine der unterirdischen Partie des *Phlox Carolina* durch Petroläther entziehbare, angeblich campherartige Substanz. Dasselbe löst sich leicht in Aether, Chloroform, Eisessig und heissem Alkohol, und hinterbleibt beim Verdunsten der letzteren Lösung als eine weisse, fast geruchlose krystallinische Masse, die gegen 155° schmilzt und in höherer Temperatur sublimirt. Brom wirkt heftig darauf ein, kaum concentrirte Salpetersäure, gar nicht concentrirte Kali- oder Natronlauge. Von concentrirter Schwefelsäure wird es mit bräunlicher Farbe gelöst.

O. H.

*) Am. J. Pharm. 58, p. 479.

Phocenil syn. Delphinöl s. unter Delphinfett (Bd. II, S. 939).

Phocensäure syn. Isovaleriansäure s. unter Valeriansäure.

Phönicinschwefelsäure syn. Indigschwefelsäure s. Bd. III, S. 773.

Phönicit von Beresowsky am Ural, kleine, fast rechtwinkelig vierseitige tafelförmige Krystalle bildend, welche fächerförmig oder unregelmässig auf Galenit aufgewachsen und von Krokoit bedeckt sind. In einer Richtung vollkommen spaltbar, zwischen cochenille und kirschroth mit ziegelrothem Strich, diamantglänzend, kantendurchscheinend, hat $H. = 3,0$ bis $3,5$ und spec. Gew. $5,75$. Vor dem Löthrohre nicht zerknisternd, leicht schmelzbar, auf der Kohle sich ausbreitend, Bleikügelchen unter einer dünnen Rinde von grünem Chromoxyd ausscheidend und die Kohle mit Bleioxyd beschlagend. In Salzsäure leicht löslich und in der grünen Lösung Chlorblei ausscheidend. Nach R. Hermann *) $3PbO \cdot 2CrO_3$. *Kt.*

Phönikoehroit syn. Phönicit.

Phöstin ist Phästin.

Pholerit syn. Nakrit.

Phonit nannte A. Des Cloizeaux **) ein bräunlichgelbes, durchscheinendes Mineral aus Norwegen, welches Aehnlichkeit mit Eläolith hat.

Phonoptometer ist ein von Lissajous ***) zum optischen Studium periodischer und continuirlicher Bewegungen construirtes Instrument.

Phormin = Pseudomorphin s. d. Art. und Bd. IV, S. 530.

Phoron. Als Phoron hat man ursprünglich das bei der trocknen Destillation des camphersauren Kalkes entstehende Product $C_9H_{14}O$ bezeichnet, später wurde dieser Name auch anderen aus Traubenzucker und Aceton entstehenden Producten beigelegt. Dieselben sind jedoch nicht alle identisch, sondern man kann zwei bezw. drei verschiedene Phorone unterscheiden.

1) Das Campherphoron, Camphoron (s. unter Campher Bd. II, S. 372), welches sich bei der Destillation von camphersaurem Kalium, sowie bei der Einwirkung von Schwefelsäure oder Chlorzink auf Campher bildet (s. unter Camphren Bd. II, S. 366).

2) Das Isophoron, welches bei der Destillation von Rohr- oder Traubenzucker mit Kalk ¹⁾ ²⁾ ³⁾, sowie bei der Gährung des Glycerins durch Spaltpilze ⁴⁾, oder beim Erhitzen desselben mit Kalk und Zinkstaub ⁵⁾, sowie bei der trocknen Destillation von Glycerincalcium gebildet wird, und das möglicherweise identisch mit dem Campherphoron (Camphren) ¹⁹⁾ ist. Ob das durch Einwirkung von Kalk ⁴⁾ oder von Natrium ⁵⁾ auf Aceton entstehende Phoron identisch mit dem Isophoron oder mit Acetophoron ist, bedarf noch der Aufklärung.

Dasselbe ist ein aromatisch riechendes Oel vom Siedepunkt 208° bis 212° , 218° (Thermometer im Dampf) und dem spec. Gew. $0,9645$ bei 15° . Es erstarrt nicht, und unterscheidet sich dadurch wesentlich von dem Acetophoron. Es löst sich mit blutrother Farbe in concentrirter Schwefelsäure und wird durch Wasser wieder ausgefällt. Salpetersäure erzeugt ein braunes Harz und Oxalsäure, bei weitergehender Oxydation lässt sich auch Adipinsäure nachweisen. Mit Chromsäuregemisch oxydirt bildet sich Essigsäure und Adipinsäure. Phosphorpentachlorid erzeugt ein bei 175° siedendes Chlorid $C_9H_{13}Cl$; mit Phosphorpentoxyd entsteht ein Kohlenwasserstoff C_9H_{12} vom Siedepunkt 150° bis 160° , welcher nach Jakobsen identisch ist mit dem aus Campherphoron erhaltenen.

*) Pogg. Ann. 28, S. 152. — **) Dessen Manuel de min. 1, p. 289. — ***) Pogg. Ann. 149, S. 595.

Phoron: 1) Fremy, Ann. Chem. 15, S. 278. — 2) Benedikt, Ebend. 163, S. 303. — 3) Lièss-Bodart, Ebend. 100, S. 352. — 4) Fittig, Ebend. 110, S. 32; 112, S. 309. — 5) Städeler, Ebend. 111, S. 279. — 6) Schulze, Ber. 1882, S. 64. — 7) Kachler, Ann. Chem. 164, S. 79. — 8) Baeyer, Ebend. 140, S. 297. — 9) Claisen, Ber. 1874, S. 1168; Ann. Chem. 180, S. 1. — 10) Heintz, Ann. Chem. 187, S. 250. — 11) Jacobsen, Ebend. 146, S. 103. — 12) Jacobsen, Ber. 1877, S. 855. — 13) Kasanzeff, Ber. 1875, S. 435. — 14) Simpson, Ann. Chem. 148, S. 351. — 15) Pinner, Ber. 1881, S. 1077. — 16) Claisen u. Claparède, Ebend. 1881, S. 349. — 17) Pinner, Ebend. 1882, S. 585. — 18) Louise, Compt. rend. 95, p. 602; JB. 1882, S. 754. — 19) Destrem, JB. 1882, S. 643. — 20) Nägeli, Ber. 1883, S. 496. — 21) Pinner, Ebend. 1882, S. 591. — 22) Kanonikoff, J. pr. Chem. [2] 31, S. 348.

3) Acetophoron, symm. Diisopropylidenacetone ($\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}.\text{CO}.\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$ bildet sich nach Baeyer neben Mesityloxyd bei der Einwirkung von Salzsäure auf Aceton^{8) 9)}. Nach E. Louise¹⁸⁾ bildet sich Phoron auch bei der Einwirkung von Aluminiumchlorid auf Aceton. Das durch Einwirkung von Kalk oder Natrium auf Aceton entstehende Phoron ist vielleicht nicht identisch mit dem mittelst Salzsäure gewonnenen [Kachler⁷⁾, vergl. dagegen Pinner²¹⁾]. Interessant ist seine Bildung aus Nitrosotriacetoneamin, welches beim Erwärmen mit starker Natronlauge glatt in Phoron, Wasser und Stickstoff zerfällt¹⁰⁾.

Zur Darstellung des Phorons verfährt man wie beim Mesityloxyd (s. Bd. IV, S. 353) angegeben ist. Man sättigt Aceton mit Salzsäuregas, lässt 8 bis 14 Tage stehen, und zersetzt das sich abscheidende, schwer bräunliche, grösstentheils aus Salzsäureverbindungen bestehende Oel vorsichtig mit alkoholischem Kali oder wässriger Natronlauge, destillirt das sich abscheidende leichte Oel über Kreidestückchen im Wasserdampfstrom und unterwirft es der fractionirten Destillation, wobei das zwischen 180° bis 200° Uebergehende gesondert aufzufangen wird^{8) 9)}.

Gelbliche ölige Flüssigkeit; erstarrt bei niedriger Temperatur zu grossen gelblichgrünen Prismen vom Schmelzpunkt 28°. Sein Geruch erinnert an Geranium und erzeugt Kopfschmerz und Uebelkeit⁸⁾. Es siedet bei 196°, ist unlöslich in Wasser, löst sich aber leicht in Aether und Alkohol. Das Molekularbrechungsvermögen fand Kanonnikow²²⁾ = 77,39, ber. 66,80. Concentrirte oder mit $\frac{1}{2}$ Vol. Wasser verdünnte Schwefelsäure verwandelt es in Mesitylen⁹⁾. Beim Kochen mit einer sehr verdünnten Schwefelsäure entsteht Aceton und Mesityloxyd, das weiterhin in Aceton zerfällt⁹⁾. Zinkchlorid oder Phosphorsäureanhydrid giebt wenig Aceton und Pseudocumol^{11) 12)}. Nach Baeyer⁸⁾ tritt vollständige Verkohlung ohne Bildung eines Kohlenwasserstoffs ein. Von verdünnter Salpetersäure wird es vollständig zu Essigsäure und Oxalsäure oxydirt⁹⁾; mit Kaliumpermanganat bildet sich wesentlich Aceton, Kohlensäure und Oxalsäure²¹⁾; mit Chlor liefert es Substitutionsproducte⁹⁾; mit Brom verbindet es sich zu einem Tetrabromid⁹⁾; mit Jodwasserstoffsäure entsteht eine krystallisirende Jodwasserstoffverbindung $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{OJ}_2$ ¹³⁾. Aehnlich, aber noch nicht rein isolirte Verbindungen geht es auch mit Chlor- und Bromwasserstoff ein. In dem rohen Producte der Einwirkung der Salzsäure auf Aceton sind solche Verbindungen enthalten. Kocht man dieselben mit Cyankalium in alkoholischer Lösung, so erhält man neben den schon beim Mesityloxyd beschriebenen Verbindungen ein Cyanid $\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_2$ ^{14) 15)}, aus welchem sich Phoronsäure¹⁶⁾ erhalten lässt (s. unten). Mit Benzaldehyd und Salzsäure giebt es kein Condensationsproduct, woraus nach Claisen¹⁶⁾ die Abwesenheit einer $\text{CO}.\text{CH}_2$ -Gruppe hervorgeht. Mit saurem schwefligsauren Natrium vereinigt es sich nach längerem Stehen zu diisobutylketondisulfosaurem Natrium²¹⁾. Mit Hydroxylamin giebt es Phoronoxim²⁰⁾.

Mit nascentem Wasserstoff (Behandeln mit Zink und Schwefelsäure) wird es zu Desoxyphoron reducirt⁹⁾; Natriumamalgam giebt harzartige Producte⁸⁾.

Jodwasserstoffphoron $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{OJ}$ entsteht beim Einleiten von Jodwasserstoffgas in eine Lösung von Phoron in concentrirte Jodwasserstoffsäure. Nicht ohne Zersetzung flüchtiges Oel, erstarrt in der Kälte zu nadelförmigen Krystallen, welche bei 13° schmelzen; wird von Wasser nicht zersetzt, von alkoholischem Kali dagegen in Phoron und Jodwasserstoff gespalten¹³⁾.

Phorontetrabromid $\text{C}_9\text{H}_4\text{OBr}_4$. Man tropft unter Abkühlung die berechnete Menge Brom zu in dem 10fachen Gewichte Schwefelkohlenstoff gelöstem Phoron und krystallisirt den nach dem Verdunsten des Schwefelkohlenstoffs hinterbleibenden festen Rückstand aus Alkohol um. — Farblose, durchsichtige, flache, meist sechseckige Prismen des monoklinen Systems (Bodewig). $a:b:c = 0,7172:1:?$; $\beta = 75^\circ 19'$; Formen $0P, \infty P, \infty R, \infty P$. Es schmilzt bei 88° bis 89° und zersetzt sich bei stärkerem Erhitzen unter Entwicklung von Bromwasserstoff; unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem, leicht in heissem Alkohol und in Aether. Durch Zink und Salzsäure wird es in Desoxyphoron übergeführt⁹⁾.

Desoxyphoron $\text{C}_{18}\text{H}_{38}\text{O} = 2\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O} - \text{O}$ bildet sich bei der Einwirkung von Zink und Schwefelsäure auf eine alkoholische Lösung von Phoron oder dessen Tetrabromid. Es krystallisirt aus Aether oder heissem Alkohol in kleinen weissen Nadeln, beim langsamen Verdunsten in wohl ausgebildeten, kurzen, quadratischen Prismen mit der Endfläche. In Wasser ist es unlöslich, schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in heissem und in Aether. Es schmilzt zwischen 108° und 109°, und sublimirt beim stärkeren Erhitzen ohne Zersetzung. Mit Wasserdämpfen ist es leicht flüchtig⁹⁾.

Diisobutylketondisulfonsäure $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{SO}_3\text{H}).\text{CH}_2.\text{CO}.\text{CH}_2.\text{C}(\text{SO}_3\text{H})(\text{CH}_3)_2$. Das Natriumsalz $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{S}_2\text{O}_7\text{Na}_2 + 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ bildet sich bei der Vereinigung von

Phoron mit Natriumdisulfit, und krystallisirt aus Alkohol in glänzenden Prismen. Sehr leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol²¹⁾.

Phoronoxim $C_9H_{14}NOH$ bildet sich bei der Einwirkung von Hydroxylamin auf Phoron. Weisse Tafeln vom Schmelzpunkt 48^0 ; siedet bei 218^0 ; unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, Ligroin, Schwefelkohlenstoff, sowie in Säuren und Alkalien.

Cyanid (Phoronsäurenitril?) $C_{11}H_{18}N_2O_2 = C_9H_{18}O_2(CN)_2$. Kocht man mit Salzsäuregas gesättigtes Aceton mit Cyankalium in alkoholischer Lösung, so erhält man neben einer Säure ein neutrales stickstoffhaltiges Krystallpulver, das aus siedendem Alkohol krystallisirt^{14) 15)}. Dasselbe verdankt seine Entstehung der Salzsäureverbindung des Phorons¹⁴⁾. Es krystallisirt in stark glänzenden weissen Blättchen, die oberhalb 320^0 schmelzen und unter einiger Zersetzung in sehr dünnen Blättchen sublimiren. Kalilauge ist ohne Einwirkung. In concentrirter Salzsäure und Schwefelsäure löst sie sich leicht auf, und aus ersterer Lösung scheiden sich grosse glänzende Prismen einer Salzsäureverbindung aus, die aber an der Luft zuletzt alle Salzsäure verlieren¹⁵⁾. Erwärmt man die Verbindung längere Zeit mit 30 bis 40 Thln. rauchender Salzsäure, so löst sich der Rückstand leicht und unter Ammoniakentwicklung in warmer Natronlauge, und beim Ansäuern scheidet sich

Phoronsäure $C_{11}H_{18}O_5 = C_9H_{16}O(COOH)_2$ ab, welche aus verdünntem Alkohol in glänzenden farblosen Prismen krystallisirt, unter Aufschäumen bei 184^0 schmilzt, wenig löslich in kaltem, schwer in heissem Wasser, leicht in Alkohol löslich ist. Durch alkalische Chamäleonlösung wird es in eine bei 190^0 unter Verflüchtigung schmelzende Säure $C_6H_8O_4$ übergeführt¹⁷⁾. Sie ist eine starke zweibasische Säure.

Das Calciumsalz $C_{11}H_{16}O_5 \cdot Ca + 3H_2O$ scheidet sich beim Abdampfen in aus kleinen glänzenden Prismen bestehenden Krusten ab, ist ziemlich schwer löslich auch in heissem Wasser. — Das saure Kaliumsalz $C_{11}H_{17}O_5K + \frac{1}{2}H_2O$ krystallisirt in Nadeln, ist leicht in Wasser, schwer in Alkohol löslich. — Das Silbersalz $C_{11}H_{16}O_5 \cdot Ag_2 + H_2O$ ist ein weisser krystallinischer, nicht lichtempfindlicher Niederschlag¹⁶⁾.

Der Aethylester $C_{11}H_{18}O_5 (C_2H_5)_2$ wird durch Erhitzen des neutralen Kaliumsalzes mit Bromäthyl dargestellt, bildet sich aber auch direct aus dem Cyanid durch Erhitzen mit Alkohol und concentrirter Schwefelsäure auf 100^0 . Weisse, lange, glänzende Prismen vom Schmelzpunkt 125^0 ; leicht löslich in Alkohol¹⁵⁾.

Phoronsäureamid entsteht beim Erhitzen des Aethylesters mit alkoholischem Ammoniak auf 100^0 . Glänzende farblose Prismen, schwer löslich in Alkohol, schmilzt erst über 300^0 ¹⁵⁾.

Phoronsäureanhydrid $C_{11}H_{16}O_4$ entsteht beim Erhitzen der Säure auf 190^0 , oder beim 48stündigen Erhitzen des Cyanids mit concentrirter Salzsäure auf 80^0 bis 100^0 , krystallisirt aus verdünntem Alkohol in farblosen, stark glänzenden Blättchen, ist schwer in heissem Wasser, leicht in heissem Alkohol löslich; schmilzt bei 138^0 und destillirt fast unzersetzt. Mit weingeistigem Ammoniak verwandelt es sich in das Imid $C_{11}H_{16}O_3 \cdot NH$; lange glänzende, bei 205^0 schmelzende Nadeln, schwer löslich in Alkohol¹⁶⁾.
C. H.

Phoronoxim s. unter Phoron (S. 315).

Phoronsäure $C_9H_{16}O_2$ nennt Montgolfier*) eine neben Camphinsäure beim Behandeln von Natriumcampher mit Luft entstehende Säure; sie scheint auch beim Kochen alkalisch-alkoholischer Lösungen von Camphinsäure unter Sauerstoffabsorption zu entstehen. Durch ihre Unlöslichkeit in Schwefelkohlenstoff wird sie von der Camphinsäure getrennt, und krystallisirt dann aus Alkohol in dicken Tafeln oder Blättern vom Schmelzpunkt 168^0 bis 169^0 ; sie scheint ohne Zersetzung zu destilliren; fast unlöslich selbst in siedendem Wasser, leicht löslich in Alkohol. Sie giebt mit Brom harzige Producte und wird von Salpetersäure heftig angegriffen. Das Drehungsvermögen der Säure ist $(\alpha)_D = +23^0$. Ihre Salze lösen sich in Alkohol.
C. H.

Phoronsäure aus Phoron s. unter d. Art. (S. 315).

Phosen syn. Synanthren s. d. Art.

Phosgen syn. Chlorkohlenoxyd; Phosgenäther syn. Chlorkohlensäureäther s. Bd. III, S. 1048.

*) Ann. ch. phys. [5] 14, p. 82; JB. 1877, S. 800; 1878, S. 648.

Phosgenit, quadratisch, kurzprismatisch bis dicktafelig durch $\infty P \infty . 0 P . \infty P . P$ ($107^{\circ} 17'$, $113^{\circ} 56'$) u. a. oder spitz pyramidal durch $8 P . 0 P$ u. a. Pyramiden, ziemlich vollkommen spaltbar parallel ∞P und $0 P$, im Bruche muschelig; gelblichweiss bis weingelb, grünlichweiss bis smaragdgrün, graulichweiss bis grau, glas-, wachs- und diamantglänzend, kantendurchscheinend bis durchsichtig, hat $H = 2,5$ bis $3,0$ und spec. Gew. $= 6,0$ bis $6,3$. $PbO \cdot CO_2 + PbCl_2$ nach den Analysen des von Matlock in England ¹⁾ und von der Grube Elisabeth bei Tarnowitz in Schlesien ²⁾.

Ki.

Phosgenspath syn. Phosgenit.

Phosoxycarbyl nannte Zeise ein durch Einwirkung von Phosphor auf alkoholische Kalilösung entstehendes braunes schlammiges Product.

Phosphacetsäure s. unter Aceton (Bd. I, S. 40).

Phosphäthsäure s. unter Aethyläther (Bd. I, S. 109).

Phospham, **Phosphamid**, **Phosphamsäure**, **Phosphanilid**, **Phosphanilsäure** s. unter Phosphorsäureamide.

Phosphammonium oder **Phosphonium** nennt man das in den Verbindungen des Phosphorwasserstoffs mit Halogenwasserstoffsäuren angenommene Radical PH_4 (s. unter Phosphorwasserstoff).

Phosphanilin syn. Phenylphosphin s. unter Phosphorradicale, organische.

Phosphatische Säure s. unter Phosphorsäuren.

Phosphenylverbindungen, **Phosphenylige Säure**, **Phosphenylsäure** s. unter Phosphorradicale, organische.

Phosphin. Ein wegen seiner Schönheit und Echtheit geschätzter rüthlich-gelber Farbstoff, der in Form eines feinen braunrothen Pulvers in den Handel kommt und als Nebenproduct bei der Fabrikation des Fuchsin nach dem Arsen-säure- wie auch nach dem Nitrobenzol-Verfahren gewonnen wird.

Die Isolirung des bei beiden Processen immer nur in sehr untergeordneten Mengen entstehenden Farbstoffes basirt im Wesentlichen auf seinem Verhalten gegen überschüssige Salpetersäure, welche selbst in der Wärme nicht verändernd auf ihn einwirkt und in nicht zu verdünnten Lösungen eine krystallinische Fällung hervorruft.

Behufs Darstellung des Phosphins werden die Mutterlaugen des Rohfuchsin bis zur Sättigung mit Alkali versetzt, wodurch ein Gemenge von Farbbasen etc. erhalten wird, aus welchem durch Behandeln resp. Erwärmen mit concentrirter Salpetersäure unter gleichzeitiger Zerstörung der begleitenden Verunreinigungen das Phosphin in Form eines Nitrates abgeschieden wird.

Der auf diesem Wege erhaltene Farbstoff ist nicht, wie früher angenommen wurde, ein einheitliches chemisches Individuum, sondern er enthält neben dem in überwiegender Menge vorhandenen Nitrat des Chrysanilins $C_{19}H_{15}N_3$ noch die Nitrate anderer, sehr wahrscheinlich homologer Basen, wie z. B. Chrysotoluidin, welche Körper jedoch bislang nicht im analysenreinen Zustande aus dem Farbstoff erhalten worden sind.

Das Phosphin ist in kaltem Wasser schwer, in heissem Wasser und Alkohol ziemlich leicht löslich, und zeigt alle Eigenschaften der sogenannten basischen Farbstoffe. Die wässrige, stark roth gefärbte Lösung giebt mit Alkali einen hellgelben flockigen Niederschlag von Farbbasen, der sich in Benzol und in Aether leicht mit intensiv grüner Fluorescenz löst, welches Verhalten als sehr empfindliche und charakteristische Reaction zum Nachweis des Phosphins resp. Chrysanilins benutzt werden kann. Verdünnte Salz- oder Schwefelsäure ist ohne Einwirkung und wird auch die Nuance des aufgefärbten Phosphins hierdurch nicht alterirt. Salpetersäure bewirkt in mässiger Verdünnung sofort oder nach kurzer Zeit einen Niederschlag, während dieselbe in concentrirtem Zustande (bei 1,48

Phosgenit: ¹⁾ C. Rammelsberg, Pogg. Ann. 85, S. 142; L. Smith, J. pr. Chem. 54, S. 125. — ²⁾ Krug von Nidda, Zeitschr. deutsch-geol. Ges. 2, S. 136.

Phosphin: ¹⁾ Fischer u. Körner, Ann. Chem. 226, S. 175; Ber. 17, S. 203. — ²⁾ Bernthsen, Ann. Chem. 224, S. 81; Ber. 16, S. 1809. — ³⁾ Renouf, Ber. 16, S. 1304. — ⁴⁾ Anschütz, Ber. 17, S. 433. — ⁵⁾ D. R. P. 37021 v. 5. Aug. 1886; Dingl. pol. J. 262, S. 283. — ⁶⁾ D. R. P. Nr. 29060 vom 11. März 1884; Ber. 17, S. 452, P.; D. R. P. Nr. 27789 vom 18. Decbr. 1883; Ber. 17, S. 339. P. — ⁷⁾ D. R. P. 29143 v. 1. April 1884; Ber. 17, S. 512. P.

spec. Gew.) den Farbstoff anscheinend ohne Veränderung mit rother Farbe löst. Kaliumdichromat bewirkt eine gelbe Fällung der Chromate der Farbbasen.

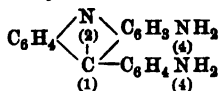
Zinkstaub entfärbt unter Bildung eines in kaltem Wasser schwer, in heissem Wasser und verdünnten Säuren leicht mit gelber Farbe löslichen Hydrokörpers. Die vom Zinkstaub abfiltrirte, hellgelb gefärbte Flüssigkeit verändert an der Luft ihre Farbe nicht.

Die hauptsächlichste Verwendung findet das Phosphin in der Färberei, der (mit Tannin gebeizten) Baumwolle, sowie in der Kattundruckerei, für welche letzteren Zweck es gewöhnlich in Form des leichter löslichen Chlorhydrats benutzt wird. In neuester Zeit ist ihm jedoch auf den genannten Gebieten in dem mit Chrysoidin nancirten Auramin⁶⁾ ein gefährlicher Concurrent erwachsen, der es in vielen Fällen vorthellhaft zu ersetzen im Stande ist. Für Wolle und Seide ist das Phosphin von geringerer Bedeutung, da der Preis desselben gegenüber den zahlreichen anderen gelben und orangen Woll- und Seidefarbstoffen ziemlich hoch ist. Billigere, Spuren von Fuchsin haltende, Sorten finden ausserdem in der Lederfärberei ein beschränktes Absatzgebiet. Die in den siebziger Jahren häufig angewandten Mischungen von Phosphin mit anderen Farbstoffen, so namentlich mit Safranin (für Baumwollponceau), sind heute durch zahlreiche Azofarbstoffe ersetzt und nur noch selten im Gebrauch.

Chrysanilin. Die im Phosphin in überwiegender Menge vorhandene Farbbase, das Chrysanilin, ist von Fischer und Körner¹⁾ durch Ausfällen mit Alkali, Ueberführen in die Benzolverbindung und Zersetzen derselben im reinen Zustande isolirt und als Diamidophenylacridin erkannt worden. Den Beweis für den Zusammenhang des Chrysanilins mit dem Phenylacridin, den auch Berntsen²⁾ vermuthete, erbrachten genannte Forscher dadurch, dass sie das Chrysanilin zunächst in eine Diazoverbindung überführten und diese direct durch Kochen mit Alkohol zersetzen, wodurch sie, ähnlich wie E. und O. Fischer, vom Paraleukanilin zum Triphenylmethan, zur Muttersubstanz des Chrysanilins gelangten, die sich als identisch mit dem kurz zuvor von Berntsen u. Bender³⁾ aus Benzo-

säure und Diphenylamin gewonnenen Phenylacridin $C_6H_4 \begin{smallmatrix} N \\ \diagup \quad \diagdown \\ C \\ \diagdown \quad \diagup \\ C_6H_5 \end{smallmatrix} C_6H_5$ erwies.

Auch auf synthetischem Wege gelang es Fischer und Körner, das Chrysanilin darzustellen, indem sie das von Renouf⁵⁾ durch Reduction des Condensationsproductes von o-Nitrobenzaldehyd mit Anilin bei Gegenwart von Chlorzink erhaltene Triamidotriphenylmethan mit Arsensäure oxydirten. Die sich hieraus ergebende Constitution des Chrysanilins wird durch die Formel



versinnlicht, die zugleich die nahen Beziehungen des Chrysanilins resp. Phenylacridins zu den Triphenylmethanfarbstoffen veranschaulicht. Dagegen steht der Nachweis, dass die Farbkörper, welche den Angaben von Ewer und Pick⁷⁾ zufolge durch Reduction resp. Condensation von Nitroderivaten des Benzoyldiphenylamins entstehen, thatsächlich Chrysanilin enthalten, noch aus.

In Ergänzung des bereits Bd. I, S. 629 über die Eigenschaften des Chrysanilins Mitgetheilten ist noch anzuführen, dass die reine Base $C_{19}H_{15}N_3$ aus 50-procentigem Alkohol mit 2 Mol. Wasser in goldgelben Nadeln oder flachen Spiecen krystallisirt. Die Krystalle sintern bei 150° zusammen, schmelzen bei 267° bis 270° und lassen sich in kleinen Quantitäten ohne Zersetzung destilliren. Von seinen Homologen resp. den im Phosphin ausser demselben noch vorhandenen Basen unterscheidet sich das Chrysanilin durch seine geringere Löslichkeit in Alkohol und in Benzol. Es zeigt die allen Acridinen eigene Fluorescenz in hohem Grade und giebt seine nahen Beziehungen zu diesen Körpern auch dadurch zu erkennen, dass es bei der Oxydation mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure (allerdings nur zum geringsten Theil) Acridin abspaltet⁴⁾. Von Derivaten des Chrysanilins ist ausser den l. c. beschriebenen auch die Diacetylverbindung dargestellt worden⁴⁾.

Chrysophenol. Beim Erhitzen von Chrysanilin mit Salzsäure auf 180° entsteht unter Eliminirung einer Amidogruppe resp. unter gleichzeitiger Bildung von Salmiak das Chrysophenol $C_{19}H_{11}NH_2.OH$, ein Körper, der neben den schwach zum Ausdruck gelangenden Eigenschaften eines Phenols noch stark basischen Charakter besitzt und noch intensiv gelb gefärbt ist. Das Chrysophenol ist unlöslich in kohlensauren, leicht löslich in verdünnten ätzenden Alkalien und bildet

mit Säuren zwei Reihen von Salzen. Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat geht es in eine Säure über, die bei der Destillation mit Kalk Pyridin liefert ¹⁾).

Ueber die Entstehungsweise des Chrysanilins beim Fuchsinprocess sind von Fischer und Körner Betrachtungen angestellt worden, auf welche hierdurch verwiesen wird ¹⁾).

Anhangsweise sei erwähnt, dass mit dem Namen „Azophosphine“ eine Anzahl gelber bis brauner Farbstoffe bezeichnet worden ist, welche durch Einwirkung von Nitrodiazobenzolsalzen oder Homologen auf m-Phenylendiamin erhalten werden ⁵⁾. C. Harn.

Phosphin syn. Phosphorwasserstoff (s. d. Art.).

Phosphine, Phosphinbasen, Phosphorbasen nennt man die Alkylsubstitutionsproducte des Phosphors (s. Phosphorradicale, organische).

Phosphingelb syn. Phosphin s. S. 316.

Phosphobenzol, Diphenylphenyl $C_6H_5 \cdot P = P \cdot C_6H_5$ erhielten Köhler und Michaelis bei der Einwirkung von Phosphorylchlorid auf Phenylphosphin (s. unter Phosphorradicale, organische).

Phosphocorit syn. Kryptolith.

Phosphor. Im Jahre 1669 entdeckte ¹⁾ Brandt in Hamburg bei alchymistischen Arbeiten, zu welchen er sich der Asche des Menschenharnes bediente, den Phosphor. Bald darauf gelang es Kunkel ebenfalls diese Substanz zu gewinnen, und von ihm rührt die erste Veröffentlichung des Verfahrens her. Wegen des geringen Phosphorgehaltes im Harn war die Ausbeute nur klein [Hellot erhielt 1737 aus 3 Oxhoft (etwa 700 l) Harn, eine Unze (= 30 g) Phosphor] und der Preis des Phosphors sehr hoch. Erst im Jahre 1769 beobachtete Gahn das Vorkommen des Phosphors in den Knochen, und Scheele lehrte jenen daraus zu gewinnen.

Seinen Namen erhielt der Phosphor wegen seiner Eigenschaft im Dunkeln zu leuchten (*φῶς*, Licht; *φέρειν*, tragen; *φωσφόρος*, Lichtträger). Das chemische Zeichen des Phosphors ist P oder Ph, sein Atomgewicht 31. Schrötter ²⁾ erhielt als Mittel von 10 Bestimmungen (Verbrennung zu Phosphorsäureanhydrid) 31,0274; Dumas ³⁾ (aus fünf Chlorbestimmungen des PCl_3) 31,05. Früher fand Jacquelin ⁴⁾ 29,83; Pelouze ⁵⁾ 32,024, Berzelius ⁶⁾ 31,166, 31,176, 31,6 und 31,9. Lavoisier hatte 28, Davy 26,2, Thompson 24,5 und 32,9, und V. Rose 35 gefunden ⁷⁾.

In seinen Verbindungen tritt der Phosphor gewöhnlich drei- oder fünfwerthig auf.

In der Natur findet sich der Phosphor nur in Form von phosphorsauren Salzen und Phosphormetallen. Apatit, Phosphorit, Wawellit, Triphylin, Vivianit, Raseneisenstein, Struvit, Grünbleierz, Sombrierit (durch Einwirkung von Guanosalzen auf Korallenkalk entstandenes Calciumphosphat) und die Koprolithen (versteinerte Excremente vorweltlicher Landthiere) Steinkohle und Cannelkohle ⁸⁾ enthalten Phosphor; ebenso manche Meteoriten.

Phosphor: ¹⁾ Kopp, Geschichte der Chemie. — ²⁾ Schrötter, J. pr. Chem. 53, S. 435. — ³⁾ Dumas, Ann. Chem. 113, S. 23. — ⁴⁾ Jacquelin, J. pr. Chem. 55, 203; 57, S. 57, 15. — ⁵⁾ Pelouze, Compt. rend. 20, p. 1053. — ⁶⁾ Berzelius, Gilb. Ann. 53, S. 393. — ⁷⁾ Gmelin-Kraut's Handb. 6. Aufl., 1, 2. Abthl., S. 102. — ⁸⁾ Fleck, Verbessertes Verfahren der Phosphorfabrikation, Leipzig 1855. — ⁹⁾ Wöhler, Ann. Chem. 45, S. 249. — ¹⁰⁾ Wöhler, Pogg. Ann. 17, S. 179. — ¹¹⁾ Donovan, Phil. Mag. [4] 2, p. 202; JB. 1851, S. 312. — ¹²⁾ Fourcroy u. Vauquelin, Gmelin-Kraut's Handb. 6. Aufl., 1, 2. Abthl., S. 95. — ¹³⁾ Cari-Montrand, Compt. rend. 38, p. 864; Rép. chim. appl. 3, p. 244; JB. 1854, S. 301; 1861, S. 110. — ¹⁴⁾ Hargreaves, Chem. News 22, p. 170; JB. 1870, S. 959. — ¹⁵⁾ Thomas, Chem. Centr. 1881, S. 671. — ¹⁶⁾ Hertz u. Bärwald, Berl. Acad. Ber. 32, S. 2, 133. — ¹⁷⁾ Wittstock, Ebend. 32, S. 2, 125. — ¹⁸⁾ Dulk, Ebend. 34, S. 1, 247. — ¹⁹⁾ Wackenroder, J. pr. Chem. 2, S. 340. — ²⁰⁾ Liebig, Ann. Pharm. 11, S. 260. — ²¹⁾ Böttger, Schweigg. J. 67, S. 141; J. pr. Chem. 12, S. 361. — ²²⁾ Casaseca, J. pharm. 16, p. 202. — ²³⁾ Blondlot, Ebend. [4] 1, p. 73; JB. 1865, S. 126. — ²⁴⁾ Schiff, Ann. Chem. 118, S. 88; Ann. Chem. Suppl. 4, S. 37. — ²⁵⁾ Lockyer, Chem. News 40, p. 401; JB. 1879, S. 177. — ²⁶⁾ Trautwein u. Buchner, Kastn. Arch. 10, S. 127, 504. — ²⁷⁾ Whewell, Chem. News 39, p. 144; JB. 1874, S. 223; 1879, S. 223. — ²⁸⁾ Pelletier, Ann. ch. phys. 24, p. 270. — ²⁹⁾ Story-Maskelyne, Tagebl. d. naturf. Vers. z. Wiesbaden. 1873, S. 128. — ³⁰⁾ Douglas Hermann, Ebend.; Berl. Acad. Ber. 1873, S. 1415. — ³¹⁾ Mitscherlich, Berl. Acad. Ber. 1855, S. 409; Ramsay u. Masson, Ber. 1880, S. 2147. — ³²⁾ Blondlot, Compt. rend. 63, p. 397; Desains, Ebend. 23, p. 149. — ³³⁾ Schrötter, Person, Ann. ch. phys. [3] 21, p. 295. — ³⁴⁾ Kopp, Ann. Chem. 93, S. 129; Pelletier,

Durch die Verwitterung gelangt die Phosphorsäure in den Ackerboden und von hier in die Pflanzen. Manche derselben, z. B. die Getreide, enthalten viel Phosphate, besonders in den Körnern. Durch Genuss derartiger Pflanzen oder Pflanzentheile gelangt die Phosphorsäure in den Thierkörper, in dessen Knochen sie sich vorzugsweise in Form von Calciumphosphat anhäuft.

Durch die Excremente und den Harn gelangen die Phosphate wieder auf den Erdboden zurück und bilden im Dünger einen sehr wichtigen Bestandtheil.

Manche Guanosorten bestehen zum grössten Theil aus Calciumphosphat.

Zur Gewinnung des Phosphors bedient man sich seit Scheele's Vorschlag bis auf den heutigen Tag ausschliesslich der Knochen, indem man diese mit einer Säure behandelt und das erhaltene, in Wasser lösliche primäre Calciumphosphat mit Kohle glüht. Soll die werthvolle Leimschubstanz der Knochen gewonnen werden, so sind dieselben zuerst mit Wasser unter hohem Dampfdruck zu extrahiren, wodurch der Leim in Lösung geht, oder man digerirt die durch Kochen mit Wasser entfetteten Knochen mit verdünnter Salzsäure (7° B.), und erhält so eine

- Gmelin-Kraut's Handb. 6. Aufl., 1. 2. Athl., S. 101. — ³⁵) Pisani u. de Franchis, Berl. Acad. Ber. 1875, S. 70; Kallhofert, Jahrb. pr. Pharm. 21, S. 254. — ³⁶) Gladstone u. Dale, Phil. Mag. [4] 18, p. 30; JB. 1859, S. 73; Grothuss, N. Gehl. J. 9, S. 228. — ³⁷) Böckmann, Fourcroy u. Böttger, Gmelin-Kraut's Handb. 6. Aufl. 1. 2. Abthl., S. 101; Rose, Pogg. Ann. 32, S. 469. — ³⁸) Bellani, Giorn. di fisica p. 1813. — ³⁹) Gernex, Compt. rend. 63, p. 217; 95, p. 1278. — ⁴⁰) de Lucchi, Ann. Phys. Beibl. 6, S. 221. — ⁴¹) Remsen u. Kaiser, Am. Chem. J. 4, p. 459; JB. 1883, S. 312. — ⁴²) Hell, JB. 1883, S. 312 Anmerk. — ⁴³) Pelletier, Ann. chim. 4, p. 3; Marignac, N. Arch. ph. nat. 39, p. 217; JB. 1870, S. 107. — ⁴⁴) Dalton, Mitscherlich, Heinrich s. Gmelin-Kraut's Handb. l. c. S. 102; V. Meyer, Ber. 1881, S. 1453. — ⁴⁵) Hittorf, Pogg. Ann. 126, S. 193. — ⁴⁶) Schrötter, Wien. Acad. Ber. 1848, S. 130; Ann. Chem. 68, S. 247. — ⁴⁷) Schönbein, Pogg. Ann. 75, S. 377; Damien, Ann. Phys. Beibl. 5, S. 579. — ⁴⁸) Davy, Graham, Vogel s. Gmelin-Kraut's Handb. l. c. S. 112. — ⁴⁹) Deschamps, Compt. rend. 52, p. 355. — ⁵⁰) Berzelius, Lehrb. 5. Aufl., 1, S. 195. — ⁵¹) Marchand, J. pr. Chem. 50, S. 1; Fischer, Ebend. 35, S. 312; 39, S. 48. — ⁵²) Schrötter, J. pr. Chem. 58, S. 158. — ⁵³) Meissner, Göttinger Nachrichten. 1862, S. 213; Schönbein, Gmelin-Kraut's Handb. l. c. S. 114. — ⁵⁴) W. Schmid, J. pr. Chem. 98, S. 414. — ⁵⁵) W. Müller, Ber. 3, S. 84; Ann. Phys. 141, S. 95. — ⁵⁶) W. Müller-Erbach, Ber. 1879, S. 2130. — ⁵⁷) Joubert, JB. 1874, S. 147. — ⁵⁸) Chappuis, Bull. soc. chim. [2] 35, p. 419; JB. 1881, S. 116; Blondlot, Compt. rend. 66, p. 351. — ⁵⁹) Stiasny, Dingl. pol. J. 199, S. 414. — ⁶⁰) Mc. Leod, Chem. Soc. J. 37, p. 118; JB. 1880, S. 246. — ⁶¹) Kingzett, Chem. News 41, p. 76; 42, p. 34; Chem. Soc. J. 37, p. 792; JB. 1880, S. 246. — ⁶²) Leeds, Ann. N. Y. Acad. of Sciences 1, p. 363; Ann. Chem. 200, S. 286; JB. 1880, S. 247, 249. — ⁶³) Schönbein u. Bohlig, JB. 1863, S. 167; vergl. Carius, Ebend. 1874, S. 190; Berthelot, Ebend. 1877, S. 226. — ⁶⁴) Mulder, J. pr. Chem. 91, S. 111. — ⁶⁵) Dusart, Compt. rend. 43, p. 1126. — ⁶⁶) Blondlot, Ebend. 52, p. 1197. — ⁶⁷) Christofle u. Beilstein, Ebend. 56, p. 399. — ⁶⁸) van Embden, Zeitschr. Chem. 1871, S. 1, 2, 312. — ⁶⁹) Salet, Ann. ch. phys. [4] 28, p. 56; Bull. soc. chim. [2] 13, p. 289; JB. 1870, S. 173. — ⁷⁰) Ciamician, Wien. Acad. Ber. 2. Abthl. 77, S. 839; 78, S. 867. — ⁷¹) Haagen, Pogg. Ann. 131, S. 117; Compt. rend. 73, p. 1056; JB. 1871, S. 166; Schrötter, Pogg. Ann. 81, S. 299. — ⁷²) Oppenheim, Bull. soc. chim. [2] 1, p. 163; JB. 1864, p. 139. — ⁷³) Damoiseau, Compt. rend. 91, p. 883; JB. 1880, S. 272; Philipps, Murray u. Berzelius s. Gmelin-Kraut l. c., S. 107. — ⁷⁴) W. Müller, Berl. Acad. Ber. 3, S. 84. — ⁷⁵) Rose, Pogg. Ann. 27, S. 563. — ⁷⁶) Marchand, J. pr. Chem. 20, S. 506. — ⁷⁷) Pelouze, Ann. ch. phys. 50, p. 83. — ⁷⁸) Mulder, J. pharm. 23, p. 20. — ⁷⁹) Baudrimont, Compt. rend. 61, p. 857. — ⁸⁰) Vulpis, Arch. Pharm. [3] 13, S. 38. — ⁸¹) Procter, Chem. News 39, p. 245; JB. 1879, S. 246. — ⁸²) Köhler u. Schimpf, Dingl. pol. J. 199, S. 510; Schacht, Pharm. J. Trans. [3] 11, p. 484; JB. 1880, S. 270. — ⁸³) Poggiale, J. pharm. [3] 36, p. 241. — ⁸⁴) Sotnitschewsky, Zeitschr. physiol. Chem. [3] S. 391. — ⁸⁵) Cazeneuve, Compt. rend. 89, p. 990; JB. 1879, S. 993. — ⁸⁶) Selmi, Gazz. chim. ital. 10, p. 437; Ber. 1880, S. 2094, 2440. — ⁸⁷) Fränkel u. Röhmann, Zeitschr. physiol. Chem. 4, S. 439. — ⁸⁸) H. Meyer, Arch. experim. Pathol. u. Pharmacol. 14, S. 313. — ⁸⁹) Rosenbaum, Ebend. 15, S. 450. — ⁹⁰) Briliant, Ebend. 15, S. 439. — ⁹¹) Cross u. Higgin, Chem. Soc. J. 35, p. 249; JB. 1879, S. 177. — ⁹²) Chem. Centr. 1878 u. 1879, S. 9. — ⁹³) Ann. Phys. Beibl. 6, S. 317. — ⁹⁴) Ber. 1882, S. 416, 1736. — ⁹⁵) Carnot, Compt. rend. 99, p. 154; Ber. 1884, S. 404. — ⁹⁶) Seubert, Ann. Chem. 49, S. 346. — ⁹⁷) J. pharm. [5] 6, p. 17; Chem. Centr. 1882, S. 611.

Lösung, welche saures Calciumphosphat neben Chlorcalcium enthält, während der Knorpel, welcher die Form der Knochen beibehalten hat, zurückbleibt und auf Leim verarbeitet wird (Fleck ⁸).

Die pulverigen Abfälle der für die Zuckerfabriken hergestellten Knochenkohle bilden ein sehr geeignetes Material zur Phosphorfabrikation, ebenso die weissgebrannten Knochen (Knochenasche), welche schon Scheele anwandte. Dieselben enthalten etwa 80 Proc. Calciumphosphat neben Calciumcarbonat.

Jenes Calciumphosphat (Tricalciumorthophosphat) $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ entlässt beim stärksten Glühen mit Kohle den Phosphor nicht, wohl aber findet dies statt, wenn metaphosphorsaures Calcium $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$ angewandt wird, welches durch Erhitzen von Monocalciumorthophosphat $\text{CaH}_4(\text{PO}_4)_2$ gewonnen wird. Die Darstellung des letzteren aus der Knochenasche geschieht durch Zerlegen derselben mit Schwefelsäure. In verbleiten Kästen wird die grobgemahlene Knochenasche mit kochendem Wasser und 60 grädiger Schwefelsäure angerührt. Nach Fleck verwendet man ein den Knochen gleiches Gewicht an Säure. Durch öfteres Dampfeinleiten wird die Zersetzung befördert. Nach 24 Stunden wird durch Wasserzusatz das Absetzen des Gypses erleichtert und hierauf die oben befindliche Phosphatlösung abgezogen. Der Bodenschlamm ist noch mehrmals mit Wasser auszulaugen und die so erhaltenen schwachen Lösungen dienen bei der folgenden Operation statt reinen Wassers. Die Phosphatlauge wird in Bleipfannen bis zu 45° B. eingedampft, wobei sich noch Gyps ausscheidet. Hierauf fügt man auf je 177,5 kg Lauge 47 kg grobes Holzkohlenpulver zu und verdampft unter Umrühren bis die Masse sich ballt, worauf dieselbe durch Siebe gedrückt und dann vollends getrocknet wird.

Die schwarze Masse unterwirft man in Retorten aus feuerfestem Thon der Destillation. Die Form der Retorte ist entweder die einer Röhre von elliptischem Querschnitt oder diejenige einer Flasche, deren Hals mit den Vorlagen verbunden wird. Eine grössere Zahl dieser Retorten befindet sich in demselben Ofen, dessen abgehende Feuerungsgase noch zum Eindampfen der Phosphatlauge verwendet werden.

Die Vorlagen, in welchen sich der rohe Phosphor verdichtet, bestehen aus thönernen Glocken, welche in mit Wasser gefüllte Schalen eingestellt sind. Durch weite Röhren sind die beiden je einer Retorte dienenden Glocken unter einander verbunden. Bald nach Erreichung der Glühhitze treten aus der letzten Vorlage dichte Dämpfe, welche sich von selbst entzünden und mit weissleuchtender Flamme brennen. Die entweichenden Gase sind vorzugsweise Phosphorwasserstoff und Kohlenoxyd. Nach 36 bis 48 Stunden hört die Gasentwicklung auf, und lässt somit das Ende der Operation erkennen. Erst nach dem Erlöschen des Feuers werden die Vorlagen abgenommen und die auf ihrer Unterlage befindlichen Phosphorkrusten unter Wasser abgestossen. Das erhaltene Product ist mehr oder weniger roth oder gelb gefärbt von amorphem Phosphor, und wird dadurch gereinigt, dass man es in geschmolzenem Zustande unter Wasser durch einen Sack aus feinem Leder oder durch einen porösen Stein hindurchpresst. Im ersteren Falle liefert eine Hebelpresse den nöthigen Druck, im anderen wird die Pressung durch Hochdruckdampf bewirkt.

Auch durch eine nochmalige Destillation aus einer gusseisernen Retorte wird der rohe Phosphor gereinigt. Hierbei muss der nach unten gebogene Retortenhals in das Wasser der Vorlage eintauchen, damit der Phosphor nicht mit der Luft in Berührung kommt.

Wird roth gefärbter Phosphor unter Wasser geschmolzen, welchem man Kaliumdichromat und Schwefelsäure zugefügt hat, so wird der Phosphor alsbald farblos und klar (Wöhler ⁹). Es ist Gebrauch, den Phosphor in Form von Stangen in den Handel zu bringen, welche durch Aufsaugen des geschmolzenen Phosphors in etwas conische Glasröhren und Eintauchen derselben in kaltes Wasser erhalten werden. Nach dem Erstarren werden die Phosphorstangen herausgestossen. Das Aufsaugen des Phosphors geschieht mittelst der Wasserluftpumpe oder eines Kautschukballes. Statt dieser gefährlichen Operation benutzt man im Grossen einen kupfernen Kessel, in welchem der Phosphor unter Wasser geschmolzen wird und von da in eine Kupferröhre läuft, welche sich halb in kaltem, halb in warmem Wasser befindet. Die erstarrte Phosphorstange wird herausgezogen und mit einer Scheere in passende Stücke zerschnitten. Da Phosphor fortwährend nachfließt, so bleibt die Operation im Gange bis aller Phosphor geformt ist ¹⁰).

Die Ausbeute an Phosphor ist $4\frac{1}{2}$ bis $5\frac{1}{2}$ Proc. vom Gewicht der Knochen, oder 8 bis 10 Proc. von demjenigen der Knochenasche. Natürlich bleibt im Retortenrückstande mindestens $\frac{1}{2}$ des in den Knochen enthaltenen Phosphors zurück, da aus dem Metaphosphat Tricalciumorthophosphat entsteht, welches durch Kohle nicht weiter zerlegt wird. Die Anwendung von Phosphorsäure statt des Meta-

phosphats ergibt aber einen noch grösseren Phosphorverlust, weil ein Theil der Phosphorsäure sich in der Glühhitze verflüchtigt, noch ehe die Kohle reducierend auf dieselbe wirken konnte und auch der Wasserstoffgehalt der Phosphorsäure die Bildung von Phosphorwasserstoff ausserordentlich befördert.

Wöhler¹⁰⁾ schlug vor, zur Phosphorgewinnung die Knochenasche durch Glühen mit feinem Quarzsand und Kohle zu reduciren, wobei ein Calciumsilicat zurückbleibt, während Phosphordampf und Kohlenoxyd aus den Retorten entweichen. Dieses Verfahren liefert, theoretisch betrachtet, allen Phosphor aus den Knochen und soll auch in einer Lyoner Fabrik eingeführt sein. Indessen stellen sich doch Schwierigkeiten insofern dieser Methode entgegen, als eine ausserordentlich hohe Temperatur nöthig ist und doch niemals eine völlige Zersetzung der angewandten Knochenasche erreicht wird.

Zur Gewinnung des Phosphors wurde auch die Reduction des phosphorsauren Bleies, auch des natürlichen (Donovan¹¹⁾), durch Kohle vorgeschlagen (Fourcroy und Vauquelin¹²⁾), und die Zerlegung eines glühenden Gemenges von phosphorsauerm Calcium und Kohle durch Salzsäuregas empfohlen (Cari-Montrand¹³⁾).

Hargreaves¹⁵⁾ berechnet die colossalen Mengen Phosphor, welche bei der Umwandlung des Roheisens in Schmiedeeisen verloren, d. h. in die Schlacke gehen. In Cleveland allein beträgt per Jahr dieser Verlust circa 18750 Tons Phosphor. Thomas¹⁶⁾ u. A. gaben Verfahren an, aus den phosphorsäurehaltigen Schlacken, welche beim Entphosphoren des Roheisens in der Bessemerbirne erhalten werden, Calciumphosphat zu gewinnen (s. d.).

Sehr häufig enthält der käufliche Phosphor nicht unbeträchtliche Mengen an Arsen, welches aus der verwendeten Schwefelsäure stammt. Die Entfernung des Arsens gelingt nicht durch Destillation oder Krystallisation, und nur bei öfterem Digeriren mit verdünnter Salpetersäure (1,1 spec. Gew.) wird das Arsen nahezu ganz aus dem Phosphor ausgezogen, was aber mit dem Verlust von $\frac{5}{6}$ des Phosphorgewichtes verbunden ist [Hertz und Bärwald¹⁸⁾, Wittstock¹⁷⁾].

Wird arsenhaltiger Phosphor in verdünnter Salpetersäure gelöst, so scheidet sich beim Abdampfen der Lösung in Folge der Wirkung der phosphorigen Säure alles Arsen als schwarzes Pulver aus [Dulk¹⁸⁾, Wackenroder¹⁹⁾, Liebig²⁰⁾].

Die Befreiung des Phosphors von der sogenannten amorphen Modification kann ausser durch Digestion mit Kaliumdichromatlösung und Schwefelsäure (s. o.) auch durch Behandeln mit sehr verdünnter Salpetersäure oder Chlorwasser erzielt werden. In gleicher Weise wirkt eine erwärmte Lösung von Kaliumhydroxyd in 75 proc. Weingeist. Der auf letztere Art entfärbte Phosphor erstarrt unter der Flüssigkeit bei gewöhnlicher Temperatur erst nach einigen Wochen, schnell bei $-2,5^{\circ}$, worauf er seinen gewöhnlichen Schmelzpunkt zeigt (Böttger²¹⁾).

Das Granuliren des Phosphors geschieht durch Schütteln desselben mit warmem Weingeist von 36° B. bis zum Erstarren (Casaseoa²²⁾). Sehr feine Zertheilung gelingt nur mit reinem Phosphor und Anwendung von Harn oder Harnstofflösung, Lösung von Zucker, Gummi, Dextrin, Leim, Holzgeist, Aceton, verdünntem Kleister, Ammoniumcarbonat oder kohlensäurehaltigem Wasser, Salmiakgeist, also auch mit Flüssigkeiten, welche sich durch Dichte, Zähigkeit oder Gasentwicklung vor dem Wasser auszeichnen, mit welchem das Pulverisiren des Phosphors am wenigsten gut gelingt [Blondlot²³⁾, Schiff²⁴⁾].

Nach Lockyer²⁵⁾ gab sogenannter reiner Phosphor, im Vacuum erhitzt, etwa 70 Vol. eines wesentlich aus Wasserstoff bestehenden Gases.

Der gewöhnliche Phosphor ist im reinen Zustande farblos, wird aber am Lichte rasch gelb, dann roth. Rasch erstarrt ist er undurchsichtig oder trübe, langsam erstarrt wasserklar. Bei gewöhnlicher Temperatur lässt er sich wie Wachs schneiden, in der Kälte ist er spröde. Grössere Mengen geschmolzenen Phosphors liefern beim Erkalten erbsengrosse Dodekaëder und Octaëder [Trautwein und Buchner²⁶⁾, Whewell²⁷⁾]. Aus der Lösung in ätherischen Oelen und in Schwefelphosphor krystallisirt der Phosphor ebenfalls in Octaëdern (Peltier²⁸⁾). In luftleeren oder mit indifferenten Gasen erfüllten Röhren sublimirt der Phosphor bei Lichtabschluss in kleinen diamantglänzenden Kryställchen mit sehr vielen Flächen. Story-Maskelyne²⁹⁾ zählte 194 [Mitscherlich³¹⁾, Blondlot³²⁾, Douglas Herman³⁰⁾].

Ueber die lichtbrechende Kraft des flüssigen Phosphors s. Damien⁴⁷⁾.

Das specif. Brechungsvermögen des Phosphors ist nach Haagen⁷¹⁾ (für die Wasserstofflinie (α) = 0,4816, das Refractionsäquivalent = 14,93.

Das specif. Gewicht des festen Phosphors ist bei 10° nach Schrötter⁷¹⁾ zwischen 1,826 und 1,84; nach Kopp³⁴⁾ 1,826; nach Pisani und de Franchis³⁶⁾ bei 0° 1,83676; bei 20° 1,82321; bei 44° 1,80681.

Das specif. Gewicht des flüssigen Phosphors fand Schrötter⁷¹⁾ bei 45°

zu 1,88; Kopp bei 44° zu 1,743; Pisani und de Franchis bei 40° zu 1,74924, bei 100° zu 1,69490, bei 200° 1,60270 und bei 280° zu 1,52867. Gladstone und Dale³⁶⁾ fanden früher das specif. Gewicht des festen Phosphors bei 35° zu 1,823, und des flüssig gebliebenen bei 35° zu 1,763. Böckmann³⁷⁾ fand 1,896, Fourcroy 2,0332 und Böttger 2,089 (bei 17°), doch sind diese Angaben nicht zuverlässig.

Ramsay und Masson³¹⁾ fanden neuerdings das specif. Gewicht beim Siedepunkt = 1,4850, und das specif. Volumen = 0,6734. Das Atomvolumen des freien Phosphors berechneten sie zu 20,91, das des gebundenen zu 25,3.

Der Schmelzpunkt des Phosphors liegt nach Schrötter bei 44,3°, nach Kopp bei 44°, nach Desains³²⁾ und Person³³⁾ bei 44,2°, nach Heinrich bei 46,25°, nach Davy bei 44,5°. Nach Pelletier³⁴⁾ kühlt sich der geschmolzene Phosphor bis 37,5° ab, erstarrt, und erwärmt sich hierbei wieder auf 45°.

Oft bleibt der geschmolzene Phosphor bei niedriger Temperatur lange Zeit flüssig, erstarrt aber leicht beim Berühren mit einem Glasstabe oder mit festem Phosphor. Besonders schön zeigt diesen Zustand der Ueberschmelzung der unter weingeistiger Kalilauge geschmolzene Phosphor (s. oben Reinigung des Phosphors). Auch eine unter Wasser befindliche Schicht einer Lösung von Phosphor in Schwefelkohlenstoff hinterliess nach Kallhofert³⁵⁾ nach dem Verdunsten des Schwefelkohlenstoffs flüssigen Phosphor, der selbst nach 9 Monaten noch nicht erstarrte und selbst bei -15° nicht fest wurde [s. auch Grotthuss³⁶⁾, Schrötter, Rose³⁷⁾, Bellani³⁸⁾ und Gernez³⁹⁾]. Ueber specif. Wärme des überhitzten Phosphordampfes s. de Lucchi⁴⁰⁾.

Als weisse schneeartige Masse erhielten J. Rensen und Kaiser⁴¹⁾ den Phosphor bei der Destillation im Wasserstoffstrom und raschem Abkühlen. Diese Form des Phosphors entspricht den Schwefelblumen. Hell⁴²⁾ erhielt solch weissen Phosphor häufig bei der Destillation roher phosphorhaltiger Jodwasserstoffsäure.

Der Siedepunkt des Phosphors liegt nach Pelletier⁴³⁾ bei 290°, nach Dalton⁴⁴⁾ bei 288°, nach Mitscherlich bei 260°, nach Heinrich bei 250°. Die specif. Wärme von Phosphor in Schwefelkohlenstofflösungen s. Marignac⁴⁵⁾.

Das specif. Gewicht des Phosphordampfes fand Dumas zu 4,335, Mitscherlich zu 4,58, Deville und Troost zu 4,35 bei 500° und 4,5 bei 1040°, berechnet 4,29. Die Dampfdichte des Phosphors wäre hiernach auch bei höherer Temperatur constant und entspräche dem Molekulargewicht 124; d. h. 4 Atome Phosphor sind zu einem Phosphormolekül vereinigt; V. Meyer⁴⁴⁾ fand jedoch, dass bei hoher Temperatur die Dampfdichte erheblich kleiner ist, als der Formel P_4 entspricht. Wahrscheinlich wird bei genügend hoher Temperatur die Zusammensetzung P_2 für das Phosphormolekül ermittelt werden.

Die Dampfspannung des gewöhnlichen Phosphors und diejenige der anderen Phosphormodifikationen bei verschiedenen Temperaturen ist von Hittorf⁴⁵⁾ und von Schrötter⁴⁶⁾ bestimmt worden.

Der Phosphor verdampft unter seinem Siedepunkt, ja schon bei gewöhnlicher Temperatur, wie die von ihm aufsteigenden, im Dunkeln leuchtenden und knoblauchartig riechenden Dämpfe zeigen. Ob der widrige Geruch den Dämpfen des Phosphors selbst oder einer seiner Verbindungen zuzuschreiben sei, ist noch nicht festgestellt, Schönbein⁴⁷⁾ hält den Phosphordampf für geruchlos.

In Wasser ist der Phosphor nur höchst wenig löslich, doch erhält jenes Phosphorgeruch und -geschmack, zeigt giftige Wirkungen und leuchtet beim Schütteln mit Luft, auch nach dem Filtriren [Philipps, Murray, Berzelius⁷³⁾]. Nach W. Müller⁷⁴⁾ verliert es die Eigenschaft zu leuchten und Metalllösungen zu fällen durch Aussetzen an die Luft. Bei längerem Aufbewahren unter Wasser verliert der Phosphor seine Durchsichtigkeit. Die weissliche Schicht, welche die Phosphorstücke überzieht, verwandelt sich nach H. Rose⁷⁵⁾ gegen 50° in durchsichtigen Phosphor ohne Gewichtsverlust, stellt also nur eine andere Aggregation des Phosphors dar. Marchand⁷⁶⁾ fand in der weissen Kruste 0,4 bis 0,7 Proc. Wasser. Pelouze⁷⁷⁾ hielt die weisse Substanz für ein Phosphorhydrat und Mulder⁷⁸⁾ für eine Verbindung von Phosphoroxyd mit Phosphorwasserstoff. Nach Baudrimont⁷⁹⁾ ist die weisse Schicht gewöhnlicher Phosphor, dessen Oberfläche durch im Wasser gelösten Sauerstoff corrodirt ist; in luftfreiem Wasser entstehe der weisse Ueberzug nicht. In Weingeist ist der Phosphor schwer löslich [1 Gran in 1 Unze absolutem Alkohol (Schacht)]; Aether, ätherische und fette Oele, heisse concentrirte Essigsäure lösen ebenfalls geringe Mengen Phosphor [Essigsäure etwa 1 Proc. (Vulpinus⁸⁰⁾]; in Schwefelkohlenstoff, Chlorschwefel und flüssigem Schwefelphosphor ist er dagegen sehr leicht löslich. Ebenso nach Vulpinus in Stearinsäure. Wird eine Lösung von Phosphor in Schwefelkohlenstoff (oder Aether) auf Fliesspapier gegossen, so entzündet sich der nach dem Verdunsten des Lösungs-

mittels in feiner Vertheilung zurückbleibende Phosphor von selbst. Procter⁸¹⁾ erhielt einst aus einer Lösung von Phosphor in Schwefelkohlenstoff ein explosives Product.

An der Luft oxydirt sich der Phosphor, langsam bei niedriger Temperatur, nach sobald seine Entzündungstemperatur eingetreten ist. Bei der langsamen Verbrennung sendet er ein schwaches weisses Licht aus unter Entwicklung weisser, ebenfalls leuchtender, nach Knoblauch riechender Nebel. Die dabei eintretende Wärmeentwicklung ist unbedeutend, kann sich aber allmählig bis zur Entzündungstemperatur des Phosphors steigern, welche bei 80° liegt.

Die Selbstentzündung des Phosphors tritt auch bei compacten Phosphorstücken bei Sommerwärme leicht ein, besonders wenn grössere Mengen Phosphor trocken beisammen liegen, oder wenn Kohlenpulver auf den Phosphor gestreut wird.

Das Leuchten des Phosphors ist vielfach Gegenstand der Untersuchung gewesen, da man dasselbe auch bei Abwesenheit von Sauerstoff beobachtet zu haben glaubte. Schon Davy fand, dass Phosphor in comprimirtem Sauerstoff nicht leuchtet, dagegen um so mehr, je stärker der Sauerstoff oder die Luft verdünnt wird. Schweigger beobachtete, dass das Leuchten bei um so niedriger Temperatur stattfindet, je verdünnter der Sauerstoff ist, sei es durch Druckverminderung oder Beimischung indifferenten Gase. Dagegen hört das Leuchten des Phosphors nach Davy, Graham, Vogel⁴⁸⁾ auf, sobald der Luft oder dem Sauerstoffgas etwas Phosphorwasserstoff, Schwefelwasserstoff, Schwefligsäuregas, Schwefelkohlenstoffdampf, Joddampf (?), Bromdampf, Chlorgas, Stickoxydul, Stickstoffdioxid, Sumpfgas, Aethylen, oder Dämpfe von Aether, Weingeist, Steinöl, Terpentinöl, Kresot und anderen flüchtigen Oelen beigemischt wird. Von manchen dieser Stoffe ist bekannt, dass sie mit Phosphor direct Verbindungen bilden. In den meisten Fällen genügt eine minimale Menge jener Gase oder Dämpfe zur Aufhebung des Leuchtens.

Nach Deschamps⁴⁹⁾ wird die Oxydation des Phosphors sehr verlangsamt, wenn Dämpfe von Theer, Pfefferminz-, Terpentin- oder Citronenöl, oder diejenigen von Aether oder Benzin zugegen sind.

Berzelius⁵⁰⁾ und Marchand⁵¹⁾ hielten das Leuchten nicht immer für die Folge von Oxydation des Phosphors, sondern von der durch die Verdampfung bewirkten Molekularänderung, da in sauerstofffreien Gasen auch Leuchten eintrat. Schrötter⁵²⁾, Mitscherlich und Meissner⁵³⁾ bewiesen aber, dass in diesem Falle der Sauerstoff nicht absolut entfernt worden war und das Leuchten nur bei gleichzeitiger Oxydation des Phosphors auftritt.

Als eine Folge von Ozon- resp. Antozonbildung betrachteten Schönbein⁵⁵⁾ und Meissner das Leuchten des Phosphors, welches von Wasserstoffhyperoxyd- und Ammoniumnitrit-Bildung begleitet ist. Nach Untersuchungen von W. Schmid⁵⁴⁾ tritt beim Verweilen des Phosphors in trockenem Sauerstoff kein Ozon auf und die Bildung der beiden anderen erwähnten Producte ist auch nur eine nebensächliche. Bei Abwesenheit von Ozon rührt der eigenthümliche sogenannte Phosphorgeruch nur von sich oxydirendem Phosphordampf her. W. Müller⁵⁶⁾ beobachtete, dass das Leuchten in völlig reinem Sauerstoff bei gewöhnlicher Temperatur und gewöhnlichem Druck nicht eintritt, wohl aber wenn bei 10° bis 11° der Druck um 330 mm vermindert wird. Dasselbe bewirkte bei 17,5° die Beimischung von 0,65 Vol.-Thl. Stickstoff oder bei 16° von 1 Vol.-Thl. Wasserstoff auf 1 Vol. Sauerstoff. Auch das Sperrwasser, über welchem Phosphor in jenen Gasen aufbewahrt worden war, nimmt etwas Phosphor auf und bewirkt, dass andere Gase, insbesondere Wasserstoff, leuchtend werden, wenn man sie in Blasen durch jenes Wasser hindurchstreichen lässt. Die das Leuchten des Phosphors verhindernden Substanzen wirken durch Verhinderung der Oxydation des Phosphors, nicht seines Verdampfens. Das Leuchten beruht nach W. Müller-Erbach⁵⁶⁾ und Joubert⁵⁷⁾ auf verbrennendem Phosphordampf. Chappuis⁵⁸⁾ glaubt, dass Ozon dabei eine Rolle spiele.

Und endlich kommt Corne⁹⁷⁾ zu der Ansicht, dass die Verdampfung des Phosphors die Hauptursache des Leuchtens sei, weil Phosphor in mit Phosphordampf gesättigtem Sauerstoff (? Ref.) nicht leuchte.

Die Frage, ob bei der Oxydation des Phosphors an feuchter Luft Ozon oder Wasserstoffsuperoxyd entstehe, oder ob beide Substanzen auftreten, ist vielfach behandelt worden. Mc. Leod⁶⁰⁾ glaubte, dass nur Ozon entstünde, Kingzett⁶¹⁾ bestritt seine Schlüsse. Leeds⁶²⁾ stellte die Literatur über Ozon und Wasserstoffsuperoxyd zusammen und sucht nachzuweisen, dass beide Stoffe bei der Oxydation des Phosphors gebildet werden. Kingzett kommt zu demselben Resultate. Leeds fand, dass nicht phosphorige, sondern Phosphorsäure als Hauptnebenproduct auf-

trete, die Bildung von Ammoniumnitrit, welche Schönbein und Bohlrig⁶³⁾ beobachtet haben wollten, gelang ihm nicht nachzuweisen.

Blondlot⁶⁸⁾ nimmt an, dass bei der Oxydation des Phosphors, mag dieselbe auch noch so langsam gehen, stets zunächst Phosphorsäure entstehe und erst durch Einwirkung des Phosphors auf dieselbe niedrigere Oxydationsstufen gebildet würden. Andererseits fand Stiasny⁶⁹⁾, dass Phosphor in einer abgesperrten Luftmenge zum Schluss wegen Sauerstoffmangel phosphorige Säure erzeugt, da die Dämpfe Kaliumdichromat reduciren. (Könnte auch von Phosphordampf herühren. Ref.)

Wird Phosphor durch Reiben oder sonstige Wärmezufuhr auf seine Entzündungstemperatur erhitzt, so verbrennt er mit hellleuchtender, gelblichweisser Flamme, wird aber ein warmer Gasstrom mit sehr wenig Phosphordampf beladen, so zeigt sich beim Austritt aus der Röhre eine nur bei schwachem Tageslicht erkennbare, weisslichgraue Phosphorenzflamme, deren Temperatur von derjenigen des Gasstromes selbst nicht merklich verschieden ist. Lässt man Wasserstoffgas über schwach erwärmten Phosphor streichen, so tritt jene schwach leuchtende Flamme am Röhrendende auf, ohne den Wasserstoff zu entzünden. Wird derselbe aber auf andere Weise entzündet, so zeigt sich die Flamme hellleuchtend, gleich einer Kerzenflamme, wenn die Menge des Phosphordampfes etwas bedeutend ist, im anderen Falle erscheint nur ein smaragdgrüner Lichtkegel im Innern der Wasserstoffflamme. Einen Apparat zur Verbrennung des Phosphors im Sauerstoff beschrieben Mulder⁶⁴⁾ und van Embden⁶⁵⁾.

Die Grünfärbung des inneren Flammenkegels tritt schon bei äusserst geringen Phosphormengen ein und dient daher zur Erkennung des Phosphors bei Vergiftungsfällen. Derselbe Erscheinung bewirkt auch Phosphorsilber, unterphosphorige Säure oder phosphorige Säure oder deren Salze, wenn dieselben in einen Wasserstoffentwicklungsapparat gebracht werden (Dusart⁶⁶⁾). Weingeist, Aether, lösliche thierische Stoffe verhindern das Auftreten der grünen Färbung (Blondlot⁶⁶⁾). Das Spectrum des grünen Flammenkegels wurde von Mulder, Christoffe und Beilstein⁶⁷⁾ und von Salet⁶⁸⁾ untersucht, und besteht aus 5 Linien, welche die Wellenlänge $P\alpha = 6038$, $P\beta = 5505$, $P\gamma = 5420$, $P\delta = 5245$ und $P\epsilon = 4600$ besitzen. An einer kalten Fläche ausgebreitet, zeigt die Flamme ein Bandenspectrum (erster Ordnung) mit je einer Bande im Orange und Grüngelb, zwei Banden im Grün und noch einigen schwächeren. Das Spectrum, welches Phosphordampf beim Durchströmen der Elektrizität zeigt, wird nach Ciamician⁷⁰⁾ vom Druck nicht beeinflusst.

Der Phosphor oxydirt sich leicht auf Kosten des Sauerstoffs sauerstoffreicher Verbindungen. Chromsäure, Salpetersäure führen ihn in Phosphorsäure über; Gemenge von Phosphor mit Chloraten verpuffen bei der geringsten Reibung. Bei 250° zersetzt nach Schrötter der weisse Phosphor das Wasser unter Bildung von Phosphorwasserstoff, ebenso liefert er mit concentrirter Salzsäure auf 140° erhitzt, phosphorige Säure und Phosphorwasserstoff (Oppenheim⁷²⁾).

Nach Cross und Higgin⁷¹⁾ zerlegt weisser Phosphor das Wasser nur bei Gegenwart von Luft; in einer Kohlensäureatmosphäre lässt er sich unverändert mit Dampf überdestilliren (s. dagegen bei Phosphorwasserstoff).

Die Wärmemengen, welche bei der Vereinigung des Phosphors mit Sauerstoff und den Halogenen entwickelt werden, wurden von Thomsen, Berthelot und Longuinine⁷²⁾ untersucht.

Mit den Halogenen vereinigt sich der Phosphor äusserst leicht, zum Theil unter Feuererscheinung, ebenso verbindet er sich bei höherer Temperatur mit vielen Metallen. Die Verwandtschaft des Phosphors zu verschiedenen Metallen hat Müller-Erzbach⁷³⁾ nach der bei der Vereinigung stattfindenden Contraction durch folgende absteigende Reihe dargestellt: Pd, Pt bis Fe, Cu, Mn bis Ni, Co, Zn bis Ag, Au. Selbst aus den Salzlösungen mancher Metalle, Gold, Kupfer etc., scheidet Phosphor in der Kälte oder beim Erwärmen Metall ab, das oft sofort in Phosphormetall übergeht. Mit erhitzten Alkalilagen entwickelt der weisse Phosphor selbstentzündlichen Phosphorwasserstoff unter Bildung unterphosphorigsaurer Salze; beim Zusammentreffen von Phosphor mit glühenden alkalischen Erden, z. B. Kalk, entsteht Phosphormetall und Phosphat, während Phosphor beim Erhitzen mit wasserfreien Alkalicarbonaten sogar Kohle ausscheidet. Mit Jodwasserstoff erzeugt der Phosphor Phosphoniumjodid und Phosphorbijodid; mit Bromwasserstoff bei 100° bis 120° Phosphoniumbromid (Damoiseau⁷³⁾). Nach Versuchen von Heumann und Köchlin⁷⁴⁾ wirkt gelber Phosphor bei 25° bis 30° lebhaft auf Chlorsulfosäure $SO_2(OH)Cl$ ein unter Entwicklung von Schwefigsäure- und Salzsäuregas, und die Reaction steigert sich trotz angewandter Kühlung bis zur Explosion. Sulfurylchlorid SO_2Cl_2 greift den gelben Phosphor kaum an.

Der gewöhnliche oder weisse Phosphor ist ein sehr heftiges Gift, denn schon 0,5, ja 0,2 g Phosphor können einen erwachsenen Menschen tödten. Einige Stunden nach dem Genuss des Phosphors (oder seiner Lösung in Aether etc.) tritt Entzündung mit brennendem Schmerz im Magen ein, Aufreibung und grosse Empfindlichkeit des Unterleibes, Aufstossen und Erbrechen nach Knoblauch riechender, im Dunkeln leuchtender Masse sind die Folgen. Die Leiche zeigt in der Regel entzündete Magenschleimhaut und fettige Degeneration der Leber, der Epithelien der Niere und des Herzfleisches.

Poggiale⁸³⁾ besprach die tödtliche Ursache bei Phosphorvergiftungen und erwähnt insbesondere, dass nicht immer entzündliche Zustände zu beobachten seien und die phosphorige Säure in verdünnter Lösung nicht giftig sei.

Nach Untersuchungen von Sochnitschewsky⁸⁴⁾ wird bei Phosphorvergiftung im noch lebenden Organismus Leucin und Tyrosin gebildet und die Chylusresorption gehindert. Cazeueneuve⁸⁵⁾ schliesst aus dem Umstande, dass bei Phosphorvergiftung Vermehrung des Harnstoffs, der Phosphorsäure, der Schwefelsäure und des Gesamtstickstoffs im Harn eintritt, die Wirkung des Phosphors in der Zerstörung zahlreicher rother Blutkörperchen bestünde. Nach Selmi⁸⁶⁾ finden sich bei Phosphorvergiftungen im Harn und in einzelnen Organen flüchtige phosphorhaltige Basen und niedere Säuren des Phosphors. Fränkel und Röhm⁸⁷⁾ fanden bei Phosphorvergiftung einen enorm vermehrten Zerfall der stickstoffhaltigen Körpergewebe und in Folge dessen vermehrte Harnsäureausscheidung. Blutkörperchenzählung ergab bedeutendes Sinken der Zahl bei Vergiftung von Hühnern mit Phosphor.

Weitere Untersuchungen der Wirkung des Phosphors auf den Organismus s. H. Meyer⁸⁸⁾, Rosenbaum⁸⁹⁾ und Briliant⁹⁰⁾.

In den Zündholzfabriken zeigen sich bei den Arbeitern häufig Symptome chronischer Phosphorvergiftung. Die sogenannte Phosphornekrose äussert sich durch Anschwellung und Geschwüre im Zahnfleisch, von Zahnschmerzen begleitet, wobei mitunter die Zähne ausfallen und zuletzt die Kieferknochen zerstört werden.

Phosphorbrandwunden, selbst ganz unbedeutende, durch ein Zündholzköpfchen verursachte, werden zuweilen sehr gefährlich und selbst tödtlich. Sofortiges Auswaschen der verletzten Stelle mit schwacher Chlorkalklösung oder *Eau de Javelle* (unterchlorigsaures Natrium) wird empfohlen.

Als Gegengift bei Phosphorgenuss wird ausser Brechmitteln und einhüllenden Stoffen, wie Milch, Mehl etc., auch Terpentinöl empfohlen, welches sich mit dem Phosphor zu einer unschädlichen Verbindung, der terpeninphosphorigen Säure, verbinden soll [Köhler und Schimpf⁹¹⁾].

Amorpher rother Phosphor.

Dem Sonnen- oder Tageslicht ausgesetzt nimmt der gewöhnliche Phosphor sehr rasch äusserlich eine gelbe, dann rothe bis braunrothe Farbe an. Diese Erscheinung hat schon Berzelius¹⁾ als Umwandlung in eine besondere Modification des Phosphors betrachtet, obwohl Andere die rothe Substanz als ein besonderes Phosphoroxyd ansahen. E. Kopp¹⁴⁾ erklärte (1844) den bei Darstellung von Jod-

Amorpher Phosphor: 1) Berzelius, Gmel.-Kraut's Handb. 1, 2. Abthl. S. 97. — 2) Schrötter, Wien. Acad. Ber. 1, S. 130; Ann. Chem. 68, S. 247; Pogg. Ann. 81, S. 299; Wien. Acad. Ber. 8, S. 241; J. pr. Chem. 57, S. 315; Wien. Acad. Ber. 9, S. 414; J. pr. Chem. 58, S. 150. — 3) Böckmann u. Vogel, Gmel.-Kraut, l. c. S. 97. — 4) Lallemand, Compt. rend. 70, p. 182. — 5) Corenwinder, Ann. ch. phys. [3] 30, p. 242. — 6) Lemoine, Compt. rend. 93, p. 514; JB. 1881, S. 133. — 7) Nicklès, Compt. rend. 42, p. 646. — 8) Hittorf, Pogg. Ann. 126, S. 193; JB. 1865, S. 127. — 9) V. Meyer, Ber. 1882, S. 297. — 10) Troost u. Hautefeuille, Compt. rend. 74, p. 1175. — 11) Favre, J. pharm. [3] 24, p. 241; JB. 1853, S. 22. — 12) Brodie, Chem. Soc. J. 5, p. 289; JB. 1852, S. 329. — 13) Rüdorff, Pogg. Ann. 128, S. 463. — 14) E. Kopp, Compt. rend. 18, p. 871. — 15) Jettel, Dingl. pol. J. 195, S. 369. — 16) Benedict, Oesterr. Pat. Nov. 1881. — 17) Allright u. Coignet, Muspratt's techn. Chemie von Stohmann u. Kerl, 3. Aufl. 5, S. 1038. Husemann, Arch. Pharm. [3] 15, S. 518. — 18) Lemoine, Bull. soc. chim. [2] 8, p. 71; Compt. rend. 73, p. 797, 837, 990; JB. 1871, S. 241; Bull. soc. chim. [2] 16, p. 8. — 19) Matthiessen, Pogg. Ann. 103, S. 428. — 20) Personne, Compt. rend. 45, p. 113. — 21) Wilson, Pharm. J. Trans. 17, p. 410; JB. 1857, S. 97. — 22) Groves, Pharm. J. Trans. [2] 6, p. 643; JB. 1865, S. 134. — 23) de Vrij, Pharm. J. Trans. 10, p. 497; JB. 1851, S. 313. — 24) Flückiger, Pharm. Vierteljahrsschr. 12, S. 321; JB. 1863, S. 171. — 25) Sestini, Gazz. chim. ital. 1, p. 323; JB. 1871, S. 201. — 26) Heumann u. Köchlin, Ber. 1882,

äthyl bleibenden rothen Rückstand für eine besondere Modification des Phosphors, welche durch Destillation wieder in die gewöhnliche übergehe. Schrötter²⁾ wies später nach, dass die Umwandlung des weissen Phosphors in rothen durch das Licht auch bei vollständiger Abwesenheit von Feuchtigkeit und Sauerstoff erfolgt, selbst bei -14° . Im Vacuum verdampft hierbei der Phosphor und legt sich als braunrothe Masse an die Gefässwandungen an. In Stickoxyd und Schwefelkohlenstoff und in Schwefelphosphor wird der Phosphor nach Böckmann und Vogel³⁾ nicht geröthet. Dagegen beobachtete Corenwinder⁴⁾, dass der im Schwefelkohlenstoff gelöste Phosphor durch Sonnenlicht in die amorphe unlösliche Modification umgewandelt wird, und Lallemand⁴⁾ fand, dass das durch eine Linse concentrirte Sonnenlicht in einer Lösung von Phosphor in Schwefelkohlenstoff an seiner Eintrittsstelle rothbraunen amorphen Phosphor abscheidet. Der violette Theil des Spectrums wirkt energischer als der rothe (Lemoine⁶⁾). Auch durch Wärme wird die Umwandlung des weissen Phosphors in die rothe Modification veranlasst. Die näheren Bedingungen wurden vorzugsweise von Schrötter ermittelt. Wenn gewöhnlicher Phosphor in einer sauerstofffreien Atmosphäre, z. B. in Luft, deren Sauerstoff durch Verbrennen von ein wenig Phosphor absorbiert wurde, bei gewöhnlichem Druck 48 bis 60 Stunden lang auf 240° bis 250° erhitzt wird, so setzt sich nach dem Erkalten eine feste Schicht amorphen Phosphors am Boden ab, während darüber ein Gemenge beider Phosphorarten sich befindet. Durch Aufgiessen von 50° bis 60° warmen Wassers schmilzt man die obere Schicht, giesst sie ab und reinigt die untere festgebliebene Masse durch Ausziehen mit Schwefelkohlenstoff von anhängendem gewöhnlichem Phosphor. Statt mit Schwefelkohlenstoff kann man zur letzten Reinigung auch den rothen Phosphor mit Kalilauge von 1,3 spec. Gewicht kochen und dann mit salpetersäurehaltigem und schliesslich mit reinem Wasser auswaschen. Nicklès⁷⁾ trennt die Schwefelkohlenstofflösung vom rothen Phosphor durch Chlorcalciumlösung von 38° bis 39° B., auf welcher der Schwefelkohlenstoff schwimmt.

Die Umwandlung des weissen Phosphors in rothen beginnt schon bei 215° , im gasverdünnten Raume verlangsamt sie sich und findet bei 393 mm Atmosphärendruck überhaupt gar nicht mehr statt, weil der Siedepunkt unter die zur Umwandlung erforderliche Temperatur gesunken ist. Gleichzeitige Lichteinwirkung beschleunigt die Wirkung der Wärme.

Nur sehr wenig gewöhnlicher Phosphor bleibt zurück, wenn 8 Tage gegen 260° erhitzt wird. Nach Hittorf⁸⁾ wird beim Erhitzen des Phosphors in geschlossenen Gefässen auf 300° schon in wenigen Minuten die Umwandlung erzielt.

Zum Zwecke eines Vorlesungsversuches empfahl Vict. Meyer⁹⁾ den in ein starkwandiges Glasröhrchen eingeschmolzenen Phosphor durch Einhängen in den Dampf siedenden Diphenylamins zu erhitzen. Schon nach wenigen Minuten ist der Inhalt des verschlossenen Röhrchens feurig roth.

Die Elektricität vermag ebenfalls die Umwandlung des weissen in amorphen rothen Phosphor zu veranlassen, wie Grove³⁷⁾ fand, als er elektrische Funken durch im leeren Raum geschmolzenen Phosphor schlagen liess.

Geissler und Hittorf beobachteten, dass die elektrischen Entladungen, welche durch luftleere, etwas Phosphordampf enthaltende Geissler'sche Glasröhren passirten, einen goldglänzenden, aus amorphem Phosphor bestehenden Ueberzug an der Innenwand der Röhre verursachten. Nach Hittorf wird die Umwandlung nicht durch die Lichtentwicklung, sondern nur durch die Erhitzung des Phosphordampfes bewirkt.

Die bei der Transformation des gewöhnlichen Phosphors in amorphen, durch die Wärme eintretenden Dampfspannungen haben Troost und Hautefeuille¹⁰⁾ untersucht. Die bei der Umwandlung entwickelte Wärme beträgt nach Favre¹¹⁾ 28246 Cal.

Durch die Einwirkung des Jods wird ebenfalls die Umwandlung des weissen Phosphors in rothen verursacht. Brodie¹²⁾ fand, dass 1 Atom Jod 400 Atome Phosphor umwandeln kann, wenn man den geschmolzenen Phosphor mit dem Jod vermischt und weiter erhitzt. Bei 100° wird die Masse roth, bei

S. 416, 1736. — ²⁷⁾ Reichardt, Arch. Pharm. [3] 9, S. 442. — ²⁸⁾ Troost u. Hautefeuille, Compt. rend. 74, p. 1675; 78, p. 748. — ²⁹⁾ Napoli, Ebend. 25, p. 369. — ³⁰⁾ Thénard, Gmel.-Kraut's Handb. 1, 2. Abthl. S. 103. — ³¹⁾ Blondlot, Compt. rend. 60, p. 830. — ³²⁾ Blondlot, Ebend. 70, p. 856. — ³³⁾ Ritter, Ebend. 78, p. 192. — ³⁴⁾ Blondlot, Ebend. 78, p. 1130. — ³⁵⁾ Thénard, Ebend. 78, p. 1131. — ³⁶⁾ P. Thénard, Compt. rend. 95, p. 409; JB. 1882, S. 244. — ³⁷⁾ Grove, Chem. Soc. J. 1863 [2] 1, p. 263; JB. 1863, S. 57.

120° bis 130° scheidet sich ein rothes Pulver aus, bei 160° wird das ganze Product fest und explodirt bei 200°, wobei aller Phosphor umgewandelt war. Beim Einbringen des Jods tritt von selbst Wärmeentwicklung ein. Nach Hittorf findet bei dem Erstarren bei 160° starke Wärmeentwicklung statt. Zunächst bildet sich wohl Zweifach-Jodphosphor, welchem Brodie die Eigenschaft zuschreibt, die Umwandlung der Phosphormodification veranlassen zu können.

Nach Corenwinder⁵⁾ wird amorpher Phosphor erhalten, wenn man die Lösung von Phosphor in Schwefelkohlenstoff mit etwas Jod versetzt, verdunsten lässt, den Rückstand mit Wasser zersetzt ($3PJ_2 + 3H_2O = 6HJ + P_2O_3 + P$) und den abgeschiedenen rothen Phosphor mit Schwefelkohlenstoff auswäscht. Nach Rüdorff¹³⁾ ist das Abgeschiedene kein amorpher Phosphor, sondern Wasserstoffphosphor (s. diesen).

Brodie beobachtete auch, dass beim Erhitzen einer Lösung von Jod und überschüssigem Phosphor in Schwefelkohlenstoff auf 100° neben Jodphosphor amorpher Phosphor entstehe.

Bei der Darstellung von Jodäthyl etc. bildet sich stets ein rother pulveriger Rückstand, welchen E. Kopp¹⁴⁾ schon im Jahre 1844 (also vor Schrötter's Untersuchung) als eine rothe Modification des Phosphors erkannte, welche bei der Destillation wieder in gewöhnlichen Phosphor übergeht.

In ähnlicher Weise wie Jod vermag nach Hittorf auch Selen die Umwandlung des farblosen Phosphors in rothen zu bewirken.

Der rothe amorphe Phosphor findet jetzt vielfache Anwendung in der Zündholzfabrikation (Jettel¹⁵⁾ und wird deshalb im Grossen hergestellt. Auch zur Herstellung von Sprengstoffen, als Ersatz des Knallquecksilbers etc. wurde er empfohlen (Benedict¹⁶⁾).

Der von Allright¹⁷⁾ patentirte Apparat besteht aus einem durch eine Feuerung erhitzten eisernen Kessel, in welchem ein zweiter hängt. Der Raum zwischen beiden ist mit einer Legirung von gleichen Theilen Zinn und Blei erfüllt. Der im Metallbad erhitzte innere Kessel enthält, durch eine Sandschicht getrennt, ein eisernes Gefäss, welches einen Einsatzbehälter von Porzellan aufnimmt. Letzterer wird mit Phosphorstücken beschickt und dann das im Sandbad stehende eiserne Gefäss mit einem Deckel verschlossen, welcher den sich entwickelnden Gasen und Dämpfen den Austritt durch ein erwärmtes und in Wasser oder Quecksilber tauchendes Rohr erlaubt. Die Temperatur wird langsam bis gegen 260° gesteigert und dann ca. 10 Tage gehalten.

Coignet in Lyon verwendet direct über der Feuerung stehende gusseiserne Kessel, deren Erhitzung aber sehr sorgfältig mittelst 4 Thermometer überwacht wird.

Die Reinigung des Productes von gewöhnlichem Phosphor geschieht in manchen Fabriken mit Schwefelkohlenstoff, in anderen der geringeren Feuergefahrlichkeit wegen mit Natronlauge, wobei so lange gekocht wird, als sich Phosphorwasserstoff entwickelt. Auch Nicklès Reinigungsmethode mit Schwefelkohlenstoff und Chlorcalciumlösung soll mit Erfolg angewandt werden. Husemann¹⁷⁾ fand jedoch in dem zu schwedischen Zündhölzern dienenden Product noch etwa 2 Proc. weissen Phosphor und 1 Proc. Arsen.

Der amorphe Phosphor ist ein glanzloses, scharlach- bis dunkelcarmoisinrothes Pulver, welches beim Erwärmen dunkelviolet und beim Kochen mit Kalilauge fast schwarz wird. Zusammenhängende, durch langes Erhitzen auf 260° erhaltene Massen sind röthlichbraun, auf dem Bruch eisenschwarz, spröde und besitzen die Härte 3,5. Sie zeigen keine Spur von Krystallisation. Specif. Gewicht des Pulvers bei 10° 1,964 nach Schrötter, 2,16 nach Hittorf, die zusammenhängenden Stücke 2,106 bei 17° nach Schrötter, 2,19 bei 11° nach Hittorf.

Nach Hittorf⁸⁾ ist der amorphe Phosphor in zugeschmolzenen Glasgefässen selbst bei Rothgluth nicht schmelzbar (abgesehen von dem verdampften gewöhnlichen Phosphor), dagegen wird der amorphe Phosphor durch Destillation in gewöhnlichen überführt, wobei nach Schrötter die Umwandlung bei 260° beginnt, während Hittorf höhere Temperatur für nöthig hält, selbst bei 447° gehe die Umwandlung resp. Verdampfung nur sehr langsam vor sich. Lemoine¹⁸⁾ fand, dass der Atmosphärendruck (von 0,05 bis zu 1 Atm.) ohne Wirkung auf die Schnelligkeit der Umwandlung sei. Letztere ist vor Allem eine Dampfpressionserscheinung und hängt von der angewendeten Phosphormenge ab. Lemoine wandte eine Temperatur von 440° an, sowohl bei Benutzung von rothem als weissem Phosphor. In beiden Fällen ergab sich eine Grenze bei etwa 3,6 g Phosphor im Liter.

Die specifische Wärme des amorphen Phosphors fand Regnault zu 0,1698 (zwischen 15° und 98°).

Das elektrische Leitungsvermögen des amorphen Phosphors ist viel grösser als das des gewöhnlichen, aber immer noch gering gegen das der Metalle (Hittorf). Matthiessen¹⁹⁾ bestimmte es zu 0,00000123 bei 20°, das des Silbers bei 0° = 100 gesetzt.

In denjenigen Lösungsmitteln, welche den gewöhnlichen Phosphor lösen, wie Schwefelkohlenstoff, Aether, Phosphortrichlorid, Alkohol, Petroleum ist der amorphe unlöslich, dagegen lösen siedendes Terpentinöl und andere Flüssigkeiten von hohem Siedepunkt ein wenig auf unter Umwandlung des amorphen Phosphors in gewöhnlichen.

Sestini²⁵⁾ schreibt dem rothen Phosphor ein der Kohle vergleichbares bedeutendes Absorptionsvermögen zu, da er Jod und Schwefel mit Hartnäckigkeit zurückhalte und Anilinrothlösung entfärbe. (Sind keine chemischen Wirkungen im Spiel? Ref.).

Der amorphe Phosphor leuchtet nicht bei gewöhnlicher Temperatur, dagegen ein wenig kurz vor seiner Entzündungstemperatur, und hält sich nach Schrötter Jahre lang an der Luft unverändert; doch erwähnen Personne²⁰⁾, Wilson²¹⁾ und Groves²²⁾, dass bei Gegenwart von Feuchtigkeit eine langsame Oxydation stattfindet, wobei Ozongeruch auftritt und eine saure Flüssigkeit sich bildet. Sonst ist der amorphe Phosphor geruch- und geschmacklos und nicht giftig (de Vrij²³⁾). Die Entzündungstemperatur im reinen Sauerstoffgas liegt nach Hittorf über 255°, nach Schrötter bei 260°, doch tritt vollständige Verbrennung erst bei 300° ein.

Beim Zusammenreiben mit chlórsaurem Kalium findet heftige von Feuererscheinung begleitete Verpuffung statt; auch beim Schlag detonirt ein solches Gemenge äusserst heftig; beim Erhitzen des Gemenges tritt die Verpuffung erst bei der Schmelztemperatur des Salzes und weniger heftig ein; mit Salpeter gemengt brennt der Phosphor beim Erhitzen ruhig ab, Reibung bleibt wirkungslos. Chromsäure, Bleihyperoxyd, Bleioxyd, Mennige, Quecksilberoxyd, Kaliumdichromat und Silberoxyd mit amorphem Phosphor zusammengerieben, bewirken Entzündung, Braunstein und Kupferoxyd nur beim Erhitzen.

Der amorphe Phosphor verbindet sich mit Schwefel erst bei etwa 230°, mit Chlor unter Lichterscheinung erst beim Erhitzen (Schrötter), doch soll sich fein zertheilter amorpher Phosphor (frei von weissem? Ref.) nach Personne²⁰⁾ schon bei gewöhnlicher Temperatur im Chlorgas entzünden. In Chlornasser und Salpetersäure löst er sich leichter als gewöhnlicher Phosphor, weil er mehr Berührungspunkte bietet. Mit Brom verbindet sich der amorphe Phosphor bei gewöhnlicher Temperatur unter Feuererscheinung, mit Jod ohne dieselbe und erst beim Erhitzen. Ammoniak wirkt nicht auf ihn ein (Flückiger²⁴⁾). Mit Kalium und Natrium vereinigt er sich erst bei höherer Temperatur als gewöhnlicher Phosphor. Kochende Kalilauge löst den amorphen Phosphor unter Entwicklung nicht selbst entzündlichen Phosphorwasserstoffgases.

Auf Chlorsulfonsäure $\text{SO}_2(\text{OH})\text{Cl}$ wirkt rother Phosphor nach Heumann und Köchlin²⁶⁾ erst beim Erwärmen und erzeugt Phosphorsäure, Chlornasserstoff und Schwefligsäuregas neben wenig einer vielleicht aus Phosphoroxychlorid bestehenden Flüssigkeit. Sulfurylchlorid SO_2Cl_2 reagirt heftig mit rothem Phosphor unter Bildung von Phosphortrichlorid und Schwefeldioxyd.

Krystallisirter metallischer Phosphor.

Hittorf⁸⁾ erhielt durch längeres Erhitzen von amorphem Phosphor in luftleeren Glasröhren auf 447° (im Schwefeldampf) mikroskopische rothe Krystallnadeln. Grössere Krystalle gewann er durch Erhitzen von gewöhnlichem Phosphor mit Blei in einer verdünnten Kohlensäureatmosphäre bis zur Rothgluth. Hierbei löste sich der Phosphor im schmelzenden Blei und schied sich beim Erkalten in mehreren Linien langen, metallglänzenden, gebogenen Krystallblättchen (Rhomböedern) von schwarzer Farbe, welche im durchfallenden Licht roth erscheinen, ab. Durch Lösen des überschüssigen Bleies in verdünnter Salpetersäure von 1,1 spec. Gew. werden die Krystalle isolirt, die jedoch nicht bleifrei zu erhalten waren.

Troost und Hautefeuille haben später (s. u.) ebenfalls durch starkes Erhitzen den Phosphor in Kryställchen erhalten.

Das specif. Gewicht der Krystalle ist bei 15,5° 2,34; das elektrische Leitungsvermögen wahrscheinlich etwas grösser als das des amorphen Phosphors.

Nach Troost und Hautefeuille²⁸⁾ ändert sich die Dichte und die Verbrennungswärme des rothen Phosphors continuirlich mit der Temperatur der Bereitung, und erst der auf 580° erhitzte, rubinrothe, krystallisirte Phosphor besitzt die Eigenschaften einer besonderen Species und zeigt das obige specif. Gewicht und 1 g jenes Phosphors giebt bei der Verbrennung 5272 Cal.

Der krystallisirte metallische Phosphor ist weniger flüchtig als der amorphe, erst bei 358° zeigten sich Tröpfchen gewöhnlichen Phosphors im Gefäss (Hittorf).

Die Dampfspannungen der verschiedenen Arten des Phosphors wurden von Hittorf bei 230° , 358° , 447° und 530° ermittelt.

Ausser den erwähnten hat man noch weitere Phosphormodificationen unterschieden.

Gelber Phosphor. Die gelbe Farbe und der halbdurchsichtige Zustand, welchen frisch geschmolzener Phosphor beim Aufbewahren unter Wasser annimmt, rührt nach Napoli³⁰⁾ nicht von Verunreinigungen her, sondern ist durch eine besondere Modification des Phosphors bedingt. (Beginnende Umwandlung in amorphen rothen Phosphor? Ref.)

Schwarzer Phosphor. Thénard³⁰⁾ beobachtete, dass geschmolzener farbloser Phosphor durch plötzlich Abkühlen schwarz wurde, und Regnault, welcher diese Beobachtung bestätigte, fügte bei, dass der Phosphor ganz rein, mehrmals destillirt sein müsse, um jene Erscheinung zu zeigen. Blondlot³¹⁾ gab zuerst an, dass jeder völlig reine Phosphor die schwarze Färbung annehme, wenn man denselben von dem gelben Antheil durch Umwandlung des letzteren in rothen Phosphor mit Hilfe von Belichtung und Abdestilliren befreie. Die Schwärzung erfolge besser durch sehr langsames Abkühlen. Die bei 44° farblos erstarrte Masse werde bei $+5^{\circ}$ plötzlich schwarz. Später erklärte Blondlot³²⁾, dass die Schwärzung des Phosphors manchmal nur dann erfolge, wenn man denselben mit einer Spur Quecksilber destillirt oder auf 100° erhitzt habe. Die schwarze Substanz bleibe beim Lösen des geschwärzten Phosphors in Schwefelkohlenstoff ungelöst zurück, enthalte bei mehrfachem Destilliren kein Quecksilber und stelle eine Modification des gewöhnlichen Phosphors dar, welche flüchtiger sei als der gewöhnliche.

Nach Ritter³³⁾ rührt die schwarze Farbe von beigemischtem Phosphorarsen her, welches nahezu die Zusammensetzung As_2P zeigt und in Schwefelkohlenstoff ungelöst bleibt. Durch Destillation von Phosphor, welcher vorher mit der Lösung von arseniger oder Arsen-Säure digerirt worden ist, gelang es ihm leicht, geschwärzten Phosphor zu erhalten, sonst bei Anwendung reinen Phosphors nicht. Blondlot³⁴⁾ konnte in der erwähnten Weise mit Zuhilfenahme von Arsenverbindungen jedoch keinen schwarzen Phosphor erhalten, und Thénard³⁵⁾ glaubt, dass die Färbung durch eine geringe Menge amorphen Phosphors bedingt sei. Reichard³⁶⁾ untersuchte einen zufällig in die schwarze Modification übergegangenen Phosphor, konnte jedoch kein Arsen darin entdecken. P. Thénard³⁶⁾ hat neuerdings Schwärzung eines Phosphors beim Umschmelzen beobachtet. Die Frage ist somit noch nicht aufgeklärt.

In der Technik findet sowohl der gewöhnliche als auch der amorphe Phosphor ausgedehnte Anwendung zur Herstellung der Zündhölzer. Die durch Eintauchen in geschmolzenen Schwefel oder geschmolzenes Paraffin am einen Ende mit diesen Substanzen versehenen, mit Hobelmaschinen hergestellten Hölzchen werden in grosser Zahl, zwischen Rahmen eingeklemmt, gleichzeitig in einen weissen Phosphor enthaltenden Brei getaucht, welcher ausserdem stets Leim oder Gummi, sowie einen die Reibung vermehrenden pulverigen Körper, wie Kreide, Bimssteinpulver, Eisenoxyd oder Sauerstoff abgebende Stoffe, wie Braunstein, dichromsaures oder chloressaures Kalium enthält. Letzteres bewirkt, dass die Entzündung von einem Knall begleitet ist. Die sogenannten schwedischen Zündhölzer enthalten in ihren Köpfchen keinen Phosphor, sondern ein Gemenge von chloressaurem Kalium und Mennige oder Schwefelantimon. Diese Hölzchen entzünden sich leicht an einer Reibfläche, welche mit amorphem Phosphor oder einem Gemisch aus diesem und Schwefelantimon bestrichen ist. Mitunter lassen sich jene Hölzchen auch durch Reiben an einer glatten Papier- oder Glasfläche entzünden, wenn ihr Gehalt an Schwefelantimon und Kaliumchlorat nicht zu unbedeutend ist.

Seiner Giftigkeit halber dient der gewöhnliche Phosphor häufig zum Vergiften der Mäuse und Ratten, und wird zu diesem Zwecke mit warmem Wasser und Mehl zu einem Teig angerührt.

Eine wichtige Rolle spielt der Phosphor in der Metallurgie; viele Metalle enthalten kleine Mengen von Phosphor, welcher die Qualität des Metalles sehr beeinflusst. Während man bei Eisen, Stahl etc. den Phosphor zu beseitigen sucht, da er das Metall brüchig macht, fügt man bei Bronzen etc. Phosphor absichtlich zu und erhält Producte von werthvollen Eigenschaften.

Bestimmung des Atomgewichtes. Lavoisier fand 28; Davy 26,2; Thompson 24,5, später 32,9; V. Rose 35. Berzelius¹⁾ bestimmte das Atom-

gewicht des Phosphors durch die Ermittlung der Menge Gold und Silber, welche der Phosphor aus den Salzlösungen dieser Metalle abschied. Er fand 31,35; Pelouze bestimmte den Chlorgehalt des Phosphortrichlorids, woraus sich das Atomgewicht des Phosphors zu 32 berechnete. Schrötter²⁾ verbrannte amorphes Phosphor in Sauerstoffgas und wog das entstandene Phosphorpentoxid. Zehn Bestimmungen ergaben Zahlen zwischen 30,9358 und 31,06. Die sich widersprechenden Ergebnisse, welche Jacquelin³⁾ erhielt (im Mittel 29,83), verdienen nach Schrötter kein Zutrauen. Dumas⁴⁾ analysirte das Phosphorchlorür und fand 31,09 und 31,00, im Mittel 31,05, oder auf $\text{Ag} = 107,86$ bezogen $\text{P} = 30,96$. Clarke⁵⁾ berechnete neuerdings das Atomgewicht des Phosphors auf 30,958, wenn $\text{H} = 1$, oder 31,029, wenn $\text{O} = 16$.

Werthigkeit. In seinen Verbindungen tritt der Phosphor drei- oder fünfwerthig auf. Dass in der That Fünfwerthigkeit vorliegt, ist durch die Dampfdichtebestimmung des Phosphorpentachlorids durch Wurtz⁶⁾ und die des Phosphorpentafluorids durch Thorpe⁷⁾ bewiesen. Die Versuche von Wichelhaus⁸⁾, die Trivalenz zu beweisen, haben Geuther und Michaelis⁹⁾ bekämpft. Goldschmidt¹⁰⁾ wies darauf hin (s. bei Phosphorpentachlorid), dass viele Metalle, wie Zink, Aluminium, Silber, Kupfer, Eisen, Blei, Quecksilber, Zinn, Platin, ferner Arsen und Schwefel aus Phosphorpentachlorid leicht zwei Chloratome herausnehmen, ebenso wie sie dem Phosphoroxychlorid das Sauerstoffatom entziehen. Dass der Phosphor im Phosphorpentachlorid fünfwerthig ist, und nicht eine Molekülverbindung von PCl_3 und Cl_2 vorliegt, ergibt sich daraus, dass Phosphorpentachlorid auf Platin bei niedrigerer Temperatur einwirkt, als freies Chlor und die Verbindung $\text{PtCl}_2 \cdot \text{PCl}_3$ erzeugt.

Die von Michaelis und Link dargestellten Phosphoniumverbindungen (s. d.) sind weitere Beweise für die Fünfwerthigkeit des Phosphors.

Phosphor, Bestimmung und Nachweisung bei Vergiftungsfällen.

Die quantitative Bestimmung des Phosphors, wenn derselbe als solcher oder als Phosphormetall vorliegt, geschieht stets durch Ueberführung in Phosphorsäure mit Hilfe von Salpetersäure oder anderen oxydirenden Medien. (Bestimmung der Phosphorsäure, s. d. Art.).

Die Nachweisung einer stattgehabten acuten Phosphorvergiftung ist in der Regel leicht zu führen, sofern der Phosphor in der Leiche sich nicht bereits oxydirt hat. Ist der Phosphor bereits ganz in Phosphorsäure übergegangen, was jedoch langes Beerdigtsein der Leiche bedingt, so kann der Nachweis überhaupt nicht mehr geliefert werden, da Phosphorsäure resp. deren Salze in den thierischen Flüssigkeiten normal enthalten sind.

Als Vorprobe empfiehlt es sich nach Scheerer¹⁾, über die in einem Kolben befindliche, zu prüfende Masse zwei feuchte Papierstreifen zu hängen, von welchen der eine mit Silbernitratlösung, der andere mit alkalischer Bleilösung bestrichen ist. Wird der mit Silberlösung getränkte Streifen nicht geschwärzt, wenn man den Kolben im Dunkeln gelinde erwärmt, so ist sicher kein freier Phosphor vorhanden; tritt Schwärzung ein, bei dem mit Bleilösung getränkten Streifen aber nicht, so beweist dies die Anwesenheit von Phosphor. Hat sich indess auch der bleihaltige Streifen geschwärzt, so bleibt das Resultat unentschieden, da Schwefelwasserstoff oder reducirende Gase resp. Dämpfe vorhanden sind.

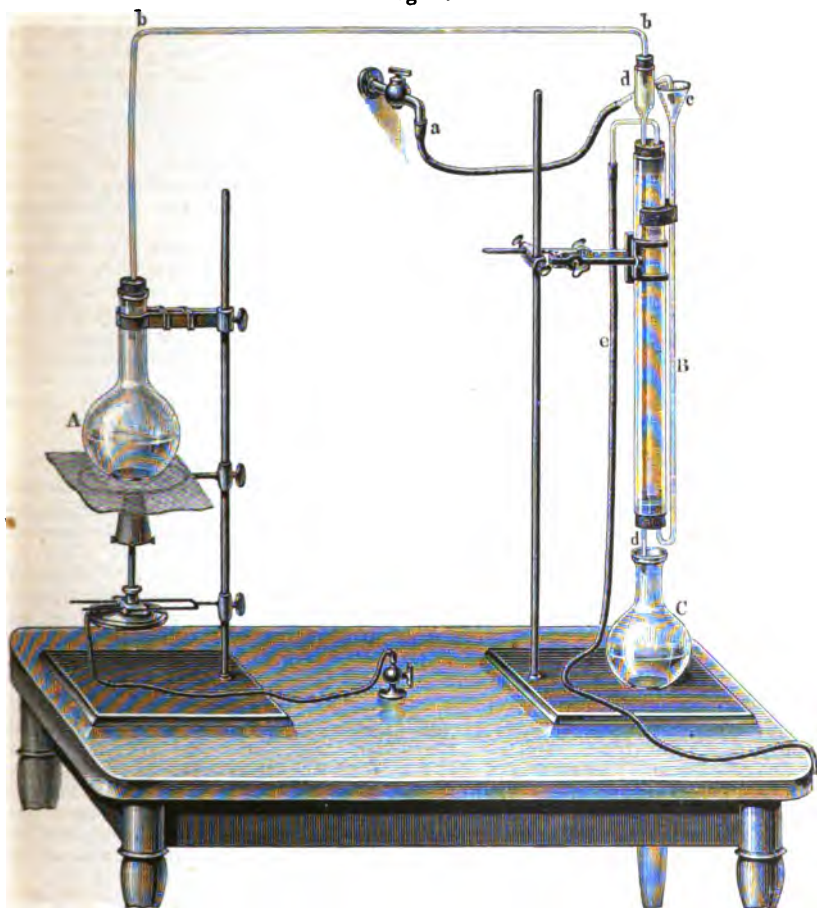
Die Hauptprüfung zum Nachweis freien Phosphors wird nach dem von Mitscherlich²⁾ angegebenen Verfahren darauf begründet, dass die zu untersuchende

— ²⁾ Schrötter, J. pr. Chem. 53, S. 435. — ³⁾ Jacquelin, Ebend. 55, S. 203; 57, S. 15. — ⁴⁾ Dumas, Ann. Chem. 113, S. 23. — ⁵⁾ Clarke, Am. Chem. J. 3, p. 263; JB. 1881, S. 7. — ⁶⁾ Wurtz, Berl. Acad. Ber. 1870, S. 572, s. auch Horstmann, Ebend. 1869, S. 299. — ⁷⁾ Thorpe, Ann. Chem. 182, S. 201. — ⁸⁾ Wichelhaus, Ebend. Suppl. 6, S. 257. — ⁹⁾ Geuther u. Michaelis, Jen. Zeitschr. f. Med. u. Naturw. 6, S. 242; JB. 1870, S. 276. — ¹⁰⁾ Goldschmidt, Chem. Centr. 1881, S. 489.

Nachweis des Phosphors etc. ¹⁾ Scheerer, Ann. Chem. 112, S. 214; J. pr. Chem. 129, S. 255; s. auch Otto, Ausmittlung der Gifte. Braunschweig, 6. Aufl. S. 14. — ²⁾ Mitscherlich, J. pr. Chem. 66, S. 238; Dingl. pol. J. 139, S. 286. — ³⁾ Roussin, J. chim. méd., 1869, p. 419; Zeitschr. anal. Chem. 9, S. 539. — ⁴⁾ Otto, Ausmittlung der Gifte. Braunschweig, 6. Aufl. — ⁵⁾ Jeserich, Tagebl. Naturforscher-Versl. 1885. Nr. 5, S. 187. — ⁶⁾ Schwanert, Otto's Anl. z. Ausmittl. d. Gifte, 5. Aufl. S. 16. Anm. — ⁷⁾ Schifferdecker, Zeitschr. anal. Chem. 1872, S. 279. — ⁸⁾ Enders, Arch. Pharm. [2] 147, S. 263. — ⁹⁾ Lipowitz, Pogg. Ann. 110, S. 600. — ¹⁰⁾ Mulder, Scheik. Onderz. 2. p. 3, 320; JB. 1859, S. 663. — ¹¹⁾ Dusart, Compt. rend. 43, p. 1126. —

Substanz, mit Wasser gekocht, Dämpfe liefert, welche bei ihrer Berührung mit Luft im Dunkeln leuchten. Der von Mohr etwas modificirte Apparat (Fig. 1) besteht aus einem nicht unnöthig grossen Glaskolben *A*, in welchem die erforderlichen Falles mit Wasser verdünnte Untersuchungsmasse zum Sieden erhitzt wird.

Fig. 1.



Die Dämpfe gelangen durch die lange enge Röhre *bb* in einen verticalen Liebig'schen Kühler *B*, unter welchem die Vorlage *C* das Destillat aufnimmt. Der ganze Apparat muss im Dunkeln aufgestellt werden und ist Sorge zu tragen, dass das bläuliche Licht der Gasflamme nicht auf den Glaswänden störende Reflexe erzeugt.

¹²⁾ Blondlot, *Ebend.* 52, p. 1197. — ¹³⁾ Dalmon, *J. chim. méd.* 1870. Mars p. 23; *Zeitschr. anal. Chem.* 1871, S. 132; Hager, *Pharm. Centralbl.* 1870, S. 465; *Zeitschr. anal. Chem.* 1871, S. 254. — ¹⁴⁾ Neubauer, *Zeitschr. anal. Chem.* 1871, S. 132. — ¹⁵⁾ Selmi, *Berl. Acad. Ber.* 1876, S. 1127. — ¹⁶⁾ Fresenius u. Neubauer, *Zeitschr. anal. Chem.* 1, S. 336. — ¹⁷⁾ Medicus, *Ebend.* 1880, S. 164. — ¹⁸⁾ Jahn, *Arch. Pharm.* [2] 112, S. 22. — ¹⁹⁾ Ludwig u. Mirus, *Ebend.* [2] 112, S. 1. — ²⁰⁾ Fr. Hoffmann, *Ebend.* [2] 100, S. 22. — ²¹⁾ C. Lintner, *N. Rep. Pharm.* 7, S. 410. — ²²⁾ Selmi, *Gazz. chim. ital.* 10, p. 437; *Ber.* 1880, S. 2094, 2440. — ²³⁾ Selmi, *Monit. scient.* [3] 10, p. 153; s. auch *JB.* 1876, S. 982; 1878, S. 1091. — ²⁴⁾ Selmi, *Arch. Pharm.* [3] 17, S. 253; s. auch *JB.* 1874, S. 939. — ²⁵⁾ Selmi, *Ber.* 1878, S. 1691. — ²⁶⁾ Beckurts, *Arch. Pharm.* 1883, S. 582. — ²⁷⁾ *Ber.* 1886, S. 1763.

Grössere Sicherheit gegen Zerspringen des Kolbens bietet die Anwendung eines Paraffin- oder Chlorcalciumbades statt des Drahtnetzes, doch ist dann nicht stärker zu erhitzen, als bis Sieden im Kolben eintritt, weil die Wärme der Bäder sich nur langsam reguliren lässt und leicht Ueberschäumen des Kolbeninhaltes eintreten könnte.

Buchner empfiehlt die Erhitzung des Kolbens A durch Dampfeinleiten zu bewirken, insbesondere wenn die Flüssigkeit stösst oder in Folge ihrer Beschaffenheit Anbrennen und damit Springen des Kolbens befürchten lässt. Der Kork des Kolbens A wird dann mit noch einer weiteren Bohrung versehen, durch welche mittelst einer bis in die Flüssigkeit tauchenden Glasröhre Dampf eingeleitet wird, den man aus einem mit kochendem destillirtem Wasser gefüllten Gefäss zuführt. Letzteres trägt in seinem Stopfen ausser der Dampföhre eine gerade beiderseits offene Glasröhre, deren unteres Ende unter die Flüssigkeit taucht. Diese Röhre verhindert das Zurücksteigen des Kolbeninhaltes in das den Dampf liefernde Gefäss. Sobald die Flüssigkeit im Kolben A kocht, kann man denselben, nun völlig gefahrlos, ebenfalls erhitzen, damit er sich nicht zu hoch mit Condensationswasser füllt.

Ist Phosphor vorhanden, so zeigt sich in den meisten Fällen, zuerst im Kolbenhalse, dann rasch die lange Röhre passirend, ein leuchtender Ring, welcher schliesslich an derjenigen Stelle, an welcher die Wasserdämpfe durch das Kühlwasser verdichtet werden, also am oberen Ende des Kühlers nahezu stationär bleibt oder wenig auf- und niedersteigt, je nach der Heftigkeit des Kochens.

Mitscherlich beobachtete das Leuchten, als einige Zündholzköpfchen, enthaltend 1,5 mg Phosphor mit 150 g Masse, in dem Apparate geprüft wurden, selbst dann noch, als nach halbstündiger Destillation der Kolben 14 Tage offen gestanden hatte und dann der Versuch wiederholt wurde. Der Phosphor eines einzigen Zündhölzchens reicht aus, stundenlang den leuchtenden Ring zu erzeugen.

Im Falle das Leuchten nicht alsbald eintritt, so ist die Destillation doch fortzusetzen. Im Falle Alkohol (z. B. von geistigen Getränken herrührend, welche in einem untersuchten Mageninhalt enthalten sein können) oder Aether, Terpentinöl, Butterfett [nach Roussin³⁾ auch Buttersäure, was Otto⁴⁾ bestreitet, Jeserich⁵⁾ aber bestätigt], ferner lösliche Quecksilber-, Silber-, Blei-, Wismuth-, Kupfer- und Cadmiumsalze, sowie Bleisulfat oder Chlorsilber (Schwanert⁶⁾), Bleisalze (Beckurts²⁶⁾), Quecksilbersalze (Polstorff und Mensching²⁷⁾) zugegen sind, so bleibt das Leuchten aus. Sobald indess Alkohol oder Aether überdestillirt sind, tritt das Leuchten ein. Da Zündhölzchen stets oxydirend wirkende Stoffe, wie Mennige etc., enthalten, so empfiehlt Hager¹⁸⁾, um deren Wirkung auf den Phosphor aufzuheben, etwas Eisenvitriol vor der Destillation zuzufügen.

Sobald einige Gramm Flüssigkeit überdestillirt sind, wird die Vorlage gewechselt. Die zuerst übergegangene Flüssigkeit ist auf Blausäure, Alkohol, Aether, Chloroform etc. zu prüfen, im Fall die Untersuchung auch auf diese Stoffe ausgedehnt werden soll. Im Destillat sind häufig Phosphorkügelchen zu finden, selbst wenn nur eine minimale Phosphormenge vorhanden war. Von je 1,5 bis 2 mg Phosphor erhält man nach Schifferdecker⁷⁾ 1 mg Phosphor in Kügelchen, wenn der Kolben nicht unnöthig gross war. Die Flüssigkeit, eventuell sammt den Kügelchen wird mit Chlorwasser versetzt und die eingedampfte Lösung mit Molybdänsäureflüssigkeit auf Phosphorsäure geprüft. — Enders⁸⁾ lässt bei der Destillation den Kühler weg und leitet die Dämpfe durch ein spitzes Rohr in Wasser.

Ein älteres Verfahren, von Lipowitz⁹⁾ benutzt zur Phosphornachweisung die Eigenschaft des Schwefels den Phosphor aus phosphorhaltigen Massen anzuziehen. Das mit verdünnter Schwefelsäure angesäuerte Untersuchungsobject wird mit einigen Schwefelstückchen im Destillationsapparat zum Sieden erhitzt. Nach halbstündigem Kochen lässt man erkalten und erwärmt die herausgelesenen Schwefelstückchen im Dunkeln in einem Porzellanschälchen auf dem Wasserbad, wobei sie leuchten, wenn Phosphor zugegen war. Die beim Auflösen der Schwefelstückchen in rauchender Salpetersäure entstehende Flüssigkeit zeigt die Reactionen der Phosphorsäure. Mulder¹⁰⁾ hat eine kleine Abänderung dieses Verfahrens, das noch $\frac{1}{100000}$ Phosphor nachweisen liess, angegeben.

Jahn¹²⁾ schlägt vor das feuchte Object an der Luft, zuletzt in gelinder Wärme auszutrocknen, wobei das Leuchten sehr intensiv werde. Scheerer¹⁾ ändert Mitscherlich's Verfahren dahin ab, dass er die Destillation in einer Kohlensäureatmosphäre vornehmen lässt, welche durch Einwerfen von Kalkspathstücken in die mit Schwefelsäure angesäuerte Flüssigkeit erzeugt wird. C. Lintner²¹⁾ schlug vor, die Beobachtung R. Böttger's zu benutzen, wonach aus kochender Kupfervitriollösung Phosphor ein Phosphorkupfer niederschlägt, welches,

mit Cyankalium bestreut, Phosphorwasserstoff entwickelt. Mulder¹⁰⁾ combinirte das Verfahren von Lipowitz mit dem von Mitscherlich, indem er zuerst den Phosphor in die phosphorescirende Schwefelverbindung überführte. Ludwig und Mirus¹⁹⁾ stellten die verschiedenen Nachweisungsmethoden zusammen unter Angabe ihres eigenen Verfahrens in einem speciellen Fall. Auch F. Hoffmann²⁰⁾ besprach die Mitscherlich'sche Methode.

Sehr empfindlich ist das von Dusart¹¹⁾ und Blondlot¹²⁾ angegebene Verfahren der Phosphornachweisung, welches darin besteht, dass mittelst der phosphorhaltigen Substanz Phosphorsilber erzeugt und dieses in einen Wasserstoffentwicklungsapparat gebracht wird, wobei sich die geringste Spur Phosphor durch das Auftreten des grünen Lichtkegels (s. oben) zu erkennen giebt. Die zu prüfende Masse wird mit Wasser in einen Kolben gespült, dessen Stopfen doppelt durchbohrt ist. Durch die eine bis zum Boden reichende Glasröhre ist gewaschene Kohlensäure einzuleiten, während die andere dicht unter dem Kork endigende Röhre die austretenden Dämpfe in zwei kleine, mit einander verbundene Woulff'sche Flaschen führt, die mit verdünnter neutraler Silbernitratlösung gefüllt sind. Ist die Luft aus dem Kolben verdrängt, so erwärmt man ihn im Wasserbad und setzt das Durchleiten der Kohlensäure einige Stunden lang fort. In vielen Fällen entsteht ein schwärzlicher Niederschlag in der vorgelegten Silberlösung, auch bei Abwesenheit von Phosphor, da reducirende Gase oder Dämpfe, auch Schwefelwasserstoff, vorhanden sein können. Der Niederschlag wird abfiltrirt und ausgewaschen. Mittlerweile ist ein mit gerader Trichterröhre versehener Wasserstoffentwicklungsapparat in Gang zu setzen, welcher reines Zink und zuvor verdünnte und wieder abgekühlte Schwefelsäure enthält und dessen Gas aus einer mit Platinspitze versehenen Röhre ausströmt. Das Gas muss mit schwach bläulichgrauer Flamme brennen, deren innerer Lichtkegel ebenso gefärbt erscheint. Im Falle er grün ist, enthält das Zink Phosphor, ist er blau, so ist das Gas schwefelwasserstoffhaltig, was vom Schwefelgehalt des Zinks, vom Schwefelgehalt der Schwefelsäure oder davon herrührt, dass die verdünnte Säure zu concentrirt war oder zu warm geworden ist. In diesen Fällen ist der Apparat unbrauchbar.

Zeigt der Kern der Wasserstoffflamme die bläulichgraue Farbe, so wird durch den Trichter der schwarze Silberniederschlag mit etwas destillirtem Wasser in die Wasserstoffentwickelungsfasche hinabgespült. Nach einigen Augenblicken wird der innere Flammenkegel smaragdgrün erscheinen, wenn der Silberniederschlag phosphorhaltig war.

Die über dem Silberniederschlag befindlich gewesene, davon abfiltrirte Flüssigkeit enthält, im Falle Phosphor zugegen war, Phosphorsäure neben Silbernitrat. Nach dem Ausfällen des Silbers durch Salzsäure kann daher mit Molybdänsäure die Phosphorsäure nachgewiesen werden. Dalmon¹³⁾ und Neubauer¹⁴⁾ lassen Wasserstoff durch die Untersuchungsmasse streichen und entzünden das Gas direct.

Diese höchst empfindliche Methode von Dusart und Blondlot büsst dadurch ihre absolute Beweiskraft ein, dass nach Selmi's¹⁵⁾ Untersuchungen faulende thierische Substanzen, wie Hirn, Eiweis, ja selbst in Weingeist aufbewahrte Leichentheile, mit Wasserdampf flüchtige Phosphorverbindungen enthalten können, welche mit nascirendem Wasserstoff zusammengebracht, Phosphorwasserstoff bilden und somit in Silberlösung einen schwarzen, den Wasserstoffflammenkegel grün färbenden Niederschlag veranlassen. Darum ist die Gegenwart freien Phosphors unantastbar nur durch das Leuchten der Dämpfe im Mitscherlich'schen Apparat als bewiesen zu betrachten. Noch am 23. Tage nach dem Tode eines mit Phosphor vergifteten Huhnes beobachtete Medicus¹⁷⁾ das Leuchten bei der Prüfung der Eingeweide im Mitscherlich'schen Apparat.

Im Falle kein freier Phosphor nachgewiesen werden konnte, ist noch auf phosphorige Säure zu prüfen, welche durch seine Oxydation gebildet worden sein kann. Nach Fresenius und Neubauer¹⁶⁾ stellt man einen wässrigen Auszug des Untersuchungsobjectes her und bringt diesen in einen mit phosphorfremem Zink und reiner verdünnter Schwefelsäure gefüllten Wasserstoffentwicklungsapparat. Das entweichende Gas wird durch neutrale Silbernitratlösung geleitet, worauf man den eventuell entstandenen schwarzen Niederschlag nach der Methode von Dusart und Blondlot auf Flammenfärbung prüft. Auch die phosphorige Säure wird durch den nascirenden Wasserstoff in Phosphorwasserstoff überführt, welcher die Silberlösung fällt; Phosphorsäure würde nicht zu Phosphorwasserstoff umgewandelt und ihre Anwesenheit könnte auch ohne dies kein Nachweis stattgehabter Phosphorvergiftung sein, weil Phosphate in den thierischen Flüssigkeiten sehr häufig vorkommen.

Von besonderem Interesse sind die oben erwähnten Beobachtungen Selmi's¹⁵⁾ 22) 23) 24) 25), welche ergaben, dass Alkohol, welcher mit Theilen einer beerdigt gewesenen Leiche in Berührung war, bei der Destillation phosphorhaltige, in Wasser lösliche und unlösliche Substanzen abgab. Ebenso ergab sich, dass bei langsamer Fäulniss von Eiweiss und Eigelb flüchtige phosphorhaltige Verbindungen, darunter auch eine phosphorhaltige Base auftreten.

Nach stattgehabter Phosphorvergiftung entwickelte der Harn nach Selmi schon im ungefaulten Zustande ein phosphorhaltiges Gas und schien auch eine niedrigere Oxydationsstufe des Phosphors zu enthalten. Bei der Destillation mit Alkohol gingen zwei flüchtige Basen über, darunter eine phosphorhaltige. Der Destillationsrückstand gab, nachdem er alkalisch gemacht worden war, an Chloroform zwei andere organische Basen ab; ausserdem ein nach Coniin riechendes Product und etwas Trimethylamin. *Hmn.*

Phosphorbasen, syn. Phosphine s. unter Phosphorradicale, organische.

Phosphorbetaïn, Trimethylphosphidoessigsäure $C_5H_{11}PO_2 = (CH_3)_3P < \begin{smallmatrix} CH_2 \\ O \end{smallmatrix} > CO$ entsteht bei der Einwirkung von Trimethylphosphin auf Monochloressigsäure im zugeschmolzenen Rohr bei 100°. Das zunächst gebildete Chlorid wird mittelst Schwefelsäure in das Sulfat übergeführt, und aus diesem durch Baryt die freie Base abgeschieden. Prachtvoll strahlig krystallinische Masse¹⁾.

Das Jodid $C_5H_{11}PO_2 \cdot HJ$ krystallisirt in schönen Blättchen. Das Nitrat krystallisirt auch nur weniger leicht. Das Chlorid bildet eine leicht zerfliessliche krystallinische Masse.

Das Platindoppelsalz $(C_5H_{11}PO_2 \cdot HCl)PtCl_4$ krystallisirt aus heissem Wasser in orangegelben, rhombischen, das Golddoppelsalz in langen gelben, in Wasser leicht löslichen Nadeln.

Analog entsteht aus Triäthylphosphin und Monochloressigsäureester das Chlorid des Triäthylphosphidoessigsäureesters $C_{10}H_{23}PO_2Cl = Cl(C_2H_5)_3P \cdot CH_2 \cdot COOC_2H_5$ als klebrige Masse, woraus durch Silberoxyd die freie Säure $(C_2H_5)_3P < \begin{smallmatrix} CH_2 \\ O \end{smallmatrix} > CO$ als krystallinische Masse erhalten wird²⁾. *C. H.*

Phosphorblei, **Phosphorbleierz**, **Phosphorbleispath** syn. Pyromorphit.

Phosphorbromide. Brom verbindet sich in zwei Verhältnissen mit Phosphor unter Explosion und Feuererscheinung, wobei je nach der Brommenge Tri- oder Pentabromid entsteht (H. Rose¹⁾). Auch Jodphosphor wird durch Brom in Phosphorbromür überführt.

Phosphortribromid, Phosphorbromür PBr_3 . Zur Gewinnung des Tribromids leitet man nach Pierre²⁾ Bromdampf, am besten mit Hülfe eines Kohlen-säurestromes (Lieben³⁾), über trocknen Phosphor, lässt einige Tage stehen, decantirt und destillirt. Nach Lieben kann man, sobald sich der Phosphor im zuerst gebildeten Bromür gelöst hat, bei Abkühlung durch Eis ohne Gefahr das weitere Brom langsam eintropfen lassen. Nach Kékulé⁴⁾ giesst man die Lösung von Brom in Schwefelkohlenstoff langsam in eine Lösung von Phosphor in Schwefelkohlenstoff und destillirt. Löwig⁵⁾ leitet Phosphordampf über erhitztes Brom-

Phosphorbetaïn: 1) A. H. Meyer, Ber. 4, S. 734. — 2) A. W. Hofmann, Lond. R. Soc. Proc. 11, p. 525.

Phosphorbromide: 1) H. Rose, Pogg. Ann. 28, S. 550. — 2) Pierre, Ann. ch. phys. [3] 20, p. 5; Ann. Chem. 146, S. 214. — 3) Lieben, Ann. Chem. 146, S. 214. — 4) Kékulé, Ebd. 130, S. 16. — 5) Löwig, Gmel.-Kraust's Handb. 1, 2. Abthl. S. 334. — 6) Schorlemmer, Roscoe-Schorlemmer's Lehrb. Chem. 1, S. 408. — 7) Gladstone, Phil. Mag. [3] 35, p. 345; J. pr. Chem. 49, S. 40. — 8) Berthelot u. Longuine, Ann. ch. phys. [5] 6, p. 310. — 9) Baudrimont, Bull. soc. chim. 1861, p. 118. — 10) Gustavson, Berl. Acad. Ber. 3, S. 428. — 11) Berthelot, Compt. rend. 86 u. 87; Chem. Centr. 1878, S. 327; 1879, S. 9. — 12) Ogier, Compt. rend. 92, p. 83; JB. 1881, S. 1126. — 13) Gladstone, Phil. Mag. [3] 35, p. 345; J. pr. Chem. 49, S. 40. — 14) Baudrimont, Ann. ch. phys. [4] 2, p. 58. — 15) Ritter, Ann. Chem. 95, S. 210. — 16) Geuther u. Michaelis, Jen. Zeitsch. f. Med. u. Naturw. 6, S. 242. — 17) Demole, Arch. sc. ph. nat [3] 4, p. 204; Bull. soc. chim. [2] 34, p. 201; JB. 1880, S. 385. — 18) Ogier, Compt. rend. 92, p. 83; JB. 1881, S. 1126. — 19) Geuther, Jen. Zeitschr. f. Med. u. Naturw. 10, S. 130.

quecksilber und rectificirt. Schorlemmer⁶⁾ lässt Brom langsam zu überschüssigem amorphem Phosphor fließen und rectificirt.

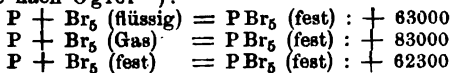
Das Phosphortribromid ist eine wasserhelle, an der Luft rauchende Flüssigkeit, welche stechend riecht und bei $-13,6^{\circ}$ noch nicht fest wird (Balard, Pierre). Ihr Siedepunkt liegt nach Pierre unter 760,2 m Druck bei $175,3^{\circ}$ (nach Kékulé bei 175°); das specif. Gewicht ist bei $0^{\circ} = 2,9249$. Das Phosphortribromid färbt die Haut und Papier dunkelgelb.

Sauerstoff oxydirt die Verbindung nicht (Gladstone⁷⁾, Schwefel führt sie in Phosphorsulfobromid über. Wasser zersetzt unter Erhitzung zu Bromwasserstoff und phosphoriger Säure; bei 25° erfolgt die Einwirkung sehr rasch, in der Kälte langsam (Löwig). Die Umsetzungswärme ist hierbei nach Berthelot und Longuine⁸⁾ pro Molekül PBr_3 64100 Cal. Schwefelwasserstoff liefert Phosphorsulfür P_2S_5 und Bromwasserstoff. Chlor bildet Chlorphosphor und scheidet das Brom ab; Quecksilberchlorid giebt Phosphorchlorür und Quecksilberbromid (Gladstone). Phosphor und Jod sind im Phosphortribromid leicht löslich (Gladstone).

Phosphorpentabromid, Phosphorbromid PBr_5 . Entsteht aus Phosphor und überschüssigem Brom unter Explosion. Zur Darstellung fügt man nach Löwig⁵⁾ Brom zu Phosphortribromid. Phosphortrichlorid, auf welches Brom allein nicht einwirkt, liefert, wenn etwas Jod zugesetzt wird, nach Gladstone⁷⁾ unter heftiger Erhitzung Phosphorpentabromid und Dreifach-Chlorjod.

Citrongelbe, feste, nach dem Schmelzen in rhomboidalen Krystallen erstarrende Masse. Bei langsamem Abkühlen sind die Krystalle roth, bei raschem gelb; die rothen Krystalle werden beim Reiben gelb (Baudrimont⁹⁾).

Bildungswärme nach Ogier¹²⁾:



Beim Erhitzen dissociirt sich das Pentabromid in Brom und Tribromid, welche sich beim Abkühlen wieder vereinigen (Gladstone, Baudrimont). An feuchter Luft raucht die Verbindung und zerfließt zu Phosphoroxybromid. Wasser liefert unter Wärmeentwicklung Phosphorsäure und Bromwasserstoffsäure. Wasserstoffgas reducirt das Phosphorpentabromid nicht. Wasserfreie Borsäure liefert etwas Borbromid (Gustavson¹⁰⁾). Phosphorwasserstoff giebt zunächst Phosphortribromid, dann auch Phosphor neben Bromwasserstoff.

Schwefel wirkt in der Kälte nicht ein; Schwefelwasserstoff liefert Phosphorsulfobromid und Bromwasserstoff. Antimonsulfür erzeugt Antimontribromid und Phosphorsulfobromid (Baudrimont). Jod giebt Phosphorbromür und Jodpentabromid. Jodwasserstoff zersetzt nicht (Gladstone). Chlor zerlegt das Pentabromid in Phosphorchlorid und Brom. Erhitzte Metalle bilden Metallbromid und Phosphormetalle (Balard); Kupferoxyd und Quecksilberoxyd liefern Phosphat und Bromid (Löwig); bei Bleioxyd tritt sogar Erglühen ein. Entwässerte Oxalsäure liefert Phosphoroxybromid, Bromwasserstoff, Kohlensäure und Kohlenoxyd (Baudrimont). Bei 200° entzündet sich Phosphorbromid in einem Sauerstoffstrom unter Eratz des Broms durch Sauerstoff (Berthelot¹¹⁾).

Phosphoroxybromid POBr_3 entsteht beim Zusammentreffen von Phosphorpentabromid mit wenig Wasser oder feuchter Luft (Gladstone¹³⁾, sowie bei Einwirkung von Oxalsäure und vielen anderen organischen Säuren, analog der Chlorverbindung [Baudrimont¹⁴⁾, Ritter¹⁵⁾]. Bequem wird es nach Geuther und Michaelis¹⁶⁾ erhalten, wenn man zu Phosphortrichlorid zunächst die berechnete Menge Wasser zufügt, um es in Phosphoroxychlorid zu überführen und dann 6 At. Brom auf je 2 Mol. angewandtes Phosphortrichlorid. Es entsteht auch beim Einleiten von Sauerstoff in siedendes Tribromid, wobei Explosionen auftreten (Demole¹⁷⁾).

Das Phosphoroxybromid bildet eine farblose, grossblättrige Krystallmasse, welche nach Baudrimont bei 55° , nach Ritter bei 45° bis 46° schmilzt. Siedepunkt 193° (Gladstone), 195° (Ritter). Spec. Gew. 2,822. Dampfdichte 10,06 (theoretisch 9,916).

Bildungswärme: $\text{P} + \text{O} + \text{Br}_3 \text{ (flüssig)} = \text{POBr}_3 \text{ (fest)} : 108000$ und $\text{P} + \text{O} + \text{Br}_3 \text{ (Gas)} = \text{POBr}_3 \text{ (fest)} : 120000$ Ogier¹⁸⁾.

Wasser zersetzt es zu Phosphorsäure und Bromwasserstoff. Durch Chlorbrom wird je nach dessen Menge alles Brom oder nur ein Theil desselben durch Chlor ersetzt (Geuther¹⁹⁾). Phosphor bleibt ohne Wirkung, Chlor scheidet Brom ab; Brom bildet gelbe Krystalle, welche in der Wärme wieder in Brom und Phosphoroxybromid zerfallen (Gladstone). Schwefelwasserstoff scheint Phosphorsulfobromid zu bilden, Antimonchlorür giebt Antimonbromür und Schwefelphosphor. Zinn und

Antimon entziehen dem Phosphoroxybromid Brom (Baudrimont). Es löst sich in concentrirter Schwefelsäure und wird durch Wasser wieder gefällt. In Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Aether und Terpentinöl ist es ebenfalls löslich. *Hmn.*

Phosphorbronze s. unter Phosphormetalle sowie auch unter Kupfer (Bd. III, S. 1228).

Phosphorchloride entstehen wie die Bromide bei der directen Vereinigung der beiden Elemente.

Phosphortrichlorid, Dreifach-Chlorphosphor, Phosphorchlorür PCl_3 . Beim Zusammentreffen von Phosphor mit nicht überschüssigem Chlorgas vereinigen sich beide Elemente unter Bildung einer grünlichen, schwach leuchtenden Flamme. Während Schrötter angab, dass in fester Kohlensäure verdichtetes Chlor bei solcher Kälte sich nicht mit Phosphor verbindet, beobachteten Donny und Mareska¹⁾, sowie Dumas²⁾ das Gegentheil.

Unter Bildung von Phosphortrichlorid entzieht der Phosphor folgenden Verbindungen das Chlor: Quecksilberchlorid (Gay-Lussac und Thénard³⁾), Eisen- und Kupferchlorid (nicht dem Chlorblei) (Gladstone), Jodtrichlorid, Chlorschwefel, Chlorselen (Baudrimont). Phosphortrichlorid entsteht auch aus Phosphorbromür und -jodür durch die Einwirkung von Chlor oder Quecksilberchlorid (Gladstone), ebenso durch Zersetzung des Phosphorpentachlorids bei höherer Temperatur oder bei Einwirkung von Phosphor, Phosphorwasserstoff, Jod, Jodwasserstoff, Selen, Phosphorselenid, vieler Metalle, Selenblei und Antimonarsenür, sowie durch Wasserstoffgas bei höherer Temperatur. Beim starken Glühen von gläseriger Phosphorsäure mit Kochsalz scheint sich nach Gay-Lussac und Thénard etwas Phosphortrichlorid zu bilden, ebenso nach H. Rose beim Glühen von Natriumphosphat mit Salmiak, sowie vorübergehend beim Erhitzen von Phosphor mit concentrirter Salzsäure nach Oppenheim's⁴⁾ Ansicht. Phosphoroxychlorid geht beim Durchleiten seines Dampfes durch eine mit glühender Holzkohle gefüllte Röhre nach Riban⁵⁾ in Trichlorid über.

Zur Darstellung von Phosphortrichlorid leitet man trocknes Chlorgas über Phosphor, welcher sich in einer mit Vorlage versehenen Retorte befindet. Im Falle Chlor im Ueberschuss ist, entsteht Phosphorpentachlorid, und es ist alsdann der Phosphor stärker zu erwärmen, so dass im oberen Theil der Retorte etwas rother Phosphor sich ansetzt. Das Destillat wird zur Zerstörung beigemischten Pentachlorids einige Tage mit Phosphor digerirt und dann rectificirt. Dumas²⁾ wendet amorphes Phosphor an oder destillirt ein Gemenge desselben mit Calomel.

Phosphorchloride: 1) Donny u. Mareska, *Compt. rend.* 20, p. 717; *Ann. Pharm.* 56, S. 160. — 2) Dumas, *Ann. ch. phys.* [3] 55, p. 172. — 3) Gay-Lussac u. Thénard, Gladstone, Baudrimont s. *Gmel.-Kraut's Handb.* 1, 2. Abthl. S. 390. — 4) Oppenheim, *Bull. soc. chim.* [2] 1, p. 163; *JB.* 1864, S. 139. — 5) Riban, *Compt. rend.* 95, p. 1160; *JB.* 1882, S. 272. — 6) Pierre, *Ann. ch. phys.* [3] 20, p. 5; *JB.* 1847/48, S. 62. — 7) H. L. Buff, *Ann. Pharm. Suppl.* 4, S. 152. — 8) Thorpe, *Lond. R. Soc. Proc.* 24, p. 295. — 9) Regnault, *JB.* 1863, S. 65. — 10) Haagen, *Pogg. Ann.* 131, S. 122. — 11) Andrews, *Chem. Soc. J.* 1, p. 27; *JB.* 1847/48, S. 89. — 12) Natterer, *Pogg. Ann.* 62, S. 133. — 13) Berthelot u. Longuinine, *JB.* 1877, S. 127; Thomson, *Ber.* 1883, S. 37. — 14) de Mondesir, *Compt. rend.* 90, p. 360; *JB.* 1880, S. 51. — 15) Leverrier, *Ann. ch. phys.* 65, p. 259. — 16) Gladstone, *Phil. Mag.* [3] 35, p. 345; *J. pr. Chem.* 49, S. 40; *Chem. Soc. J.* 3, p. 5; *Ann. Pharm.* 74, S. 88. — 17) Casselmann, *Ann. Pharm.* 83, S. 247. — 18) Brodie, *Odging's Handb.* S. 297. — 19) Michaelis, *Jen. Zeitschr. f. Med. u. Naturw.* 6, S. 93; J. Remsen, *Sill. Am. J.* [3] 11, p. 365. — 20) J. Remsen, *Sill. Am. J.* 11, p. 365; *Ber.* 9, S. 1872. — 21) Thomsen, *Berl. Acad. Ber.* 1873, S. 710. — 22) Berthelot u. Longuinine, *Ann. ch. phys.* [5] 6, p. 310. — 23) Rose, *Pogg. Ann.* 24, S. 307. — 24) Mahn, *Zeitschr. Chem.* [2] 5, S. 729. — 25) Nacquet, *Grundz. d. med. Chemie.* Berlin 1868, S. 218. — 26) Henry, *Berl. Acad. Ber.* 2, S. 638. — 27) Michaelis, *Jen. Zeitschr. f. Med. u. Naturw.* 6, 239; 7, S. 110. — 28) Armstrong, *J. pr. Chem.* [2] 1, S. 255; *Berl. Acad. Ber.* 3, 730. — 29a) *Pogg. Ann.* 44, S. 304. — 29) Baudrimont, *Ann. ch. phys.* 1860 [4], 2, p. 5; *JB.* 1860, S. 75; 1861, S. 113, 114, 115; 1862, S. 53. — 30) Hautefeuille, *Bull. soc. chim.* [2] 7, p. 198, 200, 203; *JB.* 1867, S. 173. — 31) Wichelhaus, *Ann. Chem. Suppl.* 6, S. 277. — 32) Most, *Ber.* 1880, S. 2029. — 33) Bertrand, *Monit. scient.* [3] 10, p. 1331; *JB.* 1880, S. 332. — 34) Gladstone, Davy, Baudrimont, Gay-Lussac u. Thénard s. *Gmel.-Kraut's Handb.* 1, 2. Abthl. S. 392. — 35) Casselmann, *Ann. Chem.* 98, S. 213. — 36) Michaelis, *Jen. Zeitschr. f. Med. u. Naturw.* 7, S. 110. — 37) Mahn, *Zeitschr. Chem.* [2] 5, S. 729. — 38) Mahn, *Ebend.* [2] 5, S. 729. —

Phosphortrichlorid ist eine wasserhelle Flüssigkeit, welche an der feuchten Luft raucht, trocknes Lackmuspapier nach Davy jedoch nicht röthet. Der Dampf riecht scharf und reizt zu Thränen. Nichtleiter der Elektricität. Das specif. Gewicht ist nach Davy 1,45, nach Pierre⁶⁾ bei 0° 1,6162, nach Buff⁷⁾ bei 0° 1,6119, bei 10° 1,5971, bei 76° 1,4712; nach Thorpe⁸⁾ bei 0° 1,61275, beim Siedepunkt 1,46845. Der Siedepunkt nach Regnault⁹⁾ bei 0,760 m Druck 73,8°, nach Buff⁷⁾ 76°, nach Haagen¹⁰⁾ 76,7° bei 0,7459 m, 76° bis 78° nach Dumas³²⁾, nach Pierre⁶⁾ 78,3° bei 0,7515 m, nach Andrews¹¹⁾ 78,5° bei 0,767 m, nach Thorpe⁸⁾ 75,95°. Die Spannkraft des Phosphortrichloriddampfes untersuchte Regnault⁹⁾. Die Dampfdichte fand Dumas zu 4,875. Nach Natterer¹²⁾ erstarrt das Phosphortrichlorid noch nicht bei - 115°. Das specif. Brechungsvermögen ist nach Haagen 0,3222 für die H-Linie a, das Refractionsäquivalent = 44,8.

Die specifische Wärme des Dampfes bei constantem Druck ist nach Regnault 0,1347 oder 0,8400 bei gleichem Volum.

Die Bildungswärme (aus den Elementen) ist nach Berthelot und Longuinine¹³⁾ 68900 Cal. zu gasförmigem Chlorür, 78800 Cal. zu flüssigem Chlorür.

³⁰⁾ Müller, *Ebend.* 1862, S. 295. — ⁴⁰⁾ Gräbe, *Arch. sc. phys. nat.* [3] 5, p. 477; *JB.* 1881, S. 193. — ⁴¹⁾ Michaelis-Graham, *Anorg. Chemie* 2, S. 332, 324. — ⁴²⁾ Berthelot u. Longuinine, *JB.* 1877, S. 126; Thomson, *Ber.* 1883, S. 37. — ⁴³⁾ Wanklyn u. Robinson, *Ann. Pharm.* 127, S. 110. — ⁴⁴⁾ St. Claire-Deville, *Compt. rend.* 62, p. 1157; *Ann. Pharm.* 140, S. 160. — ⁴⁵⁾ Cahours, *Ann. Chem.* 141, S. 42. — ⁴⁶⁾ Gibbs, *Sill. Am. J.* [3] 18, p. 277, 371; *JB.* 1879, S. 55; Wurtz, *Berl. Acad. Ber.* 3, S. 572. — ⁴⁷⁾ Davy, Baudrimont s. Gmel.-Kraut's Handb. 1, 2. Abthl. S. 394. — ⁴⁸⁾ Gerhardt, *Compt. chim.* 1850, p. 61; *JB.* 1849, S. 245; *Ann. Pharm.* 87, S. 66, 290. — ⁴⁹⁾ Schiff, *Ann. Pharm.* 102, S. 111; 106, S. 116. — ⁵⁰⁾ Gustavson, *Berl. Acad. Ber.* 3, S. 426. — ⁵¹⁾ Persoz u. Bloch, *Compt. rend.* 28, p. 86. — ⁵²⁾ Gladstone, *Phil. Mag.* [3] 35, p. 345; *J. pr. Chem.* 49, S. 40; *Chem. Soc. J.* 3, p. 5; *Ann. Pharm.* 74, S. 88. — ⁵³⁾ Kremers, *Ann. Pharm.* 70, S. 297. — ⁵⁴⁾ Michaelis, *Jen. Zeitschr. f. Med. u. Naturw.* 6, S. 235, 240, 292; Michaelis-Graham, *Anorg. Chemie* 1, S. 738. — ⁵⁵⁾ Williamson, *Williams, Lond. R. Soc. Proc.* 7, p. 11; *Ann. Chem.* 92, S. 242. — ⁵⁶⁾ Baumstark, *Ann. Chem.* 140, S. 75. — ⁵⁷⁾ Serullas, *Gmelin-Kraut's Handb.* 1, Abthl. 2, S. 395. — ⁵⁸⁾ Weber, *Pogg. Ann.* 107, S. 375. — ⁵⁹⁾ A. W. Hofmann, *Ann. Pharm.* 115, S. 264. — ⁶⁰⁾ Carius u. Fries, *Ebend.* 112, S. 193. — ⁶¹⁾ Rathke, *Zeitschr. Chem.* [2] 6, S. 57. — ⁶²⁾ Michaelis, *Ebend.* [2] 6, S. 465. — ⁶³⁾ Wurtz, *Gmelin-Kraut's Handb.* 1, Abthl. 2, S. 396. — ⁶⁴⁾ K. Müller, *Ebend.* S. 396. — ⁶⁵⁾ Baudrimont, *J. pr. Chem.* 87, S. 300; 88, S. 78. — ⁶⁶⁾ Casselmann, *Ann. Chem.* 83, S. 258. — ⁶⁷⁾ Weber, *Pogg. Ann.* 107, S. 375; *J. pr. Chem.* 76, S. 406; 77, S. 65. — ⁶⁸⁾ Tüttschew, *Ann. Pharm.* 141, S. 111. — ⁶⁹⁾ Gerhardt u. Chiozza, *Compt. rend.* 66, p. 1050; *Ann.* 87, S. 290. — ⁷⁰⁾ Schiff, *Ann. Chem.* 102, S. 111. — ⁷¹⁾ Hurtzig u. Geuther, *Ebend.* 111, S. 159. — ⁷²⁾ Michaelis, *Jen. Zeitschr. f. Med. u. Naturw.* 6, S. 239. — ⁷³⁾ Mahn, *Zeitschr. Chem.* [2] 5, S. 729. — ⁷⁴⁾ Carius, *Ann. Pharm.* 106, S. 307. — ⁷⁵⁾ Buchanan, *Berl. Acad. Ber.* 3, S. 485. — ⁷⁶⁾ Pfaundler, *Wien. Acad. Ber.* 46, S. 258; *Zeitschr. Chem.* 1862, S. 698, 725. — ⁷⁷⁾ Nacquet, *Bull. soc. chim.* 1860. März. — ⁷⁸⁾ Kolbe u. Lautemann, *Ann. Pharm.* 113, S. 240. — ⁷⁹⁾ Riban, *Compt. rend.* 95, p. 1160; *JB.* 1882, S. 271. — ⁸⁰⁾ Dervin, *Bull. soc. chim.* [2] 39, p. 14; *Compt. rend.* 97, p. 576; *JB.* 1883, S. 324. — ⁸¹⁾ Ogliastro, *Gazz. chim. ital.* 13, p. 328; *JB.* 1883, S. 325. — ⁸²⁾ Wurtz, *Ann. ch. phys.* [3] 20, p. 472. — ⁸³⁾ Buff, *Ann. Pharm.* 110, S. 257. — ⁸⁴⁾ Thorpe, *Lond. R. Soc. Proc.* 24, p. 283; *Chem. Soc. J.* 37, p. 141, 327; *JB.* 1875, S. 20; *Ber.* 1875, S. 326. — ⁸⁵⁾ Geuther u. Michaelis, *Berl. Acad. Ber.* 1871, S. 769. — ⁸⁶⁾ Thorpe, *Ebend.* 1875, S. 328, 765; 1876, S. 509. — ⁸⁷⁾ Reinitzer u. Goldschmidt, *Wien Acad. Ber.* 2. Abthl. 81, S. 820; *Ber.* 1880, S. 845; *JB.* 1880, S. 273. — ⁸⁸⁾ Schiff, *Ann. Chem.* 102, S. 181. — ⁸⁹⁾ Gerhardt, *Ann. ch. phys.* [3] 44, p. 102; *Ann. Chem.* 87, S. 67, 290. — ⁹⁰⁾ Wichelhaus, *Ann. Chem. Suppl.* 6, S. 257. — ⁹¹⁾ Geuther u. Michaelis, *Jen. Zeitschr. f. Med. u. Naturw.* 6, S. 242. — ⁹²⁾ Geuther u. Michaelis, *Ebend.* 7, S. 103; *Berl. Acad. Ber.* 1871, S. 766. — ⁹³⁾ Gustavson, *Berl. Acad. Ber.* 1871, S. 753. — ⁹⁴⁾ Michaelis, *Lehrb. d. anorg. Chem.* (nach Graham-Otto) 2, S. 396. — ⁹⁵⁾ Michaelis, *Berl. Acad. Ber.* 1872, S. 9, 411. — ⁹⁶⁾ Geuther, *Jen. Zeitschr. f. Med. u. Naturw.* 10, S. 128. — ⁹⁷⁾ Prinvalet, *Compt. rend.* 74, p. 868. — ⁹⁸⁾ Menshutkin, *Ann. Chem.* 139, S. 343. — ⁹⁹⁾ Geuther u. Michaelis, *Jen. Zeitschr. f. Med. u. Naturw.* 7, S. 103; *Berl. Acad. Ber.* 1871, S. 769. — ¹⁰⁰⁾ Geuther, *Berl. Acad. Ber.* 10, S. 130. — ¹⁰¹⁾ Chambon, *Zeitschr. f. Med. u. Naturw.* 10, S. 92. — ¹⁰²⁾ Weber, *Ann. Phys.* 125, S. 48. — ¹⁰³⁾ Wöhler, *Ber.* 1880, S. 875. — ¹⁰⁴⁾ Goldschmidt, *Chem. Centr.* 1881, S. 489. — ¹⁰⁵⁾ Divers u. Tetsukichi Shimidzu, *Chem. Soc. J.* 47, p. 205; *JB.* 1885, S. 361.

Thomsen fand für letzteres 75300 Cal.¹³⁾. Ueber die Dampfspannung des Phosphortrichlorids s. de Mondesir¹⁴⁾.

Das Phosphorchlorür löst Phosphor leicht auf (Davy), die Lösung setzt im Sonnenlicht nach Leverrier¹⁵⁾ rothes Oxyd ab (wohl rother Phosphor Ref.). Ebenso löst das Chlorür auch Jod auf (Gladstone¹⁶⁾). Es mischt sich mit Benzol, Schwefelkohlenstoff, Aether und Chloroform.

Das Phosphortrichlorid soll sich im Dunkeln nach Casselman¹⁷⁾ langsam zu Phosphorpentachlorid und Phosphor zersetzen. Es absorbiert Sauerstoff und geht in Phosphoroxychlorid über (Brodie¹⁸⁾), doch ist nach Michaelis¹⁹⁾ die Oxydation selbst bei dreitägigem Sieden sehr unvollständig, in der Kälte Null. Ozon führt es bei gewöhnlicher Temperatur leicht in Oxychlorid über- (J. Remsen²⁰⁾). An einer Gas- oder Kerzenflamme verbrennt der Chlörüddampf mit Phosphorflamme (Davy). Mit Wasser zersetzt sich das Phosphorchlorür nicht momentan, sondern sinkt zuerst als ein Oel zu Boden, dann aber tritt unter bedeutender Wärmeentwicklung die Reaction ein nach der Gleichung $\text{PCl}_3 + 3\text{H}_2\text{O} = 3\text{HCl} + \text{PO}_3\text{H}_3$. Die hierbei entwickelte Wärmemenge beträgt nach J. Thomsen²¹⁾ pro Molekül PCl_3 und 1000 Mol. H_2O 65140 Cal., nach Berthelot und Longuinine²²⁾ bei der hundertfachen Menge Wasser 63600 Cal.

War das Phosphorchlorür arsenchlorürhaltig, so scheidet sich Arsen beim Zersetzen mit Wasser ab. Die oft beobachtete Abscheidung amorphen Phosphors tritt bei zu wenig oder bei erhitztem Wasser ein in Folge einer secundären Reaction von Phosphortrichlorid auf entstandene phosphorige Säure, wobei Phosphorsäure und freier Phosphor auftreten, letzterer in der amorphen Modification.

Phosphorwasserstoff zersetzt sich mit Phosphortrichlorid unter Bildung von Chlorwasserstoff und gelbem, sich am Lichte rasch röthendem Phosphor [Rose²³⁾ Mahn²⁴⁾]. Phosphorige Säure bildet mit Phosphortrichlorid nach Naquet²⁵⁾ Phosphorigsäureanhydrid. Schwefel wirkt nach Gladstone beim Sieden nicht ein, nach Henry²⁶⁾ aber bei 130° unter Bildung von Phosphorsulfochlorid. Schwefligsäureanhydrid mischt sich mit Phosphorchlorür auch bei 140° ohne Zersetzung (Michaelis²⁷⁾), dagegen findet beim Zusammentreffen mit Schwefelsäureanhydrid heftige Einwirkung statt, in Folge deren Phosphoroxychlorid und schweflige Säure entstehen [Armstrong²⁸⁾, Michaelis]. Nach Ersterem tritt dabei ein zwischen 120° und 170° siedendes Product auf, vielleicht Metaphosphorsäurechlorid PO_3Cl (s. auch Rose^{29a)}). Englische Schwefelsäure wirkt langsam in der Kälte, rasch beim Erhitzen auf PCl_3 ein nach der Gleichung $2\text{PCl}_3 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 = 2\text{SO}_2 + 5\text{HCl} + \text{SO}_3 \cdot \text{OH} \cdot \text{Cl} + \text{P}_2\text{O}_5$ (Michaelis). Schwefelwasserstoff liefert unter Erwärmung Chlorwasserstoff und Phosphorsulfür (s. dieses) (Serullas, Baudrimont²⁹⁾). Thionylchlorid bewirkt bei 160° langsame Zersetzung nach der Gleichung $3\text{PCl}_3 + \text{SOCl}_2 = \text{PCl}_5 + \text{POCl}_3 + \text{PSCl}_3$ (Michaelis). Mit Chlorschwefel 6 Stunden auf 160° erhitzt, liefert es Phosphorsulfochlorid und Phosphorpentachlorid (Michaelis).

Selenige Säure wird von Phosphortrichlorid zu Selen reducirt; bei Ueberschuss an seleniger Säure entsteht auch Selenchlorür oder Selenchlorid und Phosphorsäureanhydrid. Jodwasserstoff wird bei gewöhnlicher Temperatur von Phosphorchlorür unter Bildung von Chlorwasserstoff und Phosphorjodür zerlegt (Hautefeuille³⁰⁾). Mit Brom bildet nach Wichelhaus³¹⁾ das Phosphortrichlorid eine nur in der Kältemischung beständige Verbindung (s. Phosphorchlorobromide). Brompentajodid liefert Phosphorbromid und Dreifach-Chlorjod. Mit Chlor vereinigt sich das Phosphortrichlorid direct zu Pentachlorid, mit Jod zu Phosphorchlorürjodid PCl_3J_2 (Most³²⁾); mit Titanchlorid zur Verbindung $\text{TiCl}_4 \cdot \text{PCl}_3$ (Bertrand³³⁾). Kaliumchlorat führt es in Phosphoroxychlorid über (s. dieses). Kalium entzündet sich bei Berührung mit Phosphortrichlorid (Gladstone, Davy³⁴⁾). Antimon liefert Antimontrichlorid und Phosphor (Baudrimont). Glühende Eisensfeile bildet Phosphoreisen und Eisenchlorür (Gay-Lussac und Thénard). Silber und Platin werden nicht angegriffen (Gladstone). Zink scheidet bei 100° Phosphor ab unter Bildung von Chlorzink (Casselman³⁵⁾).

Glühendes Kalium-, Calcium- oder Bariumsulfid erzeugt Phosphorsulfür und Metallchlorid. Antimonsulfür liefert bei Rothgluth Antimonchlorür und Phosphorsulfür, sowie eine rothe, aus Antimon, Schwefel und Phosphor bestehende Masse. Schwefelblei wirkt ähnlich. Glühender Zinnober bildet Quecksilberchlorür und -chlorid und ein Quecksilberphosphorsulfür, welches im Ueberschuss des Phosphorchlorürs gelbes Phosphorsulfür und grüngelbe Nadeln von noch unbekannter Zusammensetzung erzeugt (Baudrimont). Arsensäureanhydrid liefert bei 130° Arsen, Arsenchlorür und Phosphorsäureanhydrid (Michaelis³⁶⁾); Antimonwasserstoff wirkt dagegen nicht ein (Mahn³⁷⁾).

Auf sehr viele organische Verbindungen wirkt Phosphortrichlorid zersetzend

ein, besonders auf Alkohole, zusammengesetzte Aether, Säureanhydride und Säuren, wobei häufig phosphorige Säure gebildet wird neben Chlorwasserstoff oder organischen Chlor- oder Phosphorverbindungen (s. die betreffenden organischen Verbindungen).

Phosphorpentachlorid, Phosphorsuperchlorid PCl_5 bildet sich beim Zusammentreffen von Phosphor mit überschüssigem Chlor, ebenso aus Phosphortrichlorid oder Phosphorwasserstoff und Chlorgas. Ferner entsteht es aus Phosphortrichlorid beim Erhitzen mit Chlorschwefel oder Thionylchlorid, sowie aus Phosphorwasserstoff und Antimonchlorid (Mahn³⁸).

Zur Darstellung leitet man trocknes Chlorgas über Phosphor, bis das zuerst gebildete Trichlorid ganz zu Pentachlorid erstarrt ist, wobei die halbweiche Masse zerdrückt werden muss. Im Falle bereits viel Pentachlorid gebildet wurde, ehe aller Phosphor zu Trichlorid gebunden ist, so können beide unter explosionsartiger Heftigkeit sich zu Trichlorid vereinigen, deshalb ist es zweckmässig, das Trichlorid in besonderer Operation darzustellen. Vorthellhaft ist es, den Phosphor in Phosphortrichlorid oder in 5 bis 6 Thln. Schwefelkohlenstoff (Brodie und Carius) zu lösen und Chlorgas durch eine weite Röhre nur bis auf die Oberfläche der etwas abgekühlten Flüssigkeit zu leiten, welche sich in einem mit Rückflusskühler verbundenen und in Wasser stehenden Kolben befindet.

Wenn bei Anwendung von Schwefelkohlenstoff Anfangs zu stark gekühlt wurde, bleibt leicht etwas Phosphor dem Pentachlorid beigemengt und veranlasst eine fahle, wachartige Beschaffenheit des Productes, welches zu Explosionen Veranlassung geben kann (s. oben) (H. Müller³⁹). Zur Entfernung überschüssigen Chlors leitet man trockne Kohlensäure längere Zeit in die Flasche.

Gräbe⁴⁰) empfiehlt den Phosphor mit Phosphortrichlorid zu überdecken und durch ein weites Rohr Chlor in die Flüssigkeit zu leiten⁴¹).

Das Phosphorpentachlorid bildet weisse oder blassgelbe rhombische Tafeln oder eine krystallinische Masse. Es verdampft resp. sublimirt weit unter 100° , sublimirt nach Casselmann⁴²) bei 140° bis 160° und ist nach Davy und Buff Nichtleiter der Elektrizität. An der Luft raucht es stark und riecht charakteristisch. Unter verstärktem Druck schmilzt das Chlorid gegen 148° . Seine Bildungswärme aus den Elementen beträgt 107800 Cal., aus PCl_3 und Chlor 32000 Cal. (Berthelot und Longuinine⁴³), nach Thomsen⁴²) $\text{P}, \text{Cl}_5 = 104990$ Cal. und $\text{PCl}_3, \text{Cl}_2 = 2692$ Cal.. Es siedet bei 160° bis 185° unter theilweisem Zerfallen in Phosphortrichlorid und Chlor, welche sich beim Abkühlen wieder vereinigen. Die Zersetzung nimmt bei höherer Temperatur zu und ist bei 300° vollständig, wie die Dampfdichte 3,65 beweist ($\text{PCl}_5 = 7,2$). Dass im Dampf des Phosphorpentachlorids freies Chlor und Trichlorid enthalten ist, wiesen Wanklyn und Robinson⁴³) nach, und Sainte Claire-Deville⁴⁴) constatirte, dass die gelbgrüne Farbe des Dampfes intensiver wird, je höher man erhitzt, während der Dampf der Verbindung PCl_5 aller Analogie nach farblos sein müsste. Cahours⁴⁵) bestimmte die Dampfdichte bei Temperaturen von 182° bis 300° . Halb vollendet ist das Zerfallen bei etwa 202° , bei 300° sind 97,3 Proc. zersetzt (s. auch Gibbs⁴⁶).

Die Dissociation wird verhindert, wenn das Verdampfen in Dampf von Phosphortrichlorid stattfindet und nicht in ein drittes Gas, wie Luft etc. In diesem Fall ist nach Wurtz⁴⁶) die Dampfdichte normal (7,42 bis 6,80 statt 7,2).

Sauerstoff wirkt in glühender Röhre auch schon bei 300° oxydirend auf den (zeretzten) Dampf ein und erzeugt Phosphorsäure, Phosphoroxychlorid und Chlorgas (Davy, Baudrimont⁴⁷), s. auch Wanklyn und Robinson⁴³). An einer Kerzenflamme brennt das Pentachlorid (Davy).

Mit Wasserstoff durch ein glühendes Rohr geleitet, liefert der Dampf des Pentachlorids Chlorwasserstoff, amorphes und gewöhnlichen Phosphor, Phosphortrichlorid und vielleicht Phosphorwasserstoff (Baudrimont). Mit überschüssigem Wasser zersetzt sich das Phosphorpentachlorid unter heftiger Erhitzung eventuell Explosion zu Phosphorsäure und Chlorwasserstoff (Davy). Tropft das Wasser langsam zu oder wird es als Dampf zugeleitet, so entsteht zunächst Phosphoroxychlorid und Chlorwasserstoff (Wurtz). Analog wirken wasserhaltige Borsäure (Gerhardt⁴⁸) und Antimonsäurehydrat (Schiff⁴⁹). Wasserfreie Borsäure dagegen wirkt erst bei drei- bis viertägigem Erhitzen auf 140° ein und scheint Boroxychlorid zu bilden, welches bei starkem Erhitzen Borchlorid liefert (Gustavson⁵⁰). Phosphor reducirt das Pentachlorid leicht zu Trichlorid (s. dieses). Phosphorpentoxyd liefert Phosphoroxychlorid; syrupdicke Phosphorsäure wirkt schwierig ein, Phosphorsäuregas gar nicht [Schiff, s. auch Persoz und Bloch⁵¹], sowie Gerhardt). Phosphorwasserstoff erzeugt Phosphortrichlorid und Chlorwasserstoff, im Ueberschuss Phosphor und Chlorwasserstoff (H. Rose). Schwefel mit 3 Thln.

Phosphorpentachlorid destillirt, liefert Phosphorsulfochlorid PS_2Cl_5 [Gladstone⁵² Baudrimont]. Schwefligsäuregas giebt Thionylchlorid und Phosphoroxychlorid [Schiff, s. auch Persoz und Bloch⁵¹ und Kremers⁵³]. Schwefelsäureanhydrid giebt beim Erwärmen Pyrosulfurylchlorid $\text{S}_2\text{O}_5\text{Cl}_2$ und Phosphoroxychlorid [Michaelis⁵⁴, s. auch Williamson⁵⁵ und Schiff⁴⁹]. Schwefelsäure erzeugt Chlorsulfonsäure SO_3HCl , Chlorwasserstoff und Metaphosphorsäure, eventuell durch secundäre Wirkung auch Pyrosulfurylchlorid (Michaelis, s. auch Williamson und Baumstark⁵⁶). Schwefelwasserstoff giebt Phosphorsulfochlorid und Chlorwasserstoff (Serullas⁵⁷). Nach Baudrimont auch Schwefelphosphor. Letzterer giebt mit Phosphorpentachlorid nach Weber⁵⁸ jedoch Phosphorsulfochlorid PSCl_5 . Schwefelkohlenstoff wirkt nach A. W. Hofmann⁵⁹ auch bei 100° nicht ein, bei 200° entstehen nach Carius und Fries⁶⁰ Phosphorsulfochlorid und nach Rathke⁶¹ Tetrachlorkohlenstoff CCl_4 .

Selen bildet Selenchlorür und Phosphorchlorür (Baudrimont). Selenigsäureanhydrid giebt beim Destilliren mit Phosphorpentachlorid Phosphoroxychlorid, Selenchlorid und Phosphorpentoxyd. Als Zwischenproduct tritt Selenoxychlorid SeOCl_2 auf (Michaelis⁶²).

Jod erzeugt Phosphortrichlorid und Chlorjod, welches letztere sich mit Phosphorpentachlorid zu $\text{PCl}_5 \cdot \text{JCl}$ vereinigt (Baudrimont). Jodsäure zersetzt bei gewöhnlicher Temperatur (Weber). Jodwasserstoff giebt Chlorwasserstoff, Jod und Phosphortrichlorid (Wurtz⁶³), dagegen greift Bromwasserstoff das Phosphorpentachlorid auch in der Wärme nicht an (Gladstone).

Concentrirte Salpetersäure zu Phosphorpentachlorid getropft, liefert Phosphoroxychlorid, Chlorwasserstoff und eine in der Kälte sich verdichtende blutrothe Flüssigkeit. Stickstoffdioxid erzeugt Nitrosylchlorid und Phosphoroxychlorid (K. Müller⁶⁴).

An Metalle überträgt das Phosphorpentachlorid häufig Chlor und geht in Trichlorid über oder liefert Phosphor und Phosphormetall (Baudrimont⁶⁵). So liefert erhitztes Natrium unter Detonation und Entflammung Chlornatrium und Phosphorchlorür, oder bei überschüssigem Natrium Phosphornatrium, welches mit Wasser selbstentzündliches Phosphorwasserstoffgas liefert. Auch Kalium verbrennt beim Erhitzen mit Phosphorchlorid (Davy), ebenso Aluminium. Arsen erzeugt Arsenschlorür, Antimon, Antimonchlorür; mit Antimonpentachlorid entsteht die Verbindung $\text{P} \cdot \text{Cl}_5 \cdot \text{SbCl}_5$ [Weber¹⁰², Köhler¹⁰³]. Zink bildet Phosphorzink [schon bei 100°, (Casselmann⁸⁵)]. Cadmium wirkt schwierig ein. Zinn erzeugt Zinnchlorid, welches sich mit dem überschüssigen Phosphorchlorid vereinigt. Eisen bildet Eisenchlorür und -chlorid, bei Rothgluth wird Phosphor abgeschieden (s. auch Goldschmidt¹⁰⁴). Gold giebt Goldchlorid, Platinschwamm Platinchlorid, welches sich mit Phosphorchlorid vereinigt (Baudrimont). Ebenso vereinigt es sich auch mit den Chloriden des Quecksilbers, Eisens, Zinns und Aluminiums.

Der Dampf des Pentachlorids (zum Theil aus Trichlorid und freiem Chlor bestehend) über glühende Metalloxyde geleitet, liefert häufig Phosphoroxychlorid unter Feuererscheinung, während das Metallchlorid sich oft mit Phosphorpentachlorid vereinigt. So giebt Thonerde Chlorphosphoraluminium; Kieselsäure Siliciumchlorid (Weber⁶⁷); Titansäure Titanchlorid-Phosphorpentachlorid (Tütt-schew⁶⁸); Wolframsäure ein Oxychlorid [Gerhardt⁶⁹, Schiff⁷⁰]; Molybdänsäure ein weisses Oxychlorid und rothes Wolframechlorid (Schiff). Chromoxyd giebt violettes Chromchlorid (Weber), Chromylchlorid ebenfalls (Schiff); Mangan-oxye werden zersetzt (Weber); Arsenigsäureanhydrid giebt Arsenschlorür; Arsensäure ebenfalls unter Chlorentwicklung nach Hurtzig und Geuther⁷¹; doch soll sie nach Michaelis⁷² bei 200° nicht einwirken. Antimonsäure wird nicht angegriffen (Schiff). Cadmiumoxyd wird zerlegt; Zinnsäure giebt Zinntetrachlorid; Eisenoxyd (auch natürliche Oxyde) eine Verbindung von Eisenchlorid mit Phosphorchlorid (Weber). Antimonwasserstoff bildet Phosphorchlorür, Antimontrichlorid und Chlorwasserstoff; Siliciumwasserstoff wirkt schwierig reducirend ein (Mahn⁷³).

Schwefelmetalle zersetzen das Phosphorpentachlorid in der Glühhitze unter Bildung von Phosphorsulfochlorid, Chlorschwefel und Metallchlorid. So wirkt Bariumsulfid, Calcium- und Natriumsulfid (Baudrimont). Grauspiessglanzerz wird leicht zersetzt (Weber), wobei auch Phosphorsulfid und rothes Schwefelphosphorantimon gebildet wird. Ähnlich wirkt Realgar und Zinnsulfid (Baudrimont). Schwefelwismuth, Zinkblende, Bleiglanz, Schwefelkies werden leicht zerlegt (Weber). Schwefelblei giebt Chlorblei und rothes Bleisulfochlorid; Schwefelcadmium verhält sich analog (Baudrimont). Selenblei giebt Selenchlorid, welches sich mit Phosphorpentachlorid vereinigt; Antimonselenür liefert ebenfalls Selen-

chlorid. Arsenkies, Kobaltseise, Rothgültigerz, Fahlerze und Bournonit werden nach Weber leicht zersetzt, Arseneisen und Kupfernickel nur schwierig.

Haloidalkalimetalle sowie Cyankalium und Ferrocyanalkalium werden von Phosphorpentachlorid nicht angegriffen; chloresaures Kalium liefert Phosphoroxychlorid, Rhodankalium, Phosphorsulfochlorid, Chlorschwefel und Phosphortrichlorid (Schiff). Natriumphosphat, Silbernitrat, auch Schwerspath werden zerlegt (Weber). Alaun und krystallisiertes Natriumphosphat geben nach Gerhardt kein Phosphoroxychlorid, sondern Phosphorsäure und Chlorwasserstoff. Geglühtes Natriumcarbonat erzeugt in der Hitze nach Gustavson etwas Phosgen. Kaliumnitrat giebt schon in der Kälte Chlornitrosyl und Phosphoroxychlorid (Nacquet⁷⁷). Schwefigsäure und unterschwefelsaure Salze bilden Thionylchlorid (Carius⁸⁴). Bleisulfat giebt kleine Mengen Thionylchlorid, Pyrosulfurylchlorid und vielleicht Sulfurylchlorid. Quecksilberoxydsulfat giebt Quecksilberchlorid, Sulfurylchlorid und Phosphoroxychlorid (Gerhardt) (nach Persoz und Bloch die Verbindung $\text{SO}_2 \cdot 2 \text{PCl}_5$). — Unterschweifsaures Blei Chlorthionyl, Phosphoroxychlorid und Phosphorsulfochlorid (Buchanan⁷⁵). Fluorsilber giebt Chlorsilber und Glas ätzende Dämpfe, vielleicht von Phosphorfluorid (Pfaundler⁷⁸).

Sehr vielfache Anwendung findet das Phosphorpentachlorid zur Darstellung organischer Verbindungen, indem es Hydroxylgruppen oder Sauerstoff in denselben durch Chlor ersetzt, wobei in der Regel zunächst Phosphoroxychlorid gebildet wird, z. B. $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2 + \text{PCl}_5 = \text{C}_2\text{H}_5\text{OCl} + \text{POCl}_3 + \text{HCl}$ oder $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{O} + \text{PCl}_5 = 2 \text{C}_2\text{H}_5\text{OCl} + \text{POCl}_3$. Mitunter entzieht es auch die Elemente des Wassers, z. B. $\text{NH}_3 \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{O} + \text{PCl}_5 = \text{CH}_3 \cdot \text{CN} + \text{POCl}_3 + 2 \text{HCl}$. Organische Schwefelverbindungen bilden häufig in analoger Weise Phosphorsulfochlorid.

Phosphoroxychlorid POCl_3 .

Aus Phosphortrichlorid entsteht es durch directe Oxydation beim Erhitzen in Sauerstoff oder Luft, sowie beim Zusammentreffen mit Ozon²⁰), Schwefelsäureanhydrid, Thionylchlorid, Selenigsäureanhydrid oder Selenoxychlorid.

Durch Ersatz zweier Chloratome durch Sauerstoff bildet sich das Phosphoroxychlorid aus Phosphorpentachlorid bei der Einwirkung von Sauerstoff in der Glühhitze, ferner durch wenig Wasser oder Dampf, durch Oxalsäure und Borsäure, Phosphorsäureanhydrid, Schwefigsäuregas, Schwefelsäureanhydrid, Bleisulfat, Sulfurylchlorid, Pyrosulfurylchlorid, Chlorsulfonsäure, Salpetersäure, viele Metalloxyde (z. B. bei Phosphorpentachlorid). Vielfach wird es als Nebenproduct bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf organische, sauerstoffhaltige Verbindungen gewonnen. Auch beim Destilliren eines Gemenges aus Kochsalz und Phosphorperoxyd soll es entstehen (Kolbe und Lautemann⁷⁸). Ferner bildet es sich durch Eintragen von Kaliumchlorat in kleinen Mengen in Phosphortrichlorid (Dervin⁸⁰). Auch beim Ueberleiten eines Gemenges aus Kohlenoxyd und Chlorgas über sehr schwach glühendes, mit Kohle gemischtes Tricalciumphosphat, z. B. Knochenkohle, entsteht Phosphoroxychlorid (Riban⁷⁹). Nach Ogliagoro⁸¹) ist es das entstehende Chlorkohlenoxyd, welches bei dieser Reaction sich als wirksam erweist.

Zur Gewinnung des Phosphoroxychlorids zerlegt man Phosphorpentachlorid durch langsames Eintropfen der berechneten Wassermenge, oder destillirt es mit der Hälfte seines Gewichtes an entwässerter Oxalsäure. Durch Rectificiren ist das Product zu reinigen.

Das Phosphoroxychlorid ist eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit, welche stechend riecht und an der feuchten Luft raucht. Ihr Siedepunkt liegt bei 110° (Wurtz⁸²), bei $107,2^\circ$ nach Thorpe. Das specif. Gewicht ist bei 12° 1,7 (Wurtz), bei 14° 1,973 (Cahours), bei $19,5^\circ$ 1,662 (Mendelejeff) und nach Buff⁸³) bei 10° 1,8937, bei 14° bis 15° 1,6887, bei 51° 1,64945, bei 110° 1,5091. Nach Thorpe⁸⁴) bei 0° 1,71163, bei $107,23^\circ$ 1,50987. Dampfdichte nach Wurtz 5,4., nach Cahours bei 151° 5,334 und bei 275° wenig geringer (ber. 5,2991).

Der elektrische Strom wird von Phosphoroxychlorid auch in der Wärme nicht geleitet (Buff). Bei -10° erstarrt es; die langen Krystalle schmelzen bei $-1,5^\circ$ (Geuther und Michaelis⁸⁶).

Bildungswärme $\text{P} + \text{Cl}_2 + \text{O} = \text{POCl}_3 + 142600$ (Berthelot und Longuiné). Mit Wasser zersetzt sich das Phosphoroxychlorid zu Phosphorsäure und Chlorwasserstoff (Wurtz). Mit Ammoniak erzeugt es eine weisse feste Verbindung. Phosphorsulfid liefert bei 150° Phosphorsulfochlorid und Phosphorperoxyd (Carius). Mit Phosphor erzeugt es bei 200° ein rothes Phosphoroxyd (Reinitzer und Goldschmidt⁸⁷). Schwefeltrioxyd giebt bei 160° Pyrosulfurylchlorid und Phosphorperoxyd (Michaelis). Schwefelsäure liefert Chlorsulfonsäure, Metaphosphorsäure und Salzsäure (Williams, Michaelis). Nach Carius sollen

schwefelsaure Salze Sulfurylchlorid und orthophosphorsaure Salze liefern, doch tritt nach Michaelis keine Wirkung ein. Schwefligsaures Calcium giebt Thionylchlorid und Phosphat (Carius). Nach Divers und Tetsukichi Shimidzu¹⁰⁵⁾ bleiben die Sulfite unverändert, oder sie werden theilweise in Schwefeldioxyd, Metallchlorid und -phosphat verwandelt. Bariumhydroxyd zersetzt unvollständig und liefert Orthophosphat (Geuther). Chromylchlorid giebt Chlorgas, Phosphorsäure, Chromchlorid und -oxyd (Casselmann). Aus Jodkalium scheidet Phosphoroxychlorid Jod ab (Schiff⁸⁸⁾). Nitratre liefern Metallchlorid, Phosphorpentaoxyd etc. (Mills). Nitrite geben salpetrige Säure, Metallchlorid und Phosphat¹⁰⁶⁾.

Phosphoroxychlorid reagirt nicht mit Phosphor, Phosphorwasserstoff, Kohlen säure, Schwefelkohlenstoff, Chlor, Brom, Jod (Schiff, Gladstone), Schwefelwasserstoff (Wurtz), arseniger Säure (Michaelis), Silberphosphat (Schiff) und unterschwefelsauren Salzen (Kraut). Magnesium, Aluminium und Zink scheiden rothes Phosphoroxyd aus. Pulverförmiges Silber liefert bei 250° Phosphortrichlorid und Silberoxyd; pulveriges Kupfer giebt Phosphorpentaoxyd, Pyrophosphorsäurechlorid, Kupferphosphid und -chlorür. Quecksilber reducirt zu Trichlorid; Eisen wirkt ähnlich, Blei gar nicht ein. Arsen liefert Phosphor- und Arsentrichlorid, Phosphorpentaoxyd und Pyrophosphorsäurechlorid (Reinitzer und Goldschmidt⁸⁷⁾). Auf organische Säuren wirkt das Phosphoroxychlorid weniger lebhaft als Phosphorpentachlorid, erzeugt aber wie dieses Chloride und Phosphorsäure, welche bei Abwesenheit von Wasser als Metaphosphorsäure auftritt (Béchamp). Salze organischer Säuren liefern Säurechloride oder Anhydride [Gerhardt⁸⁹⁾, Geuther]].

Nach Casselmann⁸⁵⁾ verbindet sich Phosphoroxychlorid mit verschiedenen Metallchloriden, z. B. Magnesiumchlorid, Aluminiumchlorid, Zinnchlorid.

Die Constitution des Phosphoroxychlorids ist bei Annahme dreierwerthigen Phosphors $P \begin{smallmatrix} \diagup OCl \\ \diagdown Cl_2 \end{smallmatrix}$, bei Annahme fünfwerthigen Phosphors $P \begin{smallmatrix} \diagup O \\ \diagdown O \\ \diagdown Cl_3 \end{smallmatrix}$. Wichelhaus⁹⁰⁾ schloss aus Reactionen auf die erstere Formel, Geuther und Michaelis⁹¹⁾ zeigten, dass beide Formeln gleich gut dieselben erklären liessen; Thorpe sprach sich auf Grund des specif. Gewichtes für die erste Formel aus. Die Versuche von Reinitzer und Goldschmidt⁸⁷⁾ liessen keine Verschiedenheit in der Bindungsweise der drei Chloratome erkennen.

Pyrophosphorsäurechlorid $P_2O_5Cl_4$.

Geuther und Michaelis⁹²⁾ erhielten diese Verbindung beim Zuleiten von Stickstoffdioxyd oder Salpetrigsäureanhydrid zu stark abgekühltem Phosphortrichlorid. Es bildet sich gleichzeitig Nitrosylchlorid $NOCl$, Phosphorsäureanhydrid und Phosphoroxychlorid.

Farblose Flüssigkeit, nicht ganz ohne Zersetzung bei 210° bis 215° siedend. Raucht an der Luft. Specif. Gewicht bei 7° 1,58. Bei niederer Temperatur erstarrt es nicht, zersetzt sich sogleich mit Wasser zu Orthophosphorsäure und Chlorwasserstoff. Mit Alkohol liefert es Aethoxylphosphoroxychlorid $POCl_2(OC_2H_5)$, Aetherphosphorsäure $PO(OC_2H_5)(OH)_2$ und Salzsäure. Phosphorpentachlorid giebt Phosphoroxychlorid, Phosphorpentabromid giebt Phosphoroxybromchlorid $POCl_2Br$ und Phosphoroxybromid, woraus sich $POCl_2 \cdot O \cdot POCl_2$ als Constitution ergibt.

Metaphosphorsäurechlorid PO_2Cl

soll nach Gustavson⁹³⁾ beim Erhitzen von Phosphorpentaoxyd mit Phosphoroxychlorid entstehen und eine sehr dickflüssige Masse bilden. Nach Michaelis⁹⁴⁾ ist diese Masse gar keine chemische Verbindung.

Phosphorchlorobromide.

Dibromtrichlorphosphor PBr_2Cl_3 . Aus Phosphortrichlorid und Brom. Gelbrothe Krystalle, die bei 35° schmelzen (Michaelis⁹⁶⁾).

Tetrabromtrichlorphosphor PBr_4Cl_3 . Aus der vorhergehenden Verbindung oder Phosphortrichlorid und Brom oder bei Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Phosphorpentabromid. Dunkelrothe Krystalle mit blauem Reflex (Geuther⁹⁶⁾).

Octobromtrichlorphosphor PBr_7Cl_3 . Aus Phosphortrichlorid und 4 Mol. Brom oder Phosphorpentabromid und Chlorbrom. Braune Nadeln mit grünem Reflex (Geuther).

Heptabromdichlorphosphor PBr_7Cl_2 entsteht durch rasches Sublimiren der vorigen Verbindung und aus Phosphorchlorür und Brom. Prismatische Krystalle (Prinvault⁹⁷⁾).

Monobromtetrachlorphosphor $PBrCl_4$. Aus der vorigen Verbindung

durch Erhitzen ihrer Lösung in Phosphortrichlorid, oder aus Phosphorchlorür und Chlorbrom. Gelbe Krystalle (Prinvault).

Ueber die Constitution dieser Verbindungen sind abweichende Ansichten ausgesprochen worden (s. Michaelis, Prinvault und Geuther).

Phosphoroxybromchlorid POBrCl_2 . Aus Aethoxyphosphorchlorür $\text{PCl}_2(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ und Brom (Menschutkin⁹⁸), aus Pyrophosphorsäurechlorid und Phosphorpentabromid (Geuther und Michaelis⁹⁹), oder aus Phosphoroxybromid und Chlorbrom (Geuther¹⁰⁰). Farblose Flüssigkeit. Siedepunkt 135° bis 137° , nach Thorpe⁸⁴) 137.6° . Erstarrt in der Kälte. Beim Erhitzen, besonders im geschlossenen Rohr zerfällt es in Phosphoroxychlorid und Phosphoroxybromid (Chambon¹⁰¹). Specif. Gewicht bei $0^\circ = 2,12065$, beim Siedepunkt $= 1,83844$ (Thorpe).

Phosphoroxydibromchlorid POBr_2Cl . Aus Phosphoroxybromid und Chlorbrom. Siedepunkt 150° bis 160° . Leicht zersetzlich (Geuther). Hmn.

Phosphorchromit s. Laxmannit. F. Pisani¹⁾ analysirte ein ähnliches röhlichgelbes, warzenförmiges, an der Oberfläche krystallinisches Vorkommen von Beresowsk am Ural mit gelbem Striche und fand darin 70,60 Bleioxyd, 4,57 Kupferoxyd, 15,80 Chromsäure und 9,78 Phosphorsäure.

Ebenso wurde von C. U. Shepard²⁾ ein später³⁾ Elroquit genanntes Mineral benannt, welches auf der Cariben-Insel Elroque vorkommt, dicht, apfelgrün bis grau, wenig durchscheinend bis undurchsichtig ist, H. = 6, spec. Gew. = 2,35 bis 2,40 hat und 16,4 Kieselsäure, 16,4 Thonerde, 13,8 Eisenoxyd, 21,8 Wasser und 32,0 Phosphorsäure (als Verlust) enthält. Kf.

Phosphorcyanür, Cyanphosphor $\text{P}(\text{CN})_3$ wurde von Hübner u. Wehrhane⁴⁾ durch Erhitzen von Cyansilber mit Phosphortrichlorid im zugeschmolzenen Rohr auf 120° bis 140° dargestellt. Nach dem Verdunsten des Chloroforms wird der gebildete Cyanphosphor aus dem Oelbade im Kohlensäurestrom bei 160° bis 190° abdestillirt. Zölllange, glänzende, schneeweisse Nadeln oder sechsfächige Tafeln, welche gegen 200° schmelzen und sich verflüchtigen. Der Siedepunkt liegt nur wenige Grade höher. An der Luft entzündet er sich in Berührung mit einem erwärmten Glasstabe. In Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Aether, Phosphortrichlorid löst er sich nur wenig, erst bei seinem Schmelzpunkt löst er sich in den genannten Lösungsmitteln leicht auf. Mit Wasser zersetzt er sich lebhaft in Blausäure und phosphorige Säure; mit Alkoholen in Blausäure und Phosphorhirscester. C. H.

Phosphoreisenerz syn. Triplit.

Phosphoreisensinter syn. Delvauxit.

Phosphorescenz s. unter Licht (Bd. IV, S. 94).

Phosphorescenz, physiologische¹⁾. Eine grosse Anzahl lebender Thiere und Pflanzen leuchten im Dunkeln. Auch die Lichtentwicklung, welche abgestorbene Organismen zeigen, ebenso das Meeresleuchten führt man auf die Lebens-thätigkeit niederer Organismen zurück. Diese physiologischen Erscheinungen zeigen sich am intensivsten in der heissen Zone.

I. Das Leuchten der Thiere.

Die phosphorescirenden Thiere sind alle wirbellos, sie gehören zu den Insecten, den niederen Krebsen, Würmern (hauptsächlich Anneliden), Mollusken, Echinodermen, Acalaphen, Infusorien²⁾. Mit Ausnahme der Insecten sind sie meist Meeresbewohner.

Nach M. Schultze zeichnen sich die leuchtenden Insecten vor den übrigen genannten Thieren durch den Besitz besonderer Leuchtorgane aus, welche anscheinend nur der Lichterzeugung dienen und den nicht leuchtenden Insecten fehlen, während bei den Salpen der ganze Eingeweidekanal, bei den Cölenteraten und Noctiluken oft der grössere Theil des Körpers oder der ganze Körper leucht-

Phosphorchromit: 1) Bull. soc. min. de France 3, p. 196. — 2) Min. contrib. 1877. — 3) 3. Append. to Dana's Min. p. 41.

9) Ann. Chem. 128, S. 254; 132, S. 277.

Phosphorescenz, physiol.: 1) J. Placidus, Heinrich, Die Phosphorescenz, Nürnberg 1820. Tiedemann, Physiologie des Menschen. 1830, 1. The Cyclopaedia of Anatomy and Physiology edited by Robert. B. Todd. 3, p. 197. Milne Edwards, Leçons sur la physiologie et l'anatomie comparée. 8, 1863, p. 93. Pflüger, Archiv für die gesammte Physiologie. 10, S. 275 bis 300; 11, S. 222 bis 263. — 2) Nähere Angaben über die leuchtenden Arten s. bei Tilesius, Gilb. Ann. 61, S. 36; ferner Todd, Cyclopaedia l.c.

tet³⁾. Hingegen hat Panceri auch bei Pyrosomen besondere Leuchtorgane beschrieben⁴⁾. Die Leuchtorgane der Insecten sind meist am Hinterleibe (z. B. *Lampyris*), zum Theil am Brustabschnitte (z. B. beim sogenannten „Cucujo“, *Pyrophorus noctilucus*) vorhanden, auch am Kopfe und an den Antennen werden solche Apparate beschrieben. Das Leuchtorgan von *Lampyris splendidula* (Johanniswürmchen), welches an der Bauchseite des Hinterleibes zu finden ist, besteht aus zwei Schichten, deren erstere dorsal gelegene sehr reich an harnsauren Salzen ist und nicht leuchtet, während die andere ventrale und leuchtende aus durchsichtigen Zellen besteht, die durch reichliche Tracheenverzweigungen mit Sauerstoff versorgt werden. Die Tracheen enden in sternförmigen, protoplasmatischen Gebilden, welche sich dadurch auszeichnen, dass sie Osmiumsäure reduciren, falls sie noch lebend mit diesem Reagens behandelt werden (M. Schultze⁵⁾).

Das kräftige Licht der Pyrophoren ist von Aubert und Dubois spectroscopisch untersucht⁶⁾ 32). Bei schwachem Leuchten tritt fast nur grünes Licht auf, daneben ein wenig Gelb und Blau, bei stärkerem Leuchten wird das Spectrum in geringem Maasse nach dem blauen und bedeutend nach dem rothen Ende verbreitert, bei starkem Leuchten ist das Spectrum ein continuirliches. Aehnlich, doch nicht völlig gleich verhält sich das Licht des phosphorescirenden Strontiumsulfids. Das Licht des Pyrophorus zeigt verhältnissmässig starke chemische Wirkung auf Bromsilbergelatine, ruft die Phosphorescenz von Calciumsulfid und die Fluorescenz von Eosin und Urannitratlösungen hervor. Nach Jousset de Bellesme⁶⁾ verhält sich das Spectrum von *Lampyris* ähnlich, das grüne Licht herrscht vor, rothe Strahlen sind noch vorhanden, die stärker brechbaren fehlen fast völlig.

Das Leuchtvermögen der Thiere ist abhängig A) von der Lebensfähigkeit des leuchtenden Gewebes, B) von nervösen Erregungen, C) vom Zutritt des Sauerstoffs.

Die Abhängigkeit der physiologischen Phosphorescenz von der Lebensfähigkeit des Protoplasmas (Pflüger l. c.) wird durch viele Beobachtungen wahrscheinlich gemacht. Es leuchten stets die Zellen, niemals die Säfte des lebenden Thieres (Pflüger). Diejenigen Einwirkungen, welche das Leben des Zellprotoplasmas zerstören, heben im Allgemeinen auch die Leuchtkraft auf. Schneidet man einer *Lampyris* Kopf und Prothorax ab, oder zerkleinert man die Gewebe eines leuchtenden Thieres grob, so bleibt die Leuchtkraft (ebenso wie die Lebensthätigkeit der Zellen) noch eine Zeit lang bestehen, ja die Zerkleinerung kann als Reiz wirken, aber nach vollständiger Zerstampfung im Mörser kann das Leuchten nicht mehr hervorgerufen werden (Jousset de Bellesme⁶⁾). Das Leuchten der Pyrosomen hört auf, wenn man das Thier durchbricht (Meyen⁷⁾). Diejenigen Reagentien, welche die Leuchtkraft vernichten, sind zugleich solche, die das Zellprotoplasma tödten, z. B. Mineralsäuren, concentrirte organische Säuren, ätzende Alkalien, Salze der schweren Metalle, Alkohol, Aether u. s. w. Kälte hebt die Phosphorescenz auf, Erwärmung ruft sie wieder hervor (Macaire⁸⁾).

Hingegen ist nach den Beobachtungen Macaire's über die Einwirkung der Temperatur auf die Phosphorescenz der Insecten anzunehmen, dass unter gewissen Bedingungen die physiologische Leuchtkraft bestehen bleibt, während die Gewebelemente durch die Erwärmung getödtet werden. Erwärmt man eine *Lampyris*, welche sich in kaltem Wasser befindet, langsam, so beginnt das Leuchten zwischen 25° und 31° und verschwindet zwischen 59° und 82°, das Thier stirbt schon früher⁸⁾.

Das Leuchtorgan ist mit Nervenfasern in Verbindung. Wenn das abgetrennte Organ aufgehört hat zu leuchten, so kann das Licht durch elektrische oder mecha-

und Milne Edwards, l. c. — ³⁾ Max Schultze, Archiv für mikroskopische Anatomie. 1, 1865, S. 124. — ⁴⁾ Abgebildet in Brehm's Thierleben. Niedere Thiere von O. Schmidt S. 417. — ⁵⁾ Compt. rend. 99, p. 477. — ⁶⁾ Ebend. 90, p. 318. — ⁷⁾ Pflüger's Archiv. 10, S. 286. — ⁸⁾ Gilb. Ann. 1822, 70 [10], S. 272. — ⁹⁾ Vergl. Ludwig, Ueber die Phosphorescenz der Pilze und des Holzes. Inaug. Diss. Göttingen 1874. — ¹⁰⁾ Hartig, Botan. Zeitg. 1855, S. 148. — ¹¹⁾ de Bary, Morphologie und Physiologie der Pilze, Flechten und Myxomyceten. Leipzig 1866, S. 230. — ¹²⁾ Ludwig, l. c. S. 17, 22. — ¹³⁾ Fabre, Pogg. Ann. 1856. 97 [4], 7, S. 336. — ¹⁴⁾ L. c. S. 335. — ¹⁵⁾ Gilb. Ann. 61, S. 175, 176. — ¹⁶⁾ Vergl. Pflüger's Archiv. 11, S. 241. — ¹⁷⁾ Tucker, Gilb. Ann. 61, S. 320. — ¹⁸⁾ Tiedemann's Physiologie des Menschen. 1, S. 493. — ¹⁹⁾ Schweigg. J. f. Chem. u. Phys. 52, S. 317. — ²⁰⁾ Schweigg. J. 52, S. 331. — ²¹⁾ Ebend. 52, S. 322. — ²²⁾ Pflüger's Archiv 11, S. 223. — ²³⁾ Ebend. 11, S. 239. — ²⁴⁾ Ebend. 21, S. 104. — ²⁵⁾ Hermbstadt, Magazin für die neuesten Entdeckungen in der gesammten Naturkunde. Jahrg. 2. 1808, S. 251. — ²⁶⁾ Hankel, Pogg. Ann. 115, S. 69. — ²⁷⁾ Gilb. Ann. 12, S. 129. — ²⁸⁾ Ebend. 1815. 49 [19], S. 291. — ²⁹⁾ Ebend. 1818. 59 [29], S. 262. — ³⁰⁾ L. c. — ³¹⁾ Ber. 16, S. 600. — ³²⁾ Vergl. auch Secchi, Compt. rend. 51, p. 641. — ³³⁾ Ann. Chem. 203, S. 329.

nische Reizung wieder hervorgerufen werden (Macaire l. c.). Wahrscheinlich kann die Intensität des Lichtes durch den Willen der Thiere regulirt werden.

Das Licht erlischt bei Abwesenheit von Sauerstoff, erscheint wieder bei Sauerstoffzutritt. Bei Abwesenheit von Sauerstoff sind elektrische Reize ohne Wirkung (Macaire l. c.). Die Phosphorescenz der Thiere ist unabhängig von vorausgehender Insolation. Das Licht ist meist ein continuirliches, zuweilen ein intermittirendes.

II. Das Leuchten der Pflanzen.

Die älteren Angaben über das Leuchten der Blüten höherer Gewächse werden in der neueren Literatur zum Theil verworfen, zum Theil auf nicht physiologische Ursachen zurückgeführt⁹⁾. Ein helles, weisses, bläuliches oder grünliches Licht wird beobachtet bei verschiedenen Hymenomyceten, besonders solchen, die den tropischen Gegenden angehören. Es sind zum Theil die Mycelien (besonders unter den zur Rhizomorphabildung günstigen Verhältnissen), ferner die Fruchträger von *Agaricus*-Arten, welche diese Erscheinung zeigen; ausserdem beobachtet man die Phosphorescenz an frischem und faulem Holze.

Nach Ludwig (l. c.) ist die Phosphorescenz des Holzes ausschliesslich auf die Entwicklung von Pilzmycelien zurückzuführen, deren Hyphen in dasselbe eindringen. Trennte Ludwig die Mycelien vom phosphorescirenden Holz ab, so leuchteten sie fort, die davon befreiten Rindenstücke leuchteten nicht mehr. Hingegen beobachteten Hartig¹⁰⁾ und de Bary¹¹⁾ die Phosphorescenz an solchem Holze, welches auf weite Strecken keine Spur von Pilzen enthielt. Auch giebt Ludwig (l. c.) zu, dass an gewissen Stellen die Holzmasse selbst leuchtet; er nimmt zur Erklärung dieser Thatsache an, dass der leuchtende Zellinhalt hier durch die Membran der Pilzzelle hindurch in das Holz hinein diffundirt sei¹²⁾. Hartig ist hingegen der Ansicht, dass es in gewissen Fällen „die todt Substanz des sich zersetzenden Holzes und nicht der lebendige Pilz ist, von dem das Licht ausgeht“.

Bei den *Agaricus*-Arten findet die Phosphorescenz nur am gesunden, lebenden Schwamme während der Wachstumsperiode statt, und zwar an allen Theilen, am intensivsten an den Lamellen. Bei Rhizomorphen leuchten die schleimig klebrigen Enden junger Triebe und die Fadenbüschel, welche dem Hervortreten letzterer aus den alten Stämmen vorangehen, am intensivsten.

Das Licht der Pilzmycelien besteht aus hellblauen, dunkelblauen, violetten und ultravioletten Strahlen (Ludwig). Absorptionsstreifen waren im Hellblau und in dem noch sichtbaren ultravioletten Theil bemerkbar (Ludwig).

Feuchtigkeit und Zutritt von Sauerstoff sind auch für die Phosphorescenz der Pflanzen nothwendige Bedingungen.

Nach Fabre¹³⁾ absorbirt der leuchtende Pilz Sauerstoff und scheidet Kohlensäure aus, letzteres während der Phosphorescenz reichlicher, als wenn die Periode des Leuchtens vorüber ist.

Als obere Temperaturgrenze für die physiologische Phosphorescenz fand Ludwig bei den Mycelien 50°, dieselbe Temperatur wird von Fabre für *Agaricus clavarius* angegeben¹⁴⁾. Die untere Grenze scheint nahezu der Gefrierpunkt zu sein. Die günstigste Temperatur liegt zwischen 25° und 30° (Ludwig l. c.).

Insolation vermindert die Phosphorescenz des Holzes (Heinrich l. c.). Die oben erwähnten Reagentien, welche die Leuchtkraft der thierischen Organe zerstören, vernichten auch die der Pflanzen; verdünnte Lösungen der Alkalisalze wirken begünstigend auf die Phosphorescenz, concentrirte vermindern dieselbe.

III. Das Meerleuchten.

Dasselbe wird auf die Lebensthätigkeit niederer Organismen zurückgeführt (Tilseius¹⁵⁾). Die mikroskopische Betrachtung des leuchtenden Meerwassers zeigt einen diffusen bläulichen Schein, in welchem einzelne hellere Punkte zu erkennen sind. Filtrirt man es durch „feines Druckpapier“, so leuchtet das Filtrat nicht mehr (Michaelis¹⁶⁾, die leuchtende Masse bleibt auf dem Filter und zeigt bei der mikroskopischen Untersuchung verschiedene Formen grösserer Infusorien. Man findet auch die Angabe, dass eine schleimartige organische Substanz die Ursache des Meerleuchtens sei (Tuckey¹⁷⁾. Dieser Schleim soll zuweilen schon am Tage dem Wasser eine gelbe Trübung geben, dasselbe „einige Linien oder Zoll hoch“ bedecken, sich auf einem leinenen Tuche auffangen lassen und stark leuchten (Michaelis). Quoy und Gaimard¹⁸⁾, Pfaff¹⁹⁾ und Artaud²⁰⁾ beobachteten helles Aufleuchten, wenn Säuren, Ammoniak und andere Reagentien zu dem leuchtenden Wasser hinzugefügt wurden, später erlosch das Leuchten definitiv.

Zusatz von Blausäure hebt die Phosphorescenz des Meerwassers auf (Michaelis). Nach Artaud²¹⁾ leuchtet das Meerwasser bei 35° am stärksten, die Phosphorescenz erlischt bei 43°.

IV. Die Phosphorescenz verwesender Theile.

Man beobachtet bei der beginnenden Verwesung von Seethieren, besonders von Fischen, häufig Phosphorescenz. An Süßwasserfischen ist diese Erscheinung selten, wahrscheinlich durch Berührung mit Seefischen hervorgerufen.

Die Seefische leuchten niemals, wenn sie absolut frisch sind, gewöhnlich beginnen am zweiten Tage nach dem Tode zunächst die Augen zu leuchten, allmählig breitet sich die Phosphorescenz über die ganze Oberfläche des Thieres aus. Um das Phänomen gut zu beobachten, legt man einen frischen Schellfisch in eine Schale mit etwas bespülender Seesalzlösung von 3 Proc. und stellt ihn in einen kühlen Keller (Pflüger²²⁾). Mit der Entwicklung starker Fäulniss nimmt die Leuchtkraft allmählig ab. Es leuchtet nur die mit der Luft in Berührung stehende Oberfläche, kratzt man dieselbe ab, so kommt man auf einen dunklen Grund, legt man eine Schnittfläche an, so beginnt dieselbe erst nach Verlauf einiger Stunden zu leuchten. Die phosphorescirende Oberfläche ist mit einer trübweisslichen Schleimschicht überzogen, welche unter dem Mikroskope zahlreiche Mikroorganismen, besonders Schizomyceten zeigt [Pflüger²³⁾ 24)].

Die Leuchtkraft kann auf anderes Fleisch, besonders leicht auf Fische durch Impfung übertragen werden. Für Impfungsversuche ist es wichtig, dass nach Hermbstädt auch Kartoffeln im Stande sind, der phosphorescirenden Substanz als Nährboden zu dienen²⁵⁾.

Auch in diesem Falle ist die Gegenwart des Sauerstoffs eine unumgängliche Bedingung für die Phosphorescenz, indess genügt ein sehr geringer Atmosphärendruck, um die Phosphorescenz des Fleisches zu unterhalten (Hankel²⁶⁾).

Mechanische oder elektrische Reizung bringt keine Vermehrung der Phosphorescenz hervor (Pflüger), Säuren, Alkalien und andere differente Reagentien zerstören die Leuchtkraft, Chinin, Strychnin, Blausäure schwächen die Intensität. Concentrirte Kochsalzlösung hebt das Leuchten auf, bei hinreichender Verdünnung erscheint es wieder. Das Leuchten wird befördert durch verdünnte Lösungen von neutralen Salzen der Alkalien (Pflüger). Nach Hulme²⁷⁾ sollen auch Lösungen von Zucker und Honig die Phosphorescenz vermehren.

An verschiedenartigen thierischen Stoffen (Vogeleiern, faulem Käse u. s. w.) ist Phosphorescenz beobachtet. Guyton Morveau²⁸⁾ und Driessen²⁹⁾ berichten über phosphorescirenden Harn, Hermbstädt³⁰⁾ über Fälle von leuchtendem Schweiss.

Zur Erklärung der physiologischen Phosphorescenz weist Radziszewski auf die von ihm beobachteten Thatfachen hin, dass eine grosse Zahl in den thierischen Organen vorhandener Stoffe (Lecithin, Fette, Cholesterin u. s. w.) bei Gegenwart von organischen Basen (z. B. Cholin und Neurin) phosphoresciren³¹⁾. Als derselbe Autor den Trockenrückstand von einer grösseren Zahl Exemplaren der *Pelagia noctiluca* mit Aether extrahirte, so zeigte der in Wasser unlösliche Rückstand, welcher nach dem Abdestilliren des Aethers blieb, mit Neurin (oder mit Kali) vermischt, beim Umschütteln ein blitzartiges Aufleuchten³¹⁾. Die Ansichten früherer Autoren, welche die Bildung von Phosphorwasserstoff bei diesen Processen annahmen, entbehren der Begründung.

Kos.

Phosphorescenz-Bilder s. Phosphorographie.

Phosphorfluoride. *Phosphortrifluorid*, Phosphorfluorür PCl_3 . H. Moissan³⁾ erhielt diese Verbindung bei der Einwirkung von Kupferphosphür auf Bleifluorid, sowie⁴⁾ beim Zutropfen von Arsenfluorür zu Phosphorchlorid. Das Phosphortrifluorid entweicht als ein farbloses Gas, welches im Cailletet'schen Apparat bei 24° selbst durch einen Druck von 180 Atmosphären nicht verflüchtigt

Phosphorfluoride: 1) Thorpe, Ann. Chem. 182, S. 201. — 2) Davy, Dumas, Gay-Lussac u. Thénard s. Gmel.-Kraut's Handb. 1, 2. Abthl., S. 438. — 3) Pfaundler, Wien. Acad. Ber. 46, S. 258; Zeitschr. Chem. 1862, S. 698, 725. — 4) H. Schulze, J. pr. Chem. [2] 21, S. 407. — 5) Compt. rend. 99, p. 655, 970; JB. 1884, S. 360; ausführlich in Ann. ch. phys. [6] 6, p. 433. — 6) Compt. rend. 100, p. 272; JB. 1885, S. 440. — 7) Compt. rend. 100, p. 1348; Ann. ch. phys. [6] 6, p. 468. — 8) Moissan, Compt. rend. 102, p. 1245. — 9) Ebend. 101, p. 1490. — 10) Ann. ch. phys. [6] 6, p. 358; Compt. rend. 100, p. 81. — 11) Moissan, Compt. rend. 102, p. 763. — 12) Moissan, Ebend. 103, p. 1257; Berl. Acad. Ber. 20, Ref. S. 41. — 13) Güntz, Compt. rend. 103, p. 58; Berl. Acad. Ber. 19, Ref. S. 662.

wird, wohl aber bei rascher Ausdehnung des Gases auf 50 Atm. Bei -10° konnte es durch 40 Atm. Druck zu einer farblosen, das Glas nicht angreifenden Flüssigkeit verdichtet werden. Die Dichte des gasförmigen Phosphortrifluorids ist 3,022 (Temperatur nicht angegeben).

Das Gas raucht nicht an der Luft und wird von Wasser nur sehr langsam unter Bildung von phosphoriger Säure absorbiert. An der Luft lässt sich Phosphortrifluorid nicht entzünden, wohl aber wenn es mit reinem Sauerstoff gemischt wird. Ein Gemisch von 4 Vol. des Gases mit 2 Vol. Sauerstoff explodiert heftig beim Durchschlagen des elektrischen Funkens und liefert ein an der Luft rauchendes, von Wasser lebhaft aufgenommenes neues Gas, welches Phosphoroxyfluorid POFl_2 ist ⁸⁾.

In der Hitze zerfällt das Phosphortrifluorid, und das in Freiheit gesetzte Fluor bildet mit dem Glas Siliciumfluorid. Der elektrische Funke erzeugt bei längerem Durchschlagen durch Phosphortrifluorid Phosphorpentafluorid unter Abscheidung von Phosphor. Phosphortri- oder -pentafluorid zersetzt sich in der Glühhitze bei Berührung mit Platinschwamm und liefert ein vielleicht freies Fluor enthaltendes Gas ¹¹⁾.

Brom wird von Phosphortrifluorid leicht absorbiert ⁷⁾, und es entsteht eine an der Luft rauchende und sich mit Wasser heftig zersetzende Flüssigkeit, deren Analyse die Formel eines Phosphorbromfluorids PFl_2Br_2 ergab. Dasselbe zersetzt sich leicht, besonders beim Erwärmen, und liefert Phosphorpentabromid und Phosphorpentafluorid.

Das Verhalten des Phosphortrifluorids gegen Kalilauge untersuchte Berthelot ¹⁰⁾, und beobachtete dabei die Bildung einer fluorphosphorigen Säure, deren Natur noch nicht ganz aufgeklärt ist. Ihr Kaliumsalz wurde durch Erhitzen mit Kalilauge nicht zersetzt. Die Säure scheint hinsichtlich ihrer Zusammensetzung mit der Fluorborsäure oder Siliciumfluorwasserstoffsäure zu correspondieren. Die calorimetrischen Erscheinungen bei dem Zusammentreffen von Phosphortrifluorid mit Kalilauge hat Berthelot ebenfalls untersucht.

Frühere Versuche, das Phosphorfluorid darzustellen [Davy und Dumas, Gay-Lussac und Thénard ²⁾, Pfundler ³⁾], waren ohne Erfolg geblieben.

Phosphorpentafluorid PFl_5 . Thorpe ¹⁾ erhielt diese Verbindung durch Einwirkung von Arsenfluorid auf Phosphorpentachlorid. Moissan ⁹⁾ benutzt zu seiner Gewinnung die Zersetzung des Phosphorbromfluorids beim Erhitzen, indem er das entweichende Gas über Quecksilber auffing und es, um mitverflüchtigtes Brom zu binden, einige Zeit mit diesem Metalle in Berührung liess. Farbloses, stechend riechendes, an der Luft rauchendes Gas. Specif. Gewicht 4,362 bis 4,39 gefunden (Theorie für PFl_5 4,3633). Bei 7° und 12 At. Druck ist es noch nicht verdichtet und weicht vom Mariotte'schen Gesetz nicht merklich ab. Glas wird allmählig von dem Gase angegriffen. Mit Ammoniak liefert es die feste gelbweisse Verbindung $2\text{PFl}_5 \cdot 5\text{NH}_3$. Nach Moissan ist das Gas unbrennbar, raucht an der Luft und riecht stechend. Das specif. Gewicht wurde ebenfalls zu 4,50 (bis 4,48) gefunden. Der Inductionsfunken zerlegt das Gas in Phosphortrifluorid und Fluor; letzteres wird vom Glas aufgenommen (Moissan ¹²⁾).

Im Cailletet'schen Apparate verflüchtigt sich das Phosphorpentafluorid bei 16° unter 46 Atm. Druck. Bei hierauf folgender Verdünnung entsteht ein schneeartiges Product; bei 125 Atm. ist der kritische Punkt erreicht und die Trennungsfäche zwischen Gas und Flüssigkeit verschwindet.

Nach Güntz ¹³⁾ werden Fluoride des Phosphors erhalten bei der Einwirkung von Fluorblei auf Phosphortrichlorid und -oxychlorid.

Phosphoroxyfluorid ⁸⁾ POFl_2 (s. o.) erhielt H. Schulze ⁴⁾ bei der Einwirkung von Phosphorsäureanhydrid auf Fluoride. Hmn.

Phosphorgummit syn. Gummit und Bleigummi.

Phosphorige Säure s. unter Phosphorsäuren.

Phosphorit s. Apatit.

Phosphorjodide. *Phosphordijodid*, Phosphorjodür, Zweifach-Jodphosphor PJ_2 . Jod und Phosphor vereinigen sich selbst bei -24° unter starker Wärmeentwicklung und Entflammung des übrigen Phosphors, wenn Luft Zutritt hat. Es entsteht gleichzeitig amorpher Phosphor, welcher dem Jodür beigemischt bleibt. Ein derartiges gemischtes Product beschrieb Gay-Lussac, s. auch Gazzaniga und Traill ¹⁾ und Wurtz ²⁾.

Phosphorjodide: ¹⁾ Gay-Lussac, Gazzaniga u. Traill, s. Gmel.-Kraut's Handb. I,

Rein wird das Dijodid erhalten durch Lösen der berechneten Mengen Phosphor und Jod in Schwefelkohlenstoff (Corenwinder³⁾) Durch Einwirkung von Jod auf Phosphorwasserstoff (A. W. Hofmann⁴⁾) oder in Eisessig gelöstem Jod auf Phosphortrichlorid (Ritter⁵⁾) bildet es sich ebenfalls. Die beste Darstellungsmethode ist die von Corenwinder angegebene. Beim Abkühlen auf 0° oder Verdunsten des Schwefelkohlenstoffs im Kohlensäurestrom (Berthelot und Luca⁶⁾) scheidet sich das Jodür in Krystallen ab.

Hellorangerothe lange Säulen, deren Schmelzpunkt nach Corenwinder bei 110° liegt. Mit Wasser zersetzt sich das Jodür zu phosphoriger Säure, Phosphorwasserstoff, Jodwasserstoff und gelben Flocken, welche früher für amorphen Phosphor gehalten wurden (Hittorf⁷⁾), nach Rüdorff⁸⁾ aus festem Phosphorwasserstoff P_4H_2 , nach Gautier⁹⁾ aus P_2H_2O bestehen sollen.

Die Jodide des Phosphors tauschen beim Erhitzen im Sauerstoffstrom das Jod unter Entflammung gegen Sauerstoff aus (Berthelot¹⁰⁾).

Bildungswärme: $P(\text{fest}) + J_2(\text{fest}) = PJ_2(\text{fest}) + 9880$. Dagegen $P(\text{fest}) + J_2(\text{Gas}) = PJ_2(\text{fest}) + 20680$ (Ogier¹¹⁾).

Phosphortrijodid, Dreifach-Jodphosphor PJ_3 . Wenn die berechneten Mengen Phosphor (1 Thl.) und Jod (12 Thle.) in Schwefelkohlenstoff gelöst werden, so scheidet sich beim Abdunsten und Abkühlen im Kohlensäurestrom das Jodid aus. Dasselbe bildet grosse rothe Säulen, welche bei 55° schmelzen und bei stärkerem Erhitzen unter Jodabgabe sieden. Zerfällt mit Wasser in phosphorige Säure, Jodwasserstoff und gelbe Flocken (s. oben) (Corenwinder).

Bildungswärme + 10900 (Ogier).

Die Existenz eines Phosphorpentajodids PJ_5 (aus Phosphor und Jod in Schwefelkohlenstofflösung) ist nach Hampton¹²⁾ sehr wahrscheinlich.

Ein Phosphoroxijodid $P_2J_6O_8$ erhielt Burton¹³⁾ als Nebenproduct bei der Bereitung des Aethyljodids. Rothe Kryställchen. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether zu farbloser Lösung. Schmelzpunkt gegen 140°. Sublimirbar.

Hmn.

Phosphorkohlenstoff. Für solchen hielt Thomson ein bei der Zersetzung von Phosphorcalcium mit Wasser und Säuren hinterbleibendes braungelbes, weiches, geschmackloses, nicht schmelzbares Pulver, 38 Proc. Kohlenstoff und 72 Proc. Phosphor enthaltend, welches erst bei Rothglühhitze unter Zurücklassung von Kohle zu Phosphorsäure verbrennt, und wahrscheinlich aus einem Gemisch von amorphem Phosphor und Kohle besteht. Ein derartiges Gemisch ist auch der beim Durchpressen von rohem Phosphor durch Leder bleibende Rückstand. Als Phosphorkohlenoxyd, Phosphorkohlenwasserstoff wurde früher ein Gemenge von Kohlenoxyd, Phosphor, Phosphorwasserstoff bezeichnet. C. H.

Phosphorkupfer, Phosphorkupferchlorit, Phosphorkupfererz syn. Lunait.

Phosphormangan syn. Triplit.

Phosphormellogen nannten Bartoli und Papasogli*) eine bei der Electrolyse der Phosphorsäure mittels Kohlepolen erhaltene phosphorhaltige schwarze Substanz.

Phosphormercaptid $C_6H_{15}S_3P = P(SC_2H_5)_3$ nannte Claesson das durch Einwirkung von Mercaptan auf Phosphortrichlorid bei 100° erhaltene Aethylthiophosphit s. unter Phosphorsulfide.

C. H.

Phosphormetalle, Metallphosphide. Mit vielen Metallen vereinigt sich der Phosphor unter dem Einfluss der Wärme, doch ist einerseits dabei Sorge zu tragen, dass der Luftsauerstoff ausgeschlossen ist und anderseits ein zu frühzeitiges Entweichen der Phosphordämpfe verhindert wird. In mit Wasserstoff oder Kohlensäure gefüllten, zugeschmolzenen Glasröhren gelingt die Darstellung vieler Phosphide daher am besten. Eine andere Bildungs- und Gewinnungsweise dieser

S. 2, 311. — ³⁾ Wurtz, Ann. ch. phys. [3] 42, p. 129. — ⁵⁾ Corenwinder, Ebend. [3] 30, p. 242. — ⁴⁾ A. W. Hofmann, Ann. Chem. 103, S. 355. — ⁶⁾ Ritter, Ann. Pharm. 95, S. 210. — ⁷⁾ Berthelot u. Luca, Compt. rend. 39, p. 748. — ⁸⁾ Hittorf, Pogg. Ann. 126, S. 193. — ⁹⁾ Rüdorff, Ebend. 128, S. 473. — ¹⁰⁾ Gautier, Compt. rend. 76, p. 49, 173. — ¹¹⁾ Berthelot, Edend. 86, p. 628, 787, 859, 920; 87, p. 575, 667; Chem. Centr. 1878, S. 251, 313, 327, 376, 781; 1879, S. 9. — ¹²⁾ Ogier, Compt. rend. 92, p. 83; JB. 1881, S. 1126. — ¹³⁾ Burton, Am. Chem. J. 3, p. 280; JB. 1881, S. 193. — ¹⁴⁾ Hampton, Chem. News 42, p. 180; JB. 1880, S. 275.

*) Chem. Centr. 1882, S. 470, 753.

Verbindungen besteht darin, Phosphor auf Metalloxyde einwirken zu lassen, doch erhält man in diesem Falle neben Phosphormetall auch ein Phosphat. Durch Erhitzen von Metallen oder Metalloxyden in Phosphorwasserstoffgas oder durch Erhitzen von Phosphor mit Metallsalzlösungen werden ebenfalls Metallphosphide erhalten.

Während die Anwesenheit geringer Phosphormengen in Eisen und Stahl, Kupfer etc. die Qualität der Metalle bedeutend verringert und eine Entfernung des Phosphors bei der hüttenmännischen Gewinnung der Metalle durch geeignete Operationen und alkalische Zuschläge angestrebt wird, sind andererseits im Laufe der letzten Jahre Metallcompositionen (Bronzen) vielfach in den Handel gebracht worden, welche einem hohen Phosphorgehalt gerade ihre für gewisse Zwecke, zum Guss etc., vorzüglichen Eigenschaften verdanken. Zur Herstellung dieser Bronzen verwendet man entweder ein phosphorreiches Phosphorzinn oder Phosphorkupfer, welches mit den übrigen Bestandtheilen der zu erzeugenden Legirung zusammengeschmolzen wird. Diese phosphorreichen Metalle werden erzeugt durch Einbringen von Phosphorstücken, welche in metallener Umhüllung befindlich sind, in das geschmolzene Metall, oder durch Glühen eines Gemisches aus Metallspähnen (z. B. Kupferdreispähnen), Kohlenpulver und primärem Calciumphosphat. Letzteres wird in derselben Art dargestellt wie bei der Gewinnung des Phosphors aus Knochenasche. Der bei Glühhitze freiwerdende Phosphor verbindet sich direct mit dem Metall, und die Verbindung sammelt sich als *Regulus am Boden des Tiegels*.

Darstellung und Eigenschaften der einzelnen Metallphosphide s. bei den betreffenden Metallen.

Hmn.

Phosphorchalcit syn. *Lunnit*, *Dihydrat*.

Phosphorographie. Ueberzieht man eine Glastafel mit phosphorescirenden Substanzen (durch Bedecken des Glases mit einer dünnen Schicht von geschmolzenem Paraffin und Einstreuen von phosphorescirendem Pulver etc.), und lässt darauf Licht einwirken, so entsteht ein im Dunklen leuchtendes Bild, welches man *Phosphorographie* nennt. Die ersten Versuche machte *Daguerre* (1824¹⁾), und später stellte man auf diese Weise leuchtende Photographien her²⁾. *Becquerel*³⁾, *Lommel*⁴⁾ u. A. benutzten in neuerer Zeit phosphorescirende Tafeln zum Studium des Sonnenspectrums, besonders im rothen und infrarothern Theil.

J. M. E.

Phosphoroxyde, Phosphoroxyd. Die beim Verbrennen des Phosphors an der Luft zurückbleibende gelbrothe bis braune Substanz wurde früher für ein Oxyd des Phosphors gehalten; *Schrötter* erklärte sie jedoch für amorphen Phosphor. Neuere Untersuchungen bewiesen indess die Existenz eines rothen Phosphoroxys.

*Le Verrier*¹⁾ erhielt durch Aussetzen einer Lösung von Phosphor in Phosphortrichlorid oder Aether an die Luft eine gelbe Schicht, welche ein phosphorsaures Phosphoroxyd sein soll und mit Wasser erwärmt ein Phosphoroxydhydrat als gelbe Flocken abscheidet, welche im Exsiccator das Wasser abgeben.

Aehnliche Producte erhielten *A. Vogel*, *Pelouze*, *Böttger*, *Marchand*, *Bengisser*²⁾ beim unvollständigen Verbrennen von Phosphor oder bei Einwirkung oxydirender Substanzen, wie Jodsäure und Ueberjodsäure auf denselben bei Gegenwart von Wasser.

Diese Producte stellen ein gelbes oder rothes Pulver dar, welches geruch- und geschmacklos ist und bei 300° lebhaft rothe Farbe annimmt. Das nicht erhitzte

Phosphorographie: ¹⁾ *Compt. rend.* 1839. 8, p. 243. — ²⁾ *Eder's Handb. der Photographie* 1884. 1, S. 148. — ³⁾ *JB.* 1883, S. 241; *Ber.* 16, S. 2487. — ⁴⁾ *JB.* 1883, S. 240.

Phosphoroxyde: ¹⁾ *Le Verrier*, *Ann. ch. phys.* 65, p. 257. — ²⁾ *A. Vogel*, *Pelouze*, *Böttger*, *Marchand*, *Bengisser* s. *Gmel.-Kraut's Handb.* 1, Abthl. 2, S. 107. — ³⁾ *Schrötter*, *Wien. Acad. Ber.* 8, S. 246. — ⁴⁾ *Gautier*, *Compt. rend.* 76, p. 49, 173. — ⁵⁾ *Reinitzer* u. *Goldschmidt*, *Berl. Acad. Ber.* 1880, S. 845; *Wien. Acad. Ber.* 2, Abthl. 81, S. 820. — ⁶⁾ *Reinitzer*, *Ber.* 1881, S. 1884. — ⁷⁾ *Steinacher*, *A. Gehl.* 1, S. 681. — ⁸⁾ *Berzelius' Lehrb.* 2, S. 67. — ⁹⁾ *Wöhler* u. *Frerichs*, *Ann. Pharm.* 65, S. 347. — ¹⁰⁾ *Personne* u. *Dybrowsky*, *JB.* 1886, S. 735. — ¹¹⁾ *Thomsen*, *Compt. rend.* 86, p. 628 u. f. 87, p. 575, 667; *JB.* 1878, S. 107. — ¹²⁾ *Reinitzer*, *Ber.* 1881, S. 1884. — ¹³⁾ *Irving*, *Chem. News* 48, p. 173; *JB.* 1883, S. 312. — ¹⁴⁾ *Marchand*, *J. pr. Chem.* 16, S. 373; *Mohr*, *Gmel.-Kraut's Handb.* 1, Abthl. 2, S. 120. — ¹⁵⁾ *Delalande*, *Ann. ch. phys.* 76, p. 117. — ¹⁶⁾ *Grabowsky*, *Ann. Chem.* 136, S. 119; *Wien. Acad. Ber.* 53, S. 170. — ¹⁷⁾ *Schrötter*, s. *amorpher Phosphor*. — ¹⁸⁾ *Davy*, *Ann. ch. phys.* 10, p. 218. — ¹⁹⁾ *Lautemann*, *Ann. Chem.* 113, S. 240. — ²⁰⁾ *Müller-Erbach*, *Verh. nat. Ver. Bremen.* 1881, S. 215. — ²¹⁾ *Cowper* u. *Lewes*, *Chem. Soc. J.* 1884. 1, S. 10; *Ber.* 1884, Ref. S. 65. — ²²⁾ *Hautefeuille* u. *Perrey*, *Compt. rend.* 99, p. 33; *Ber.* 1884, Ref. S. 404.

gelbe Oxyd schwärzt sich in Alkalilauge und Ammoniak. Die Zusammensetzung des sogenannten Oxyds wurde verschieden gefunden. Le Verrier nahm P_4O an. Schrötter²⁾ hielt diese Producte für Gemenge von amorphem Phosphor mit gewöhnlichem.

Gautier⁴⁾ erhielt aus Phosphorchlorür und phosphoriger Säure bei 79° eine lebhaft gelbe Verbindung, welcher er die Formel P_4HO giebt; bei 100° entsteht amorpher Phosphor. Für sich erhitzt entwickelt die Verbindung bei 265° Phosphorwasserstoff und bei 350° bis 360° destillirt viel gewöhnlicher Phosphor. Aus Jodphosphor und wenig warmem Wasser entsteht die gelbe Verbindung $P_5H_3O = (P_4HO + PH_3)$. Bei 275° bildet sich hieraus der Körper $P_{13}H_3O_3$, der aber vielleicht nur ein Gemenge ist.

Ammoniak verbindet sich mit diesen Verbindungen zu braunen amorphen Massen.

Reinitzer und Goldschmidt⁵⁾ gewannen durch Erhitzen von Phosphoroxychlorid mit Zink ein rothes Phosphoroxysäure, welches die Zusammensetzung P_4O zeigte und mit dem Le Verrier'schen nach jenen Autoren identisch ist. Es hielt hartnäckig Wasser zurück, schwärzte sich mit Ammoniakdämpfen, reducirt Gold-, Silber- und Quecksilbersalze und entwickelte mit Alkalilauge Phosphorwasserstoff.

Durch Erhitzen von Phosphoroxychlorid mit Phosphor auf 250° wurde eine Verbindung von gleicher Zusammensetzung P_4O erhalten, die aber die genannten Metallsalze nicht reducirt und von Alkalilauge nicht angegriffen wird. Vielleicht enthält diese Verbindung den Phosphor in der amorphen Modification (?).

Orangeröthes Pulver, welches in feuchtem Zustande Phosphorwasserstoff entwickelt, sich mit Kalilauge und Ammoniak schwärzt und Silber-, Gold- und Quecksilbersalze reducirt. Aus Phosphoroxychlorid und Phosphor entsteht bei 200° ein scharlachrothes Phosphoroxysäure von der Formel P_4O , dessen spec. Gew. 1,48 ist. Es unterscheidet sich von dem erst erwähnten Oxyd dadurch, dass es von Alkalien nicht angegriffen wird, Silberlösung nicht reducirt und in seinem Verhalten dem amorphen Phosphor ähnlicher ist. Hiernach scheinen zwei isomere Körper P_4O zu existiren, analog der Existenz von zwei isomeren Verbindungen P_4S (?).

Nach Reinitzer⁶⁾ ist das bei der Verbrennung des Phosphors bei vermindertem Luftzutritt zunächst entstehende Product die weisse Verbindung P_4O_6 , welche sich mit Wasser unter Abscheidung gelber und rother Substanzen zersetzt. Letztere sind Verbindungen des Phosphors mit Wasserstoff und Sauerstoff, und leiten sich vielleicht von dem festen Phosphorwasserstoff (P_4H_2) ab.

Phosphortrioxysäure. Phosphorigsäureanhydrid P_2O_3 . Diese Verbindung entsteht nach älteren Angaben beim Verbrennen des Phosphors unter ungenügendem Luftzutritt (Steinacher⁷⁾, am besten indem man ihn in einer Glasröhre erwärmt und langsam Luft durch diese leitet (Berzelius⁸⁾). Es entsteht eine blasse grünliche Flamme, und weiter abwärts setzt sich das Trioxysäure als weisses pulveriges Sublimat ab. Bei zu starkem Luftstrom tritt eine helle Phosphorflamme auf und es wird Phosphorperoxyd gebildet.

Ist sehr hygroskopisch, entzündet sich, indem es sich durch Wasseraufnahme erwärmt, oft sofort beim Herausnehmen aus der Röhre, und verbrennt dabei zu Phosphorperoxyd. Zeigt Knoblauchgeruch, ist leicht löslich in Wasser, und nach Wöhler u. Frerichs⁹⁾ giftig; nach Personne u. Dybkowsky nicht giftig¹⁰⁾.

Bildungswärme: $P + \frac{1}{2} O_3 = \frac{1}{2} P_2O_3 < + 37400$ (Thomsen¹¹⁾). Eine neuere Arbeit von Reinitzer (1881)¹²⁾ constatirt dagegen, dass das sublimirte sogenannte Phosphortrioxysäure mit Wasser einen tiefrothen Körper abscheidet oder eine colloidale gelbe Lösung liefert, welche auf Säurezusatz rasch coagulirt. Die Lösung enthält $P:O = 2:3$, also ist das Oxyd der Formel P_2O_3 oder richtiger P_4O_6 entsprechend zusammengesetzt, kann aber nicht das Anhydrid der phosphorigen Säure sein, da die ganz neutrale wässrige Lösung diese Säure nicht enthält. Die Selbstentzündlichkeit des sogenannten Phosphorigsäureanhydrids beruht nach Reinitzer auf einer Beimischung von fein zertheiltem Phosphor. Aus Phosphortrichlorid und phosphoriger Säure entsteht wahrscheinlich zunächst derselbe Körper, doch setzt sich derselbe mit den Reagentien weiter um.

Irving¹³⁾, welcher offenbar vorstehend erwähnte Abhandlung nicht kannte, gab an, dass das schneeartige, selbstentzündliche Phosphorigsäureanhydrid sich am Sonnenlicht braunroth färbt und dann nicht mehr von selbst entzündet. Er erklärt dieses Verhalten durch die geringe Stabilität des ungesättigten P_2O_3 -Moleküls und knüpft hieran eine theoretische Besprechung. Die nicht zu vermeidende Gegenwart von fein zertheiltem Phosphor erklärt jedoch die Erscheinung völlig ausreichend¹⁴⁾.

Phosphorpentoxyd. Phosphorsäureanhydrid. Wasserfreie Phosphorsäure P_2O_5 . Beim Verbrennen des Phosphors in der Luft oder im Sauerstoff entsteht ein weisser Rauch, der sich zu einer schneeartigen Masse, dem Phosphorpentoxyd, verdichtet. Die Entzündung erfolgt bei etwa 600° , aber auch häufig von selbst, wenn der Phosphor in warmer Zimmerluft trocken liegt, fein vertheilt (s. bei Phosphor) oder mit Kohlenpulver und anderen die Wärme zusammenhaltenden Substanzen überdeckt ist. Luftverdünnung erleichtert die Entzündung, vermehrter Druck erschwert sie²¹⁾.

Bildungswärme $P + \frac{1}{2} O_5 = \frac{1}{2} P_2O_5 + 181900$ (Thomsen¹¹⁾. Wenn Phosphor im Dampf sauerstoffabgebender Substanzen, wie Schwefelsäureanhydrid, Chlordioxyd, -tetroxyd, Stickoxyd, Stickoxydul, Stickstofftri- und -tetroxyd, erhitzt wird, so entsteht Phosphorperoxyd; ebenso beim Verbrennen von Phosphortrioxyd und bei der Destillation des Pyrophosphorsäurechlorids (s. d.).

Zur Darstellung des Pentoxyds verbrennt man Phosphor unter einer Glasglocke; die schneeartigen Flocken setzen sich an die Glaswand an. Sollen grössere Mengen Phosphorpentoxyd bereitet werden, so benutzt man ein mehrere Liter fassendes Blechgefäss, durch welches aus einem Gasometer ein rascher Strom getrockneter Luft geleitet wird, während die von Zeit zu Zeit durch eine Röhre von oben eingeworfenen abgetrockneten Phosphorstückchen in einem in der Mitte des Gefässes an Dräthen oder einem seitlichen Stiel befestigten Schälchen oder Löffel verbrannt werden. Grabowsky¹⁶⁾ hat einen etwas abgeänderten Apparat beschrieben, bei welchem die Luft ungetrocknet und durch die eigene Ventilation des Apparates in denselben eintritt. Aeltere Vorrichtungen beschrieben Delalande¹⁵⁾, Marchand¹⁴⁾ und Mohr¹⁴⁾. Schrötter¹⁷⁾ empfahl amorphen Phosphor zu verbrennen.

Das Phosphorperoxyd stellt eine weisse amorphe Masse dar, welche sich leicht zusammenballt, sowie sie feucht wird. Sie schmilzt unter der Glühhitze, und sublimirt [in der Weissglühhitze (Davy¹⁸⁾] in einem erhitzten Reagenzrohre (Lautemann¹⁹⁾. Nach Hautefeuille und Perrey²²⁾ entsteht bei der Verbrennung des Phosphors krystallisirtes und amorphes pulveriges Anhydrid gleichzeitig. Durch Erhitzen zur Rothgluth gehen diese in eine glasige Modification über. Das krystallisirte Anhydrid erhält man rein durch Destillation des erst erwähnten Gemenges. Klinorhombische, stark lichtbrechende Kryställchen. Bei 250° verflüchtigen sie sich in einem Gasstrome schnell, bei höherer Temperatur polymerisiren sie sich und gehen in eine weniger flüchtige Modification über. In Wasser sofort klar löslich unter 44,58 Cal. Wärmeentwicklung.

Die pulverige Modification erhält man beim Erhitzen der krystallisirten im Schwefeldampfbad. Bildet mit Wasser sich langsam lösende Gallertklümpchen.

Das glasige Anhydrid sublimirt erst in der Rothgluth, indem es in die krystallisirte Modification übergeht. In Wasser löst es sich nur sehr langsam auf. Geruchlos, sauer schmeckend. Kohle reducirt in der Glühhitze. Kalium, Natrium, Zink, Eisen etc. liefern, mit Phosphorperoxyd erhitzt, Phosphormetalle, Metalloxyde und Metallphosphate. Chlornatrium und Phosphorperoxyd liefern Phosphoroxychlorid, Ammoniak giebt Amidophosphorsäure und Diamidopyrophosphorsäure.

Das Phosphorperoxyd wird als wasserentziehendes Mittel bei vielen chemischen Reactionen angewendet, ebenso auch zum Trocknen von Gasen.

Es ist nicht zu übersehen, dass das Phosphorperoxyd Arsenigsäureanhydrid enthält, wenn der zu seiner Darstellung verwandte Phosphor, wie das sehr oft der Fall ist, arsenhaltig war. Auch hängt fein vertheilter Phosphor häufig dem Pentoxyd an, wenn bei der Darstellung der Luftzug nicht kräftig genug war. Diese Beimengung verräth sich durch Gelbwerden des Productes im Sonnenlichte.

Nach Müller-Erzbach²⁰⁾ zeigen Phosphorperoxyd, concentrirte Schwefelsäure und Kalihydrat keinen wesentlichen Unterschied in der Anziehung des Wassers (nach Beobachtung der Dampfspannung). Der Unterschied in der Spannung des Wasserdampfes über Phosphorperoxyd und Chlorcalcium beträgt nur einen Bruchtheil eines Millimeters Quecksilber.

Die Hydrate der Phosphoroxysäure s. unter Phosphorsäuren.

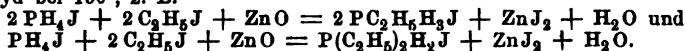
Hmn.

Phosphorradicale, organische. Der Phosphor bildet mit organischen Radicalen Verbindungen, welche in vielfacher Beziehung den Stickstoffverbindungen gleichen, in anderer aber sich eigenthümlich verhalten, was auf die grosse Verwandtschaft des Phosphors zu elektronegativen Elementen zurückgeführt werden muss.

Phosphine nennt man flüchtige Flüssigkeiten von widrigem Geruche, welche sich vom Phosphorwasserstoff PH_3 durch theilweisen oder vollständigen Ersatz

der Wasserstoffatome durch Alkoholradicale ableiten. Man unterscheidet primäre Phosphine $\text{PH}_2\text{R}'$, secundäre Phosphine PHR'_2 und tertiäre Phosphine PR'_3 , wobei unter R' ein einwerthiges Radical zu verstehen ist. Entsprechend den Aminen sind auch die Phosphine basischer Natur, indess sind die bei Vereinigung mit Säuren entstehenden Salze wenig beständig und zerfallen z. B. schon bei Berührung mit Wasser. Von den Aminen unterscheiden sich die Phosphine durch ihre grosse Neigung, Sauerstoff aufzunehmen (einige entzünden sich von selbst an der Luft). Bei gelinder Oxydation entsteht aus den primären Phosphinen eine zweibasische, aus den secundären eine einbasische Säure, während die tertiären Phosphine ein indifferentes Oxyd liefern.

Im Allgemeinen gewinnt man die primären und secundären Phosphine aus Phosphoniumjodid PH_4J und den betreffenden Alkyljodiden bei Gegenwart von Zinkoxyd bei 150° , z. B.



Wird Wasser zugefügt, so zerlegt sich das jodwasserstoffsäure Salz des primären Phosphins und Aethylphosphin wird frei, nach dessen Entfernung durch Zusatz von Natronlauge auch das Salz der secundären Base zerlegt und diese abdestillirt wird.

Die tertiären Phosphine stellt man aus Phosphortrichlorid und Zinkalkylen dar, z. B. $2\text{PCl}_3 + 3\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 = 2\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 + 3\text{ZnCl}_2$. Werden die tertiären Phosphine mit Alkyljodiden zusammengebracht, so vereinigen sie sich mit diesen zu Jodiden von Phosphoniumbasen, z. B. $\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 + \text{C}_2\text{H}_5\text{J} = \text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{J}$, welche den Ammoniumbasen analog sind. Werden diese Jodide mit Silberoxyd zerlegt, so entstehen wie bei den entsprechenden Stickstoff-, Arsen- oder Antimonverbindungen stark alkalische, nicht flüchtige und in Wasser lösliche Hydroxyde, z. B. $\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{OH}$. Charakteristisch für die tertiären Phosphine ist auch die directe Verbindbarkeit derselben mit Schwefelkohlenstoff zu rothen krystallisirten Producten, eine Reaction, die man zum Nachweis der beiden Körper benutzen kann.

Diphosphoniumverbindungen entstehen nach A. W. Hofmann bei der Einwirkung von Aethylenchlorid oder -bromid auf Triäthylphosphin. In analoger Weise entstehen durch Einwirkung von Triäthylphosphin auf Perchlormethan oder Jodoform Triphosphoniumverbindungen.

Gemischte, gleichzeitig Phosphor und Stickstoff enthaltende Phosphammonium oder Phosphor und Arsen enthaltende Phospharsoniumverbindungen sind von A. W. Hofmann durch Einwirkung von Ammoniak, Aethylamin, Trimethylamin, Triäthylarsin etc. aus Bromäthyltriäthylphosphoniumbromid erhalten wird (s. unter Aethylenbasen Bd. I, S. 144 ff.).

Phosphorverbindungen der Fettreihe.

Aethylphosphin $\text{C}_2\text{H}_5\text{PH}_2$. Ausser auf die angegebene Weise bildet es sich auch aus Aethylenbromid, Jodphosphonium und Zinkoxyd. Siedepunkt 24° . Neutral gegen Pflanzenfarben, bleicht Kork wie Chlor. Chlor, Brom und rauchende Salpetersäure entzünden es. Jodwasserstoffsaltz $\text{PH}_2\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{HJ}$. Vierseitige Tafeln, durch Wasser und Alkohol zersetzbar [Hofmann¹⁾ 2)].

Aethylphosphinsäure $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{POOH}$. Sehr leicht in Wasser lösliche Krystalle. Schmelzpunkt 44° . Siedet unzersetzt. Silbersaltz $\text{C}_2\text{H}_5\text{PO}_2\text{Ag}$, gelbes unlösliches Pulver (Hofmann).

Diäthylphosphin $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{PH}$. Siedepunkt 85° . Leichter als Wasser. Entzündet sich mitunter an der Luft; verbindet sich auch direct mit Schwefel und mit Schwefelkohlenstoff zu flüssigen Verbindungen. Seine Salze krystallisiren schwierig (Hofmann).

Diäthylphosphinsäure $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{PO}\cdot\text{OH}$. Flüssig. Silbersaltz $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{PO}\cdot\text{OAg}$. Feine Nadeln (Hofmann).

Triäthylphosphin $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{P}$. Entsteht aus Phosphornatrium und Jodäthyl (Berlé⁶⁾), aus Phosphor, Zink und Jodäthyl bei 160° (Hofmann⁷⁾), aus Phosphortrichlorid und Zinkäthyl (Cahours und Hofmann⁸⁾); wird am besten

Phosphorradicale, organ.: ¹⁾ Hofmann, Ber. 1871, S. 432. — ²⁾ Hofmann, Ebend. 1873, S. 302. — ³⁾ Hofmann, Ebend. 1872, S. 110. — ⁴⁾ Hofmann, Ebend. 1871, S. 433. —

⁵⁾ Hofmann, Ebend. 1872, S. 110. — ⁶⁾ Berlé, JB. 1855, S. 590. — ⁷⁾ Hofmann, Ann. Chem. Suppl. 1, S. 4. — ⁸⁾ Cahours u. Hofmann, Ann. Chem. 104, S. 1, Suppl. 1, S. 2. — ⁹⁾ Hofmann, Ber. 1871, S. 207. — ¹⁰⁾ Cahours, Ann. Chem. 122, S. 331. —

¹¹⁾ Drechsel u. Finkelstein, Ber. 1871, S. 352. — ¹²⁾ Cahours u. Gal, Zeitschr. Chem. 1870, S. 350, 437. — ¹³⁾ Wichelhaus, Ber. 1868, S. 80. — ¹⁴⁾ Crafts u. Silva, Zeitschr. Chem. 1871, S. 359. — ¹⁵⁾ Carius, Ann. Chem. 137, S. 119. —

dargestellt aus 1 Mol. Phosphoniumjodid und 3 Mol. Alkohol durch achtstündiges Erhitzen auf 180°. Riecht betäubend. Unlöslich in Wasser. Siedepunkt 127,5° bei 744 mm Druck. Spec. Gew. 0,812 bei 15,5°. Entzündet sich im Chlorgas, manchmal auch im Sauerstoff. Verbindet sich mit Sauerstoff, Schwefel, Selen und mit Säuren. Mit Schwefelkohlenstoff vereinigt es sich zu schönen rothen Krystall-Mättchen ($C_2H_5)_3P + C \equiv S_2$, in Wasser unlöslich, schwer löslich in Aether, mässig in Schwefelkohlenstoff, leicht löslich besonders in warmem Weingeist. Die Verbindung hat noch den Charakter einer schwachen Base, löst sich in verdünnten Säuren und wird daraus durch Alkalien wieder gefällt. Mit Platinchlorid entsteht ein gelbes, amorphes Salz. Beim Aufbewahren im feuchten Zustande, beim Erhitzen mit Wasser oder beim Kochen der alkoholischen Lösung mit Silberoxyd oder Silbernitrat bildet sich Triäthylphosphinsulfid neben geringen Mengen anderer Products. Mit Senfölen verbindet sich das Triäthylphosphin zu phosphorhaltigen Thiocarbinen, dagegen nicht mit Rhodanalkylen. Cyansäureester wandelt es in Cyanursäureester um (A. W. Hofmann¹⁷). Seine Salze sind zerflüsslich. Platindoppelsalz $PtCl_4 \cdot 2P(C_2H_5)_3HCl$ ist in kaltem Alkohol schwer, in Alkohol und Aether unlöslich. Zinkdoppeljodid $ZnJ_2 \cdot 2P(C_2H_5)_3HJ$ bildet sich neben $ZnJ_2 \cdot 2P(C_2H_5)_4J$ aus Jodäthyl und Phosphorzink bei 180°. Schöne gelbliche Krystalle [Cahours¹⁰, Drechsel und Finkelstein¹¹]. Cadmiumphosphid giebt mit Jodäthyl ähnliche Verbindungen.

- ¹⁶) Pebal, *Ebend.* 120, S. 194. — ¹⁷) Hofmann, *Ann. Chem. Suppl.* 1, S. 1 bis 61. — ¹⁸) Hofmann u. Cahours, *Ann. Chem.* 104, S. 15. — ¹⁹) Jörgensen, *JB.* 1871, S. 770. — ²⁰) Jörgensen, *J. pr. Chem.* [2] 6, S. 82. — ²¹) Hofmann, *Ann. Chem. Suppl.* 1, S. 276. — ²²) Hofmann, *Ebend. Suppl.* 1, S. 154. — ²³) Hofmann, *Ber.* 1871, S. 605. — ²⁴) Hofmann, *Ebend.* 1873, S. 302. — ²⁵) Hofmann, *Ebend.* 1872, S. 106. — ²⁶) Hofmann, *Ebend.* 1873, S. 306. — ²⁷) Hofmann, *Ebend.* 1871, S. 610; 1872, S. 109; 1873, S. 307. — ²⁸) Hofmann u. Cahours, *Ann. Chem.* 104, S. 29. — ²⁹) Drechsel, *J. pr. Chem.* [2] 10, S. 180. — ³⁰) Cahours u. Gal, *Zeitschr. Chem.* 1870, S. 662. — ³¹) Hofmann u. Cahours, *Ann. Chem.* 104, S. 31. — ³²) Hofmann, *Ber.* 1871, S. 208. — ³³) Hofmann u. Cahours, *Ann. Chem.* 104, S. 4. — ³⁴) Cahours u. Hofmann, *Ebend.* 104, S. 26. — ³⁵) Hofmann, *B.* 1859, S. 377; 1861, S. 487. — ³⁶) Hofmann, *Ebend.* 1860, S. 341. — ³⁷) Cahours u. Hofmann, *Ann. Chem.* 104, S. 33. — ³⁸) Hofmann, *Ber.* 1873, S. 294. — ³⁹) Hofmann, *Ebend.* 1873, S. 304. — ⁴⁰) Hofmann, *Ebend.* 1873, S. 299. — ⁴¹) Hofmann, *Ebend.* 1873, S. 300. — ⁴²) Hofmann, *Ebend.* 1873, S. 297, 305. — ⁴³) Cahours u. Hofmann, *Ann. Chem.* 104, S. 34. — ⁴⁴) Möslinger, *Ebend.* 185, S. 65. — ⁴⁵) Michaelis u. Link, *Ebend.* 207, S. 193. — ⁴⁶) Michaelis u. Czimatis, *Ber.* 1882, S. 2018. — ⁴⁷) Czimatis, *Ebend.* 1882, S. 2014. — ⁴⁸) Michaelis u. Gleichmann, *Ebend.* 1882, S. 801, 1961. — ⁴⁹) Michaelis u. Reese, *Ebend.* 1882, S. 1610. — ⁵⁰) Gleichmann, *Ebend.* 1882, S. 198. — ⁵¹) Michaelis u. Paneck, *Ann. Chem.* 212, S. 203. — ⁵²) *Chem. News* 4, p. 312; *JB.* 1861, S. 182. — ⁵³) de Girard, *Compt. rend.* 94, p. 215; *JB.* 1882, S. 732; *Ann. ch. phys.* [6] 2, p. 5; *JB.* 1884, S. 1356. — ⁵⁴) Fossek, *Monatsh. Chem.* 5, S. 627. — ⁵⁵) Michaelis, *Ann. Chem.* 181, S. 341. — ⁵⁶) Michaelis, *Ber.* 1884, S. 1273. — ⁵⁷) Michaelis u. v. Soden, *Ber.* 1884, S. 921; *Ann. Chem.* 229, S. 295. — ⁵⁸) Köhler u. Michaelis, *Ber.* 1877, S. 808. — ⁵⁹) Michaelis u. Gleichmann, *Ber.* 1882, S. 801. — ⁶⁰) Hanemann, *Ber.* 9, S. 845. — ⁶¹) Michaelis, *Ber.* 1875, S. 499. — ⁶²) Köhler u. Michaelis, *Ber.* 1877, S. 812. — ⁶³) Michaelis, *Ber.* 1873, S. 601. — ⁶⁴) Ders., *Ann. Chem.* 181, S. 265. — ⁶⁵) Ders., *Ber.* 1879, S. 1009. — ⁶⁶) Ders., *Ann. Chem.* 181, S. 280. — ⁶⁷) Michaelis u. Dittler, *Ber.* 1879, S. 339. — ⁶⁸) Köhler, *Ebend.* 1880, S. 1624. — ⁶⁹) Broglie, *Ebend.* 1877, S. 628. — ⁷⁰) Michaelis, *Ebend.* 1873, S. 816. — ⁷¹) Thorpe, *Chem. Soc. J.* 37, p. 347. — ⁷²) Köhler, *Ber.* 1880, S. 1626. — ⁷³) Michaelis, *Ann. Chem.* 181, S. 294. — ⁷⁴) Michaelis u. Kammerer, *Ber.* 1875, S. 1306. — ⁷⁵) Michaelis u. Ananoff, *Ebend.* 1874, S. 1688. — ⁷⁶) Michaelis u. Köhler, *Ebend.* 1876, S. 519. — ⁷⁷) Köhler u. Michaelis, *Ebend.* 1876, S. 1053. — ⁷⁸) Michaelis u. Dittler, *Ebend.* 1879, S. 339. — ⁷⁹) Köhler u. Michaelis, *Ebend.* 1877, S. 815. — ⁸⁰) Michaelis, *Ann. Chem.* 181, S. 303. — ⁸¹) Michaelis, *Ebend.* 181, S. 321. — ⁸²) Michaelis, *Ber.* 1874, S. 1070. — ⁸³) Schröder, *Ebend.* 1879, S. 564. — ⁸⁴) Michaelis u. Benzinger, *Ebend.* 1876, S. 517. — ⁸⁵) Michaelis, *Ebend.* 1874, S. 1070. — ⁸⁶) Michaelis u. Benzinger, *Ebend.* 1875, S. 1310. — ⁸⁷) Michaelis u. Mathias, *Ebend.* 1874, S. 1070. — ⁸⁸) Michaelis, *Ann. Chem.* 181, S. 336. — ⁸⁹) *Ann. Chem.* 188, S. 275. — ⁹⁰) Michaelis u. Benzinger, *Ber.* 1876, S. 513. — ⁹¹) Köhler u. Michaelis, *Ebend.* 1877, S. 816. — ⁹²) Michaelis u. Paneck, *Ann. Chem.* 212, S. 205. — ⁹³) Dieselben, *Ebend.* 212, S. 206. — ⁹⁴) Dieselben, *Ber.* 1880, S. 653. — ⁹⁵) Czimatis, *Inauguraldissert.* Tübingen 1882. — ⁹⁶) Michaelis u. Lange, *Ber.* 1880, S. 1313. — ⁹⁷) Michaelis u. Paneck, *Ebend.*

Triäthylphosphin erzeugt mit Platinchlorid die Verbindung $\text{PtCl}_2 \cdot 2\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ in zwei isomeren Zuständen. Die eine Modification ist gelb, die andere weisse. Letztere ist in Aether unlöslich (Cahours¹³). Beide verbinden sich direct mit 2 At. Brom oder Jod.

Triäthylphosphinoxid $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{PO}$. Entsteht bei der Oxydation des Triäthylphosphins an der Luft, durch Salpetersäure oder Quecksilberoxyd, ferner aus Aethylphosphorigsäurechlorid $\text{P}(\text{O}\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}_2$ und Zinkäthyl (Wichelhaus¹²). Zur Darstellung erhitzt man gewöhnlichen Phosphor (1 Thl.) mit Jodäthyl (13 Thln.) 24 Stunden lang auf 180°. Der Alkoholauszug wird verdampft und mit Kali (4 Thln.) destillirt [Crafts u. Silva¹⁴, Carius¹⁵]. Feine Nadeln. Schmelzpunkt 52,9° (Pebal¹⁶). Siedepunkt 242,9° (Crafts u. Silva). Leicht löslich in Wasser und Alkohol, mit Wasserdampf sehr wenig flüchtig. Verbindet sich mit Salzen.

Zinkjodidverbindung $\text{ZnJ}_2 \cdot 2(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{PO}$. Monokline Krystalle. Schmelzpunkt 99° (Hofmann¹⁷). — Kupfersulfatverbindung $\text{CuSO}_4 \cdot 2(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{PO}$. Grüne vierseitige Prismen (Pebal).

Aus Triäthylphosphinoxid und trockenem Chlorwasserstoffgas entsteht nach Hofmann $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{PO} \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{PCl}_2$; nach Crafts und Silva die Verbindung $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{PO} \cdot \text{HCl}$. Schmelzpunkt 127,5°. Mit einer Lösung von Platinchlorid in absolutem Alkohol bildet das Phosphinoxid die Verbindung $3(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{PO} \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{PCl}_2 \cdot \text{PtCl}_4$. Orangerothe monokline Krystalle.

Triäthylphosphinsulfid $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{PS}$ entsteht beim Erhitzen von Triäthylphosphin mit Schwefel und vielen anderen Schwefelverbindungen. Hexagonale Prismen oder lange, blendendweisse Nadeln vom Schmelzpunkt 94°.

Triäthylphosphinselenid $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{PSe}$ entsteht in analoger Weise beim Erhitzen mit Selen in Krystallen, bei 112° schmelzend.

Tetraäthylphosphoniumjodid $\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{J}$. Aus Jodäthyl mit Triäthylphosphin oder Phosphorzink, ferner aus Phosphoniumjodid und Alkohol neben jodwasserstoffsäurem Triäthylphosphin. Farblose, in Wasser leicht lösliche Krystalle. Alkalilauge ist ohne Wirkung auf die Verbindung. Silberoxyd liefert

Tetraäthylphosphoniumhydroxyd $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{P}(\text{OH})$, die Phosphoniumbase. Zerfliesslich, kaustische Krystallmasse, dem Aetzkali ähnlich. Bei der Destillation zersetzt sich die Base unter Bildung von Triäthylphosphinoxid. Salze zerfliesslich. — Zinkdoppelchlorid $\text{ZnCl}_2 \cdot 2(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{P}(\text{OH})$. Aus Phosphoroxychlorid und Zinkäthyl (Pebal). Quadratische Prismen. — Golddoppelchlorid $\text{AuCl}_3 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{P}(\text{OH})$. Krystallinischer Niederschlag. Aus heissem Wasser in goldglänzenden Nadeln anschliessend (Hofmann und Cahours¹⁸).

Zinkdoppeljodid $\text{ZnJ}_2 \cdot 2(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{PJ}$. Schöne Krystalltafeln, neben der Verbindung $\text{ZnJ}_2 \cdot 2\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{HJ}$ entstehend (s. oben). — Thalliumdoppeljodid $\text{TlJ}_3 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{PJ}$. Krystallinischer, aus scharlachrothen Nadeln bestehender Niederschlag; unlöslich in Wasser, wenig in kaltem, etwas mehr in heissem Weingeist (Jörgensen¹⁹).

Tetraäthylphosphoniumtrijodid $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{PJ}_3$. Braune Blätter vom Schmelzpunkt 66° bis 67° (Jörgensen¹⁹).

Bromäthyltriäthylphosphoniumbromid $\text{C}_2\text{H}_4\text{Br} \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{PBr}$. Aus Triäthylphosphin und Aethylenbromid (Hofmann²⁰). Rhombendodekaëder. Schmilzt gegen 235° unter Zersetzung. Silbersalze entziehen in der Kälte nur 1 At. Brom; bei 100° erzeugt essigsäures Silber und Wasser das Acetat der Vinylbase $\text{C}_2\text{H}_3(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{P} \cdot \text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$. Silberoxyd liefert die Oxäthylbase $\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$. OH. Zink und Schwefelsäure erzeugt Tetraäthylphosphoniumbromür $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{PBr}$. Ammoniakalische Silberlösung entzieht beide Bromatome. Mit Ammoniak, Triäthylphosphin, -arsin etc. vereinigt es sich zu Bromüren zweisäuriger Basen, z. B. $\text{P}_3(\text{C}_2\text{H}_5)_6\text{Br}_3$. Die unbeständige Base $\text{C}_2\text{H}_4\text{Br} \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{POH}$ wird aus dem Sulfat durch Baryt abgeschieden.

Platindoppelsalz $[\text{C}_2\text{H}_4\text{BrP}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Cl}]_2 \cdot \text{PtCl}_4$. Hellorange gelbe monokline Prismen.

- 1882, S. 405. — ⁹⁸) Czimatis, Ebend. 1882, S. 2014. — ⁹⁹) Michaelis, Ebend. 1877, S. 627. — ¹⁰⁰) Michaelis u. Link, Ann. Chem. 207, S. 193 bis 219. — ¹⁰¹) Michaelis u. Gleichmann, Ber. 1882, S. 1981. — ¹⁰²) Götter u. Michaelis, Ebend. 1878, S. 885. — ¹⁰³) Michaelis u. Gleichmann, Ebend. 1882, S. 802. — ¹⁰⁴) Michaelis u. Graeff, Ebend. 1875, S. 1305. — ¹⁰⁵) Schröder, Ebend. 1879, S. 564. — ¹⁰⁶) Kelbe, Ebend. 1876, S. 1051. — ¹⁰⁷) Kelbe, Ebend. 1878, S. 1499. — ¹⁰⁸) Schröder, Ebend. 1879, S. 564. — ¹⁰⁹) Ber. 1877, S. 808. — ¹¹⁰) Ebend. 1879, S. 338. — ¹¹¹) Ebend. 1882, S. 801. — ¹¹²) Ebend. 1875, S. 502, 1303. — ¹¹³) Ebend. 1872, S. 101. — ¹¹⁴) Ann. Chem. Suppl. 1, S. 323. — ¹¹⁵) Ber. 1880, S. 1665. — ¹¹⁶) Ber. 1870, S. 179.

Golddoppelchlorid $C_2H_4BrP(C_2H_5)_3Cl \cdot AuCl_3$. Hellgelbe, in kaltem Wasser schwer lösliche unkrystallisirbare Nadeln.

Jodid $C_2H_4BrP(C_2H_5)_3J$. In kaltem Wasser schwer lösliches, in perlgänzenden Schuppen krystallisirendes Salz. Sulfat bildet leicht lösliche, lange, weisse Nadeln.

Chloräthyltriäthylphosphoniumchlorid $C_2H_4ClP(C_2H_5)_3Cl$. Aus Triäthylphosphin und Äthylchlorid. Nadeln (Hofmann²¹). Silberoxyd erzeugt die Oxäthylbase $C_2H_4 \cdot OH \cdot P(C_2H_5)_3 \cdot OH$.

Platindoppelsalz $[C_2H_4Cl \cdot P(C_2H_5)_3Cl]_2 \cdot PtCl_4$. Orangegelbe Nadeln.

Chloroform und Jodoform, ferner Tetrachlorkohlenstoff wirken auf Triäthylphosphin ein und erzeugen krystallinische Verbindungen, z. B. $CH[P(C_2H_5)_3Cl]_3$; $CH[P(C_2H_5)_3J]_3$; $CCl[P(C_2H_5)_3Cl]_3$ und $C[P(C_2H_5)_3Cl]_4$ (Hofmann²⁴).

Eine Verbindung PC_2H_5 will Janssen⁶²) mittelst unterphosphorigsaurem Calcium hergestellt haben (?). Siedepunkt 9°.

Methylphosphin CH_3PH_2 (Hofmann²²). Entsteht aus Jodphosphonium und Methyljodid oder beim Erhitzen von Chloroform mit Jodphosphonium und Zinkoxyd (Hofmann²³). Heftig riechendes Gas, welches bei 0° und $1\frac{3}{4}$ Atm. Druck flüchtig wird. Siedepunkt — 14° bei 758,5 mm Druck. An der Luft raucht das Gas und entzündet sich bei gelindem Erwärmen. Aether löst bei 0° das 70fache seines Volumens an Gas. Concentrirte Salzsäure und noch leichter concentrirte Jodwasserstoffsäure lösen es reichlich unter Salzbildung. Die Salze zerfallen bei Wasserzusatz²¹).

Salzsaures Salz $CH_3PH_2 \cdot HCl$. Vierseitige, mit Aetherdämpfen flüchtige Blättchen. — Jodwasserstoffsäures Salz $CH_3PH_2 \cdot HJ$. Schön irisirende Blättchen. Das Sulfat ist bis jetzt noch nicht fest erhalten worden. — Das Sulfid entsteht als weisse nicht krystallinische Masse, wenn Methylphosphin und Schwefeldioxyd über Quecksilber zusammentreten²¹).

Methylphosphinsäure $CH_3PO(OH)_2$ (Hofmann²⁴). Aus Methylphosphin und rauchender Salpetersäure. In Wasser leicht lösliche Krystalle, zum Theil unzersetzt flüchtig. Schmelzpunkt 105°. Wird von Königswasser nicht angegriffen. (Unterschied von der isomeren methylphosphorigen Säure.) Die neutralen Salze reagiren alkalisch, die sauren Salze sauer.

Bariumsalz $(CH_3PO_3)_2Ba$. Weisses, aus mikroskopischen Nadeln bestehendes Krystallpulver. Leicht löslich. — Bleisalz CH_3PO_3Pb . Weisses, in Essigsäure löslicher Niederschlag. Das saure Salz wird neben dem neutralen erhalten, wenn man die freie Säure mit einer ungenügenden Menge Bleioxyd kocht. Schöne, lange, glänzende Nadeln, welche sich beim Waschen mit Wasser zersetzen. — Silbersalz $CH_3 \cdot PO_3Ag$. Weisses amorpher Niederschlag. Das saure Salz wird in weissen Nadeln erhalten, die sich durch Wasser sehr leicht in freie Säure und das neutrale Salz zersetzen.

Phosphorpentachlorid führt die Säure in ihr Chlorid CH_3POCl_2 über. Krystallinisch. Schmelzpunkt 32°; Siedepunkt 163°. Wasser zersetzt explosionsartig in Methylphosphinsäure und Chlorwasserstoff (Hofmann²⁵).

Dimethylphosphin $(CH_3)_2PH$. Siedet bei 25°. Selbstentzündlich an der Luft. Seine Salze sind sehr leicht löslich. Mit Platinchlorid entsteht ein gut krystallisirendes Doppelsalz (Hofmann). Rauchende Salpetersäure oxydirt zu

Dimethylphosphinsäure $(CH_3)_2POOH$ (Hofmann²⁶). Leicht löslich in Wasser. Paraffinähnliche Masse vom Schmelzpunkt 76°. Unzersetzt flüchtig. Einbasische Säure, deren Silbersalz $(CH_3)_2PO_3Ag$ in Wasser äusserst lösliche, verfilzte Nadeln bildet. — Das Bariumsalz trocknet zu einem Firniss ein, der Neigung zur Krystallisation zeigt. — Das Bleisalz ist gleichfalls firnissartig. Phosphorpentachlorid führt die Säure über in ihr

Chlorid $(CH_3)_2POCl$. Krystalle. Schmelzpunkt 66°; Siedepunkt 204°. Wird von Wasser zerlegt.

Trimethylphosphin $(CH_3)_3P$. Wurde von Hofmann und Cahours²⁷) aus Phosphortrichlorid und Zinkmethyl dargestellt; bildet sich auch aus Phosphoniumjodid und Schwefelkohlenstoff bei 140° (Drechsel²⁸). Widerlich riechende Flüssigkeit. Siedepunkt 40° bis 42°. Unlöslich in Wasser. Vereinigt sich mit Schwefelkohlenstoff zu einer rothen, sehr leicht in Trimethylphosphinsulfid zersetzenden Krystallmasse. Giebt mit Säuren sehr leicht lösliche Salze. Das Platinsalz $[(CH_3)_3PHCl]_2 \cdot PtCl_4$ ist ein undeutlich krystallinischer Niederschlag.

Trimethylphosphinoxyd $(CH_3)_3PO$ entsteht beim Erhitzen des Trimethylphosphins an der Luft oder mit Oxydationsmitteln, und entsteht auch beim Erhitzen des Tetramethylphosphoniumoxydhydrats. Zerfliessliche Krystalle.

Trimethylphosphinsulfid $(CH_3)_3PS$. Vierseitige Prismen. Schmelzp. 105°.

Selenid $(\text{CH}_3)_3\text{PSe}$ krystallisiert wie die Aethylverbindung, schmilzt bei 84° .

Platinchlorid giebt mit Trimethylphosphin Platinchlorürsalz $\text{PtCl}_2 \cdot 2(\text{CH}_3)_3\text{P}$ in zwei Modificationen, eine gelbe und eine weisse. Das gelbe Salz scheidet sich aus Alkohol in schwefelgelben undurchsichtigen Prismen, aus Aether in durchsichtigen bernsteingelben Krystallen ab, welche in Berührung mit überschüssigem Trimethylphosphin in die isomere weisse Modification übergehen (Cahours und Gal³⁹).

Tetramethylphosphoniumjodid $(\text{CH}_3)_4\text{PJ}$. Aus Trimethylphosphin und Jodmethyl (Hofmann u. Cahours³⁰), oder aus Phosphoniumjodid und Holzgeist bei 180° (neben Trimethylphosphin). Weisse glänzende Krystalle. Silberoxyd führt es über in die Base Tetramethylphosphoniumhydroxyd $(\text{CH}_3)_4\text{P.OH}$. Kaustische Masse, die bei der Destillation in Grubengas und Trimethylphosphin-oxyd zerfällt.

Platindoppelsalz $[(\text{CH}_3)_4\text{P}]\text{Cl}_2 \cdot \text{PtCl}_4$. In Wasser unlösliche Octaëder.

Golddoppelsalz $(\text{CH}_3)_4\text{P} \cdot \text{AuCl}_3$, gleicht der Aethylverbindung.

Phosphordimethyl $\text{P}(\text{CH}_3)_2$, wahrscheinlich $\text{P}_2(\text{CH}_3)_4$, bildet sich aus Jodmethyl und Phosphornatrium (Hofmann und Cahours³³) und beim Ueberleiten von Chlormethyl über erhitztes Phosphorcalcium neben Trimethylphosphin (Thénard). Uebelriechend. Siedepunkt 250° . Selbstentzündlich an der Luft, unlöslich in Wasser. Salzsäure bildet zunächst ein Salz, dann entsteht saures Trimethylphosphin neben der Verbindung $(\text{CH}_3)_2\text{P}_4$. Letztere bildet ein gelbes Pulver. Oxydationsmittel erzeugen eine Säure.

Methyltriäthylphosphoniumjodid $\text{CH}_3(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{PJ}$. Aus Triäthylphosphin und Jodmethyl (Cahours und Hofmann³³). Weisse Krystalle. Platinsalz $\text{PtCl}_4 \cdot 2\text{C}_7\text{H}_{15}\text{ClP}$. Octaëder; unlöslich in Alkohol.

Chlormethyltriäthylphosphoniumchlorid $\text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Cl}$. Aus Triäthylphosphin und Methylenchlorid CH_2Cl_2 neben $\text{P}_2\text{CH}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_6\text{Cl}_2$ (Hofmann³⁴), sowie beim Zerlegen der Verbindung von Triäthylphosphin mit Tetrachlorkohlenstoff durch Wasser (Hofmann³⁴). Schön krystallisierte Masse.

Platinsalz $\text{PtCl}_4 \cdot 2\text{CH}_2\text{ClP}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Cl}$. Schwer lösliche Nadeln.

Jodmethyltriäthylphosphoniumjodid $\text{CH}_2\text{J} \cdot \text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{J}$. Aus Methylenjodid und Triäthylphosphin (Hofmann³⁵). Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol. Silbersalze und Silberoxyd eliminieren nur 1 Atom Jod und erzeugen $\text{CH}_2\text{J} \cdot \text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 \cdot \text{OH}$.

Platinsalz $\text{PtCl}_4 \cdot 2\text{CH}_2\text{JP}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Cl}$. Schwer lösliche Nadeln.

Trimethyläthylphosphoniumjodid $(\text{CH}_3)_3\text{C}_2\text{H}_5\text{PJ}$. Krystalle. Platinsalz $\text{PtCl}_4 \cdot 2\text{PC}_6\text{H}_{14}\text{Cl}$ bildet Octaëder (Hofmann u. Cahours³⁶).

Isopropylphosphin $\text{C}_3\text{H}_7\text{PH}_2$. Farblose, das Licht stark brechende, durchdringend riechende Flüssigkeit. Leicht löslich in Alkohol, Aether und concentrirten Säuren. Die entstehenden Salze werden durch Wasser zersetzt. Siedepunkt 41° . Leichter als Wasser, darin unlöslich (Hofmann³⁷).

Isopropylphosphinsäure $\text{C}_3\text{H}_7\text{PH}_2\text{O}_3$. Schmelzpunkt 60° bis 70° . Paraffinartig. Löslich in Wasser (Hofmann³⁸).

Diisopropylphosphin $(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{PH}$. Siedepunkt 118° . Entzündet sich, auf Fliesspapier gebracht, von selbst.

Diisopropylphosphinsäure $(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{PO.OH}$. In Wasser unlösliches Oel.

Triisopropylphosphin $(\text{C}_3\text{H}_7)_3\text{P}$. Flüssig. Jodwasserstoffsäures Salz $(\text{C}_3\text{H}_7)_3\text{P.HJ}$. Ausserst leicht in Wasser lösliche Krystalle.

Tetraisopropylphosphoniumjodid $(\text{C}_3\text{H}_7)_4\text{PJ}$. Würfel und Octaëder.

Methylisopropylphosphin $(\text{CH}_3)(\text{C}_3\text{H}_7)\text{PH}$. Aus Isopropylphosphin und Jodmethyl (Hofmann³⁹). Siedepunkt 78° bis 80° .

Butylphosphine (Hofmann⁴⁰). Isobutylphosphin $\text{C}_4\text{H}_9 \cdot \text{PH}_2$. Siedepunkt 85° .

Isobutylphosphinsäure $\text{C}_4\text{H}_9\text{PO}_3\text{H}_2$. Paraffinartig. Schmelzpunkt 100° . Silbersalz $\text{C}_4\text{H}_9\text{PO}_3\text{Ag}_2$. Amorpher Niederschlag.

Diisobutylphosphin $(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{PH}$. Wasserhelle, leicht entzündliche Flüssigkeit. Siedepunkt 153° .

Diisobutylphosphinsäure $(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{POOH}$. Oelartig. Silbersalz amorph.

Triisobutylphosphin $(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{P}$. Siedepunkt 215° .

Tetraisobutylphosphoniumjodid $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{PJ}$. Krystallinisch.

Isopropylisobutylphosphin $(\text{C}_3\text{H}_7)(\text{C}_4\text{H}_9)\text{PH}$. Aus Isopropylphosphin und Butyljodid (Hofmann⁴¹). Siedepunkt 139° bis 140° .

Aethylisopropylisobutylphosphin $(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{C}_3\text{H}_7)(\text{C}_4\text{H}_9)\text{P}$. Siedepunkt 190° . Jodwasserstoffsäures Salz $\text{C}_7\text{H}_{21}\text{P.HJ}$. Krystalle.

Methyltriisobutylphosphoniumjodid $(\text{CH}_3)(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{PJ}$. Krystalle (Hofmann).

Methyläthylisopropylisobutylphosphoniumjodid $(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{C}_3\text{H}_7)(\text{C}_4\text{H}_9)\text{PJ}$. Krystalle.

Amylphosphine. Isoamylphosphin $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{PH}_2$. Farblose, auf Wasser schwimmende, stark riechende Flüssigkeit. Siedepunkt 108° bis 107° (Hofmann⁴²). Erwärmt sich an der Luft in Folge von Oxydation.

Isoamylphosphinsäure $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{PO}_3\text{H}_2$. Rhombische Blättchen. Schmelzpunkt 160° . Schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in Alkohol. Silbersalz $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{PO}_3\text{Ag}$. Amorph (Hofmann).

Diisoamylphosphin $(\text{C}_5\text{H}_{11})_2\text{PH}$. Farblose Flüssigkeit. Oxydirt sich lebhafter an der Luft als das Amylphosphin. Siedepunkt 210° bis 215° . Jodwasserstoffsäures Salz $(\text{C}_5\text{H}_{11})_2\text{PH.HJ}$.

Diisoamylphosphinsäure $(\text{C}_5\text{H}_{11})_2\text{POOH}$. Oelig.

Triisoamylphosphin $(\text{C}_5\text{H}_{11})_3\text{P}$. Siedepunkt ungefähr 300° .

Triisoamylphosphinoxid $(\text{C}_5\text{H}_{11})_3\text{PO}$. Krystallinisch. Schmelzpunkt 60° bis 65° .

Tetraisoamylphosphoniumjodid $(\text{C}_5\text{H}_{11})_4\text{PJ}$. Krystallinisch.

Trimethylisoamylphosphoniumjodid $(\text{CH}_3)_3(\text{C}_5\text{H}_{11})\text{PJ}$. Nadeln (Cahours u. Hofmann⁴³).

Platinsalz $\text{PtCl}_4 \cdot 2\text{C}_5\text{H}_{11}\text{POCl}$. Orangegelbe, in Wasser sehr lösliche Nadeln.

Triäthylisoamylphosphoniumjodid $(\text{C}_2\text{H}_5)_3(\text{C}_5\text{H}_{11})\text{PJ}$. Krystalle.

Platinsalz $\text{PtCl}_4 \cdot 2\text{C}_{11}\text{H}_{25}\text{POCl}$. Prismen; in Wasser, schwerer in Alkohol löslich.

Octylphosphin. Normaloctylphosphin $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{PH}_2$ (Möslinger⁴⁴). Aus (Heracleumöl-) Octyljodid, Phosphoniumjodid und Zinkoxyd bei 170° . Siedepunkt 184° bis 187° . Spec. Gew. 0,8209 bei 17° .

Jodwasserstoffsäures Salz $\text{C}_8\text{H}_{19}\text{P.HJ}$. Krystallinische, in Aether lösliche Masse.

Verbindungen des Jodphosphoniums mit Aldehyden, so mit Paraldehyd, Propionaldehyd, Isobutylaldehyd, Valeraldehyd, Oenanthol stellte de Girard⁵³ dar. Dieselben enthalten 1 Mol. Phosphoniumjodid auf 4 Mol. Aldehyd. Chloral gab Dichloralphosphin $(\text{CCl}_3 \cdot \text{CHO})_2\text{PH}_2$. Weisse harte Prismen, die bei 143° unter Zersetzung schmelzen. Butylchloral liefert die analoge Butylverbindung, welche ebenfalls weisse Prismen bildet. Schmelzpunkt 96° .

Das Verhalten der Aldehyde zu Phosphortrichlorid hat Fossek⁵⁴ näher untersucht. Hiernach entstehen Oxyalkylphosphinsäuren, wenn man den Aldehyd (4 Mol.) in abgekühltes Phosphortrichlorid einfließen lässt, die dickflüssige Masse in Wasser giesst, und die von unverändertem, obenaufschwimmendem Aldehyd getrennte Lösung auf dem Wasserbade eindampft.

So wird Oxyisoamylphosphinsäure $\text{C}_5\text{H}_{13}\text{PO}_4$ bei Anwendung von Valeraldehyd erhalten. Monokline, sechseckige Täfelchen, welche bei 183° bis 184° schmelzen. Das Bleisalz dieser Säure bildet einen weissen, in Essigsäure unlöslichen Niederschlag. Das Silbersalz ist ein in Salpetersäure und in Ammoniak leicht löslicher Niederschlag. Ferner wurde noch ein neutrales Bariumsalz als krystallinischer Niederschlag und ein saures Bariumsalz in Form kleiner Sternchen erhalten. Das Chlorid der Säure wurde nicht völlig rein erhalten. Ihre Constitution ist $\text{C}_5\text{H}_9 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{PO}(\text{OH})_2$.

Oxyisobutylphosphinsäure $\text{C}_4\text{H}_7 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{PO}(\text{OH})_2$ bildet sich analog aus Isobutylaldehyd und Phosphortrichlorid. Dicke Tafeln des rhombischen Systems. Schmelzpunkt 168° bis 169° .

Diacetonylphosphorchlorür $(\text{CH}_3 \cdot \text{COCH}_2)_2\text{PCL}$ entsteht nach Michaelis⁵⁵ aus Aceton und Phosphortrichlorid bei Gegenwart von Aluminiumchlorid, und bildet eine bei 235° , jedoch nicht ganz unzersetzt, destillirende farblose Flüssigkeit von eigenthümlichem Geruch. Mit Wasser zersetzt sich die Verbindung und liefert

Diacetonylphosphinige Säure $(\text{CH}_3 \cdot \text{COCH}_2)_2\text{PH}(\text{OH})_2$. Dieselbe schmilzt bei 53° bis 54° unter Wasserverlust. Ihr Silbersalz löst sich unter Zersetzung etwas in heissem Wasser.

Cyanäthylphosphid $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{PHCN}$ wurde von Darmstädter u. Henninger¹¹⁶ beim Erhitzen einer ätherischen Lösung von Phosphorwasserstoff mit Chlorcyan auf 100° im zugeschmolzenen Rohr erhalten. Rhombische, zusammenhängende Tafeln vom Schmelzpunkt 49° bis 50° , unzersetzt flüchtig, löslich in Aether, Alkohol und Wasser.

Phosphorverbindungen der aromatischen Reihe.

Phenylphosphine.

Phenylphosphin, Phosphanilin $\text{PH}_2(\text{C}_6\text{H}_5)$ entsteht bei der Destillation von phosphenyliker Säure und von jodwasserstoffsäurem Phosphenyljodid $\text{PJ}_2\text{C}_6\text{H}_5$. HJ mit Alkohol. Zur Darstellung trägt man rohes Phosphenylchlorid $\text{PCl}_2\text{C}_6\text{H}_5$ in Alkohol ein und destilliert die filtrirte Lösung im Kohlensäurestrome (Köhler und Michaelis⁵⁶). Widrig riechende Flüssigkeit. Siedepunkt 160° bis 161° . Spec. Gew. bei 15° 1,001. An der Luft oxydirt sie sich schnell zu phosphenyliker Säure, beim Einleiten von Sauerstoffgas tritt sogar Entzündung ein. Schwefel erzeugt die Verbindung $\text{PH}_2\text{C}_6\text{H}_5\text{S}$, Schwefelkohlenstoff die Verbindung $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{P}_2\text{S}_3$ (Michaelis und Dittler⁷⁸).

Nur mit Jodwasserstoffsäure bildet das Phenylphosphin ein festes Salz $\text{PH}_2\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{HJ}$. Schmelzpunkt 138° . Durch Wasser zerlegbar. Ferner ist ein Platindoppelchlorid $[\text{PH}_2(\text{C}_6\text{H}_5)\text{HCl}]_2\text{PtCl}_4$ bekannt. Gelbe, in Wasser unlösliche Nadeln.

Dimethylphenylphosphin $\text{P}(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_5$. Aus Phosphenylchlorid und Zinkmethyl in Benzollösung. Widrig riechende, bei 192° (corr.) siedende Flüssigkeit. Spec. Gew. bei 11° 0,9768. Mit Chlorwasserstoffgas erzeugt es zunächst die krystallinische Verbindung $\text{P}(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{HCl}$, dann eine flüssige, welche 1 Mol. HCl mehr enthält. Jodmethyl führt das Dimethylphenylphosphin in Trimethylphenylphosphoniumjodid $\text{P}(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_5\text{J}$ über. Krystallinische, bei 205° schmelzende Masse, welche in Wasser und Alkohol leicht löslich ist (Michaelis⁵⁶). Dimethylphenylphosphin liefert mit Schwefelkohlenstoff rothe Blättchen von $\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_3)_2\text{P} \cdot \text{CS}_2$, welches mit Platinchlorid zunächst ein lichtgelbes Platindoppelsalz bildet, das an der Luft in Dimethylphenylphosphoniumplatinchlorid übergeht.

Diäthylphenylphosphin $\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{C}_6\text{H}_5$. Aus Phosphenylchlorid und Zinkäthyl in Benzollösung. Widrig riechende, bei $221,9^\circ$ (corr.) siedende Flüssigkeit. Spec. Gew. 0,9571. Entzündet sich beim Erwärmen im Sauerstoffgas. Mit Chlorwasserstoffgas verbindet es sich und nimmt erst 1, dann 2 Mol. HCl auf. Chlor erzeugt Diäthylphenylphosphinchlorid $\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$. Dicke Flüssigkeit, die in einer Kältemischung erstarrt. Spec. Gew. = 1,216 bei 13° . Wasser führt dieses Chlorid in das Oxyd $\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{C}_6\text{H}_5\text{O}$ über, welches auch aus Diäthylphenylphosphin und Sauerstoff entsteht. Schmelzp. 55° bis 56° . Aeusserst leicht löslich in Wasser. Triäthylphenylphosphoniumjodid entsteht aus Diäthylphenylphosphin und Jodäthyl. In Wasser und Alkohol lösliche Nadeln vom Schmelzpunkt 115° . Silberoxyd und Wasser führt es in das entsprechende Hydroxyd über, eine stark kaustische, krystallinische, in Wasser leicht lösliche Masse.

Dimethyläthylphenylphosphoniumjodid $\text{P}(\text{CH}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_5)\text{C}_6\text{H}_5\text{J}$. Aus Dimethylphenylphosphin und Jodäthyl (Michaelis⁵⁶).

Methyläthylphenylphosphoniumjodid $\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CH}_3\text{J}$. Aus Diäthylphenylphosphin und Jodmethyl. Schmelzpunkt 95° . Leicht löslich in Wasser und Alkohol. Das Hydroxyd ist stark basisch (Michaelis⁵⁵).

Bromäthylphenylphosphoniumbromid $\text{PC}_6\text{H}_5(\text{CH}_3)_2\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}_2$ stellt Gleichmann⁶⁰ aus Dimethylphenylphosphin und Aethylenbromid dar. Farblose Tafeln. Schmelzpunkt 173° .

Aethylentetramethyldiphenylphosphoniumbromid $\text{C}_2\text{H}_4[\text{C}_6\text{H}_5\text{P}(\text{CH}_3)_2]_2\text{Br}_2$. Aus Dimethylphenylphosphin und einer alkoholischen Lösung von Bromäthylphenylphosphoniumbromid. Krystallinisches, über 300° schmelzendes Pulver.

Diphenylphosphin $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PH}$ entsteht neben der betreffenden Phosphinsäure bei Zerlegung von Diphenylphosphorchlorid mit Wasser. Die zunächst entstehende diphenylphosphorige Säure zerfällt sofort. Farblose Flüssigkeit von unangenehmem Geruch. Siedepunkt gegen 280° . Schwach basisch (Michaelis und Gleichmann⁵⁹).

Diphenylmethylphosphin $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PCH}_3$ entsteht nach Michaelis und Link⁴⁵ aus Diphenylphosphorchlorür und Zinkmethyl in Benzollösung und Kohlensäureatmosphäre. Siedepunkt 284° . Geruch durchdringend. Spec. Gew. 1,0784 bei 15° . Mit Aether nicht mischbar. Sauerstoff oxydirt zu Diphenylmethylphosphinoxyd. Jodmethyl liefert

Diphenyldimethylphosphoniumjodid $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}(\text{CH}_3)_2\text{J}$. Bei 241°

schmelzende Nadeln. Platinsalz bildet rothe, bei 218° unter Zersetzung schmelzende Nadeln.

Weiter wurden analog dargestellt: Diphenylmethyläthylphosphoniumjodid, dessen Platinsalz und das Pikrat.

Diphenyläthylphosphin $(C_6H_5)_2(C_2H_5)P$ entsteht aus Diphenylphosphorchlorür und Zinkäthyl. Farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit von intensivem Geruch, siedet bei 293° . Oxydirt sich leicht zu seinem Oxyd.

Diphenyldiäthylphosphoniumjodid $(C_6H_5)_2C_2H_5PC_2H_5J$. Farblose, lichtbeständige Krystalle, leicht löslich in heissem, schwer in kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Aether. Schmelzpunkt 204° . Das Platinchloriddoppelsalz $[(C_6H_5)_2(C_2H_5)_2P]_2PtCl_6$ krystallisirt in gelbrothen Nadeln, schwer in kaltem, leicht in heissem Wasser löslich, unlöslich in Alkohol. Schmelzp. 218° .

Das Diphenyläthylmethylphosphoniumjodid aus Diphenyläthylphosphin und Jodmethyl, ist identisch mit dem Diphenylmethyläthylphosphoniumjodid aus Diphenylmethylphosphin und Jodäthyl. Hiernach ist die Fünfwerthigkeit des Phosphors in den Phosphoniumverbindungen höchst wahrscheinlich ⁴⁶).

Diphenylalkylphosphinoxyde entstehen unter Abspaltung von Benzol bei der Einwirkung von Silberoxyd auf die Jodalkylverbindungen des Triphenylphosphins ⁵⁷).

Diphenylmethylphosphinoxyd $(C_6H_5)_2CH_2PO$. Prismatische Krystalle (aus Aether). Schmelzpunkt 110° bis 111° . Unzersetzt destillirbar.

Diphenyläthylphosphinoxyd $(C_6H_5)_2C_2H_5PO$. Farblose, glänzende Prismen vom Schmelzpunkt 121° .

Diphenylisoamylphosphinoxyd $(C_6H_5)_2C_5H_{11}PO$. Kleine, weisse, sternförmig gruppirte Nadeln, zwischen 96° und 97° schmelzend ⁵⁷).

Triphenylphosphin $(C_6H_5)_3P$. Aus Phosphenylchlorid mit Brombenzol und Natrium in Aether (Michaelis und Gleichmann ⁵⁹). Triphenylphosphin entsteht nach Michaelis und Reese ⁴⁹) auch beim Stehenlassen eines Gemisches aus 1 Mol. Phosphorchlorür, 3 Mol. Brombenzol oder Chlorbenzol ⁵⁷), 3 bis 4 Vol. Aether und dünnen Natriumscheiben. Setzt man die berechnete Menge oder einen Ueberschuss von Natrium hinzu, so wird die Reaction so heftig, dass sie kaum durch Kühlen zu mässigen ist. Zur Darstellung des Triphenylphosphins werden am besten 200 g Chlorbenzol und 90 g Phosphortrichlorid mit dem vierfachen Volumen Aether vermischt, und zunächst mit 50 g in dünne Scheiben zerschnittenen Natriums 24 Stunden lang am Rückflusskühler erwärmt, dann noch 100 g Natrium hinzugefügt und nochmals 24 Stunden erwärmt. Nach dem Abdestilliren des abgegessenen Aethers hinterbleibt das Triphenylphosphin als bräunliches, unangenehm riechendes Oel, das beim Erkalten allmählig krystallinisch erstarrt, und durch Verreiben mit kaltem Alkohol, Absaugen und Umkrystallisiren aus Aether-Alkohol gereinigt wird. Die Ausbeute beträgt ungefähr 30 Proc. der theoretischen. — Weisse, fast geruchlose Krystallmasse. Farblose, durchsichtige Krystalle des monosymmetrischen Systems. Spec. Gew. 1,194. Schmelzpunkt 75° bis 76° . Siedet fast unzersetzt über 360° . Es löst sich leicht in Aether, Benzol, Chloroform und Eisessig, etwas schwerer in Alkohol.

Von trockenem Salzsäuregas wird es nicht angegriffen. Mit Jodwasserstoffsäure bildet es Triphenylphosphoniumjodid. Concentrirte Schwefelsäure löst es unverändert auf; mit rauchender Schwefelsäure erhitzt, entstehen Sulfonsäuren. Trocknes Chlorgas verwandelt es unter Erwärmen in einen grünlichen Syrup, wahrscheinlich aus dem Dichlorid $(C_6H_5)_3P \cdot Cl_2$ bestehend. Auch mit Brom und Jod verbindet es sich leicht. Gegen Schwefelkohlenstoff ist es indifferent und unterscheidet sich dadurch von anderen tertiären Phosphinen.

Triphenylphosphinnitrat $(C_6H_5)_3P(NO_3)_2$. Entsteht beim Eindampfen einer Lösung von Triphenylphosphin in rauchender Salpetersäure als gelblich-strahligh krystallinische Masse, die fortwährend Salpetersäure verliert, und beim Stehen über Schwefelsäure und Kalk in ein basisches Triphenylphosphinoxydnitrat $(C_6H_5)_3P(OH)NO_3$ übergeht, das bei 75° schmilzt ⁵⁷).

Triphenylphosphoniumjodid $(C_6H_5)_3PHJ$. Scheidet sich aus der heissen Auflösung des Triphenylphosphins in concentrirter Jodwasserstoffsäure (1,56 spec. Gew.) als ein Brei feiner Nadeln ab; aus essigsaurer Lösung wird es in langen farblosen Krystallen erhalten. Schmelzpunkt 215° . Lässt sich aus Eisessig unverändert umkrystallisiren. Wird durch Wasser in seine Componenten gespalten.

Triphenylphosphinquecksilberchlorid $(C_6H_5)_3P \cdot HgCl_2$. Weisser Niederschlag, unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, etwas leichter in

siedendem Eisessig, krystallisirt aus diesen Lösungen in breiten glänzenden Nadeln, schmilzt über 200°.

Platinchloriddoppelsalz $[(C_6H_5)_3PHCl]_2PtCl_4$. Amorpher gelber Niederschlag, beim Erwärmen zu einer harzigen Masse erweichend; unlöslich in Wasser, fast unlöslich in Alkohol⁶⁷⁾.

Triphenylmethylphosphoniumjodid $(C_6H_5)_3PCH_3J$. Bildet sich bei der directen Vereinigung von Triphenylphosphin mit Jodmethyl. Glasglänzende Blättchen, deren Schmelzpunkt Anfangs bei 185° bis 186° liegt, nach wiederholtem Umkrystallisiren aber auf 182° bis 183° steigt. Durch Einwirkung von Chlorsilber entsteht daraus

Triphenylmethylphosphoniumchlorid $(C_6H_5)_3PCH_3Cl + H_2O$. Weisse krystallinische Masse, in Wasser, Alkohol und Chloroform sehr leicht, in Aether, Benzol, Petroleumäther leicht löslich; Schmelzpunkt 212° bis 213°. Verliert das Wasser bei 100° bis 110°. Mit Platinchlorid entsteht ein Doppelsalz $[(C_6H_5)_3PCH_3Cl]_2PtCl_4$, das aus Wasser oder Alkohol in langen gelbrothen Nadeln krystallisirt und unter theilweiser Zersetzung bei 237° bis 238° schmilzt⁶⁷⁾.

Triphenyläthylphosphoniumjodid $(C_6H_5)_3PC_2H_5J$. Krystallisirt aus wässrigem Alkohol in breiten farblosen Blättchen vom Schmelzpunkt 164° bis 165°.

Triphenylpropylphosphoniumjodid $(C_6H_5)_3PC_3H_7J$. Farblose, stark lichtbrechende Krystalle des monosymmetrischen Systems. $a : b : c = 1,8797 : 1 : 1,0717$; $\beta = 60^\circ 43\frac{1}{2}'$; beobachtete Flächen (110), (100), (111), (101), ($\bar{1}11$), (021) ⁶⁷⁾.

Triphenylisopropylphosphoniumjodid $(C_6H_5)_3PC_3H_7J + 2H_2O$. Krystallisirt aus heissem Wasser in farblosen Nadeln, aus Alkohol in sechsseitigen (rhombischen) farblosen oder etwas gelblichen Prismen, die wahrscheinlich Krystallalkohol enthalten.

Triphenylisobutylphosphoniumjodid $(C_6H_5)_3P.C_4H_9J$. Glänzende Blättchen vom Schmelzpunkt 176° bis 177°. Die Vereinigung von Triphenylphosphin und Isobutyljodür findet erst bei 120° rasch statt.

Triphenylisoamylphosphoniumjodid $(C_6H_5)_3P.C_5H_{11}J$. Farblose Prismen. Schmelzpunkt 174° ⁶⁷⁾.

Methylenhexaphenyldiphosphoniumjodid $J(C_6H_5)_5P.CH_2.P(C_6H_5)_3J$. Entsteht durch Auflösen von Trimethylphosphin in Methylenjodid und Verdunsten des Ueberschusses von letzterem. Glänzende Nadeln, in Wasser und Aether schwer, in Alkohol leichter löslich, schmilzt unter Schwärzung bei 230° bis 231°.

Aethylenhexaphenyldiphosphoniumbromid $Br(C_6H_5)_5P.C_2H_4.P(C_6H_5)_3Br$. Bildet sich analog bei Anwendung von Aethylenbromid. Farbloses und geruchloses krystallinisches Pulver, in Wasser schwer löslich, schmilzt erst über 340° ⁶⁷⁾.

Triphenylbenzylphosphoniumchlorid $(C_6H_5)_3P(CH_2.C_6H_5)Cl + H_2O$. Kleine, weisse, rhombische, an der Luft verwitternde Krystalle vom Schmelzpunkt 287° bis 288°, leicht löslich in Alkohol und in Wasser. Das Chlor lässt sich leicht durch andere Halogene oder Säurereste ersetzen. Beim Behandeln mit gesättigter Bromkaliumlösung entsteht Triphenylbenzylphosphoniumbromid $(C_6H_5)_3PC_7H_7Br$. Krystallisirt aus Alkohol in prismatischen Krystallen vom Schmelzpunkt 274° bis 275°. Ist in Wasser bedeutend schwerer löslich als das Chlorid.

Triphenylbenzylphosphoniumjodid $(C_6H_5)_3PC_7H_7J$. Krystallisirt aus Alkohol in farblosen Prismen. Schmelzpunkt 253°.

Das Triphenylbenzylphosphoniumnitrat $(C_6H_5)_3P(C_7H_7)(NO_3)$ entsteht beim Fällen der Lösung des Chlorids mit Salpetersäure oder salpetersauren Salzen. Krystallisirt aus heissem Wasser in langen weissen Nadeln, aus wässrigem Alkohol in farblosen glänzenden Prismen, welche unter Gasentwicklung bei 203° schmelzen. 304,27 Thle. Wasser von 15° lösen 1 Thl. des Nitrats. In salpetersäurehaltigem Wasser ist es noch schwieriger löslich als in reinem.

Das Pikrat $(C_6H_5)_3P(C_7H_7)OC_6H_2(NO_2)_3$ ist ein orangegebehr Niederschlag, der aus kochendem Eisessig in langen goldgelben Nadeln krystallisirt. Schmelzpunkt 148°. Kaum löslich in Wasser und Alkohol.

Das Dichromat $[(C_6H_5)_3P(C_7H_7)]_2Cr_2O_7$, gelbrother Niederschlag, aus Eisessig rothe Nadeln; zersetzt sich beim Kochen mit Alkohol unter Abscheidung von Chromhydroxyd.

Das Sulfoeyanat $(C_6H_5)_3P(C_7H_7)SCN$, weisser krystallinischer Niederschlag, leicht in Alkohol, schwierig in heissem Wasser löslich. Lange Nadeln (aus Wasser), glänzende farblose Prismen (aus Alkohol). Schmelzpunkt 189°.

Triphenylphosphinoxid $(C_6H_5)_3PO$ wird durch Zersetzen des Triphenylphosphinchlorids oder -bromids mit Alkalien in Verbindung mit 1 Mol. Wasser

als Triphenylphosphoniumhydroxyd $(C_6H_5)_3P(OH)_2$ erhalten. Es wird am besten dargestellt, indem man 5 Thle. Triphenylphosphin mit Wasser übergießt, 4 Thle. Brom hinzufügt, und die rothbraune Masse bis zur Entfärbung kocht. In Wasser gegossen erstarrt das Oel zu einer weissen Krystallmasse, die aus wässerigem Alkohol umkrystallisirt wird. Auch durch Zusatz von chlorsaurem Kali zu der Lösung des Triphenylphosphins in Salzsäure lässt es sich erhalten⁵⁷⁾. Aus einem Gemisch von Benzol und Petroleumäther krystallisirt es in schön ausgebildeten Prismen, welche schon über Schwefelsäure, schneller bei 100° Wasser verlieren und in das Oxyd übergehen, welches bei 153,5° schmilzt und über 360° unzersetzt siedet.

Trinitrotriphenylphosphinoxid $(C_6H_4NO_2)_3PO$. Bildet sich beim Nitriren des Triphenylphosphoniumhydroxyds mit einem Gemenge aus rauchender Salpetersäure und concentrirter Schwefelsäure. Schwach gelbe, längliche Blättchen, welche in siedendem Eisessig etwas löslich, in den übrigen gebräuchlichen Lösungsmitteln aber fast unlöslich sind. Schmelzpunkt 242°. Verpufft bei höherer Temperatur. Daneben bildet sich ein in Alkohol leicht lösliches, harzartiges, bei 66° bis 68° schmelzendes isomeres Trinitroproduct. Zinn und Salzsäure reduciren es zu

Triamidotriphenylphosphinoxid $(C_6H_4NH_2)_3PO$. Krystallisirt aus Alkohol in weissen Prismen, die noch 1 Mol. Krystallalkohol enthalten, sich in heissem Wasser lösen und daraus in wasserfreien, glänzenden, meist etwas röthlich gefärbten Blättchen sich ausscheiden. Schmelzpunkt 258°. Leicht löslich in Aceton, sehr schwer löslich in kaltem Wasser; 1 Thl. der alkoholfreien Base löst sich in 140,2 Thln. Alkohol, 1 Thl. der alkoholhaltigen in 122,6 Thln. Alkohol von 0,824 spec. Gew. Ihre Salze sind leicht löslich; Pikrinsäure erzeugt einen citrongelben, Platinchlorid einen gelben, Quecksilberchlorid einen weissen Niederschlag. Acetylverbindung $(C_6H_4NH.COCH_3)_3PO + H_2O$ schmilzt bei 186° bis 187°. Die Benzoylverbindung $(C_6H_4NHCO.C_6H_5)_3PO + H_2O$ wurde als krystallinisches, bei 166° bis 168° schmelzendes Pulver erhalten. Durch Erhitzen mit Jodmethyl und Methylalkohol entstehen methylyrte Basen⁵⁷⁾. Bei der Einwirkung von Bromwasser entsteht ein weisslicher Niederschlag von Hexabromtriamidotriphenylphosphinoxid $(C_6H_2Br_3NH_2)_3PO$. Krystallisirt aus Alkohol in kleinen, undeutlichen, röthlichen Blättchen, welche unter Zersetzung gegen 205° bis 206° schmelzen. Löst sich leicht in Aceton, wenig in Aether und Benzol.

Dimethylamidotriphenylphosphin $P[C_6H_4N(CH_3)_2]_3$. Aus Dimethylanilin und Phosphortrichlorid bei 160°; bildet Krystalle von basischer Natur, spaltet aber beim Erhitzen mit Salzsäure auf 160° Chlormethyl ab (Hannemann⁶⁰⁾).

Triphenylphosphinsulfid $(C_6H_5)_3PS$. Lässt man die berechnete Menge von Triphenylphosphin und Schwefel in Schwefelkohlenstoff verdampfen, so hinterbleibt das Sulfid als krystallinische Masse, die durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus heissem Alkohol gereinigt wird. — Lange farblose Nadeln, die bei 157,5° schmelzen, und in Alkohol, Benzol, Schwefelkohlenstoff, Chloroform leicht, in Aether und in Wasser unlöslich sind. Von concentrirter Salpetersäure wird es in das Oxyd resp. Nitrat verwandelt⁵⁷⁾.

Triphenylphosphinselenid C_6H_5PSe wird durch Erhitzen von Triphenylphosphin mit gepulvertem Selen erhalten. Krystallisirt aus Alkohol in langen seidenglänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt 183° bis 184°. Es löst sich leicht in Schwefelkohlenstoff, Benzol, Chloroform und heissem Eisessig, weniger in kochendem Alkohol oder Aether, schwer in kaltem Alkohol, und wenig in Petroleumäther⁵⁷⁾.

Hmn.

Phosphenylverbindungen.

Diphosphobenzol $C_6H_5P_2O_2 = C_6H_5P=POH$ ⁶¹⁾, dem Diazobenzol analog zusammengesetzt, wird nach Michaelis erhalten, wenn die dicke gelbe Flüssigkeit, welche beim Durchleiten von getrocknetem selbstentzündlichem Phosphorwasserstoff durch Phosphenylchlorid entsteht, mit Wasser, oder vortheilhafter mit Alkohol zersetzt wird. — Schön gelbes Pulver. Ist unlöslich in Wasser und Alkohol, schwer löslich in Aether, leicht löslich in Schwefelkohlenstoff. Beim Erwärmen an der Luft entzündet es sich. Durch Oxydation mit Salpetersäure entstehen Phosphenylsäure und Phosphorsäure.

Phosphobenzol (Diphosphenyl) $C_{12}H_{10}P_2 = C_6H_5P=PC_6H_5$ ⁶²⁾, dem Azobenzol analog, wird bei sehr gelindem Erwärmen von Phosphenylchlorid und Phenylphosphin im Wasserstoffstrome erhalten. Man wäscht zuerst mit Wasser,

dann mit Aether. — Schwach gelbes, bei 149° bis 150° schmelzendes Pulver. Unlöslich in heissem Wasser, Alkohol und Aether; leicht löslich in Benzol. Wird es längere Zeit zum Schmelzen erhitzt, so verwandelt es sich in eine klebrige Masse (Phosphor und Tetraphenyldiphosphin?), welche, mit Salpetersäure oxydirt, Diphenylphosphinsäure liefert. Chlor wirkt unter Feuererscheinung ein; durch Kohlensäure verdünntes Chlor liefert Phosphenylchlorid. Wird von verdünnter Salpetersäure zu phosphenylier Säure oxydirt. Mit concentrirter Salzsäure erwärmt werden phosphenylier Säure und Phenylphosphin gebildet.

Oxyphenylphobenzol (Diphosphenyloxyd) ($C_6H_5P_2O$ ⁶²) ist dem Azoxybenzol analog gebaut, und entsteht durch Oxydation des Phosphobenzols an der Luft. Durch verdünntes Chlorgas wird es zersetzt in Phosphenylchlorid und Phosphenyloxychlorid.

Phosphenylchlorid $C_6H_5 \cdot PCl_2$ ⁶³ ⁶⁴ ⁶⁵) wurde von Michaelis dargestellt durch Ueberleiten eines dampfförmigen Gemenges von Benzol und Phosphorchlorür durch ein heisses, mit Bimsteinstücken angefülltes Rohr, und Rectification des über 80° überdestillirten Antheiles. Um kleinere Mengen dieses Körpers darzustellen, empfiehlt Michaelis ⁶⁶) 50 Thle. Benzol, 30 Thle. Phosphorchlorür und 5 Thle. Chloraluminium 30 Stunden am Rückflusskühler zu kochen. Es entsteht ferner aus Quecksilberphenyl und Phosphorchlorür bei 180° ⁶⁶); bei der Einwirkung von Carbonylchlorid auf Phenylphosphin ⁶⁷). — Beigemengter Phosphor wird durch Erhitzen im Rohr auf 180° bis 200° amorph abgeschieden ⁶⁸). — Farblose, stark lichtbrechende, an der Luft rauchende Flüssigkeit. Siedepunkt 222° (uncorr.) ⁷⁰), $224,6^{\circ}$ (corr.) ⁷¹); spec. Gew. 1,319 ⁷⁰), corr. 1,3428. Mischbar mit Benzol und Schwefelkohlenstoff. Zerfällt mit Wasser in phosphenylier Säure und Salzsäure. Spaltet sich, im Rohr auf 280° erhitzt, in Diphenylphosphorchlorür und Phosphorchlorür. Die Einwirkung einiger Chloride auf Phosphenylchlorür hat Köhler ⁷²) studirt. Erzeugt mit Schwefelwasserstoff in der Hitze Isophosphensulfid.

Phosphenyltetrachlorid $C_6H_5 \cdot PCl_2 \cdot Cl_2$ ⁷⁰ ⁷³). Bildet sich beim Einleiten von Chlor in abgekühltes Phosphenylchlorid. — Weisse, bei 73° schmelzende Prismen. Sublimirt unter theilweiser Zersetzung in Phosphenylchlorid und Chlor ⁷⁴). Zerfällt mit Wasser zunächst in Phosphenyloxychlorid, dann in Phosphenylsäure und Salzsäure. Im Rohr auf 180° erhitzt, zerfällt es in Phosphortrichlorid und Monochlorbenzol. Bei der Einwirkung auf phosphorige Säure entsteht Phosphenylchlorid, Phosphenyloxychlorid und Phosphoroxychlorid ⁷⁵). Eisessig erzeugt unter heftiger Reaction Acetylchlorid, Phosphenyloxychlorid und Salzsäure. Beim Ueberleiten von Schwefeldioxyd entsteht Thionylchlorid $SOCl_2$ und Phosphenyloxychlorid, verhält sich daher dem Phosphorpentachlorid ähnlich.

Phosphenylchlorobromid $C_6H_5 \cdot PCl_2 \cdot Br_2$ ⁷⁰). Entsteht beim Hinzufügen von 1 Mol. Brom zu 1 Mol. Phosphenylchlorid. — Gelbrothe, bei 208° schmelzende Masse. Sublimirt über 130° unzersetzt in fächerförmig gruppirten Krystallen. Zersetzt sich beim Erhitzen im Rohr auf 150° .

Phosphenylchlorotetrabromid $C_6H_5 \cdot PCl_2 \cdot Br_4$ ⁷⁰). Aus dem Phosphenylchlorobromid und Brom. — Schön rothe Masse. — Zerfällt mit Wasser in Phosphenylsäure, Brom, Chlor- und Bromwasserstoffsäure.

Phosphenyloxychlorid $C_6H_5 \cdot PCl_2 \cdot O$ ⁷⁰). Entsteht aus dem Phosphenylchlorid durch Aufnahme von Sauerstoff oder durch Zersetzung von Phosphenyltetrachlorid mit Oxalsäure (s. Phosphenyltetrachlorid). — Farblose, bei 260° (uncorr.) unter schwacher Zersetzung siedende, dickliche Flüssigkeit, vom spec. Gew. 1,375 bei 20° . Mit Wasser zerfällt es langsam zu Phosphenylsäure.

Phosphenylbromid $C_6H_5 \cdot PBr_2$ ⁷⁶). Bildet sich, wenn Bromwasserstoffgas, das vorher sorgfältig mit Phosphorsäureanhydrid getrocknet wurde, in siedendes Phosphenylchlorid eingeleitet wird. Der Bromwasserstoff wird fast vollständig absorbiert, während Ströme von Salzsäure entweichen und sich Phosphor ausscheidet. Zur Reinigung wird das Product mit Bromwasserstoff gesättigt und im Kohlensäurestrom rectificirt. Die letzten Antheile des gelösten Phosphors werden durch Erhitzen im Rohr auf 250° bis 300° in Form von rothem Phosphor abgeschieden. — Eine weniger geeignete Darstellungsmethode beruht auf der Umsetzung von Phosphorbromür mit Quecksilberdiphenyl. — Farblose, bei 255° bis 257° siedende Flüssigkeit. Zerfällt mit Wasser in phosphenylier Säure, Bromwasserstoff und wenig Phenylphosphin.

Phosphenyltetrabromid $C_6H_5 \cdot PBr_2 \cdot Br_2$ ⁷⁶). Aus Phosphenylbromid mit Brom. Sublimirt in gelbrothen Nadeln vom Schmelzpunkt 207° . Raucht stark an der Luft.

Phosphenylhexabromid $C_6H_5 \cdot PBr_6$ ⁷⁶). Aus Phosphenyltetrabromid und

Brom. Sublimirt bei 110° in dunkelrothen Nadeln. Zerfällt mit Wasser in Brom, Bromwasserstoff und Phosphensäure.

Phosphenyliodid $C_6H_5PJ_3$. Die Jodwasserstoffverbindung entsteht beim Einleiten von Jodwasserstoff zu Phosphorylchlorid als feste Masse, welche unter reichlicher Entwicklung von Jodwasserstoff über 340° destillirt und mit Wasser oder besser Alkohol in Phenylphosphin, Phosphensäure und Jodäthyl zerfällt⁶⁶⁾.

Phosphenyliodochlorid $C_6H_5PSCl_2$ ⁷⁷⁾. Bildet sich, indem man Schwefel in Phosphorylchlorid auflöst und durch Erwärmen die Reaction einleitet. Unter stürmischem Aufkochen, oft unter Feuererscheinung findet die Vereinigung statt. Ferner aus Chlorschwefel und Phosphorylchlorid⁷²⁾ und bei der Einwirkung von Chlor auf das Phenylthiocarbophosphinsäureanhydrid. — Farblose, aromatisch riechende Flüssigkeit. Siedet bei 270° unter theilweiser Zersetzung. Spec. Gew. 1,376 bei 13° . Mit Wasser wird es erst bei längerem Kochen zersetzt⁷⁹⁾.

Phosphenyliäther $C_6H_5(OC_2H_5)_2$ ⁸¹⁾. Entsteht aus Phosphorylchlorid und Natriumalkoholat. Um die Reaction zu mässigen, trägt man am besten das Chlorid nach und nach in eine gut gekühlte Mischung von Alkoholat und Aether ein. — Farblose, bei 235° siedende, furchtbar riechende Flüssigkeit vom spec. Gew. 1,032 bei 16° . Unlöslich in Wasser.

Saurer Phosphenyliäther $C_6H_5P(OH)OC_2H_5$ ⁸¹⁾. Wird gebildet, wenn der neutrale Phosphenyliäther längere Zeit mit Wasser in Berührung bleibt. Unbeständige, schuppenförmige Krystalle von angenehmem aromatischem Geruch.

Phosphenyilige Säure $C_6H_5PH_2O_3$ ⁷⁵⁾⁸⁰⁾. Man lässt Phosphorylchlorid langsam in Wasser eintropfen, kocht die Mischung auf und dampft im Kohlensäurestrom ein. — Krystallisirt in Blättchen. Schmelzp. 70° . Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol und heissem Wasser. Bei 170° beginnt die Zersetzung in Phenylphosphin und Phenylphosphinsäure. Die phosphenyilige Säure reducirt wie die phosphorige Säure Silber- und Quecksilbersalzlösungen und beim Kochen schweflige Säure zu Schwefel, indem sie zu Phosphensäure oxydirt wird. Chlor und Phosphorpentachlorid wirken lebhaft ein, das letztere nach folgender Gleichung: $C_6H_5PO_2H_2 + 2PCl_5 = C_6H_5PCl_2O + POCl_3 + 2HCl + PCl_5$; gestützt auf diese Reaction ist für die phosphenyilige Säure folgende Constitution anzunehmen: $OP(C_6H_5)H(OH)$. Sie ist eine einbasische Säure.

Kaliumsalz $C_6H_5PO_3HK + 2H_2O$ ⁷⁵⁾. Zerfliessliche Nadeln. — Ammonsalz $C_6H_5PO_3HNH_4$ ⁷⁵⁾. Rhombische, zerfliessliche Tafeln. — Calciumsalz $(C_6H_5PO_3H)_2Ca$ ⁷⁵⁾. Weisse blättrige Masse. — Bariumsalz $(C_6H_5PO_3H)_2Ba + 4H_2O$ ⁷⁵⁾. Rhombische Krystalle. — Bleisalz $(C_6H_5PO_3H)_2Pb$. Krystallisirt in Nadeln. — Eisensalz. Weisser amorpher Niederschlag, unlöslich in kalter concentrirter Salzsäure.

Phosphenyilige Säure $C_6H_5PO(OH)_2$ ⁷⁰⁾⁸¹⁾. Ist das Endproduct der Einwirkung von Wasser auf die Derivate des Phosphorylchlorids. Am besten trägt man Phosphoryltetrachlorid in kleinen Portionen in Wasser ein⁸²⁾, erwärmt und dampft zur Krystallisation ein. — Farblose oder weisse schiefrrhombische Blättchen. Schmelzpunkt 158° . Spec. Gew. 1,475 (Schröder⁸³⁾). 100 Thle. Wasser von 15° lösen 23,5 Thle. der Säure. Löslich in Alkohol und Aether. Beim langsamen Erhitzen über 200° zersetzt sie sich analog wie die dreibasische Phosphorsäure unter Wasserabspaltung in Di- und Triphosphenyilige Säure (s. dort).

Beim Glühen mit Natronkalk entstehen Phosphate und Benzol⁸⁴⁾. Wird sie schnell auf 250° erhitzt, so zerfällt sie in Benzol und Metaphosphorsäure. Mit Bromwasser auf 100° erhitzt, zerfällt sie in p-Dibrombenzol und Phosphorsäure⁸⁵⁾. Die Phosphenyilige Säure ist eine starke zweibasische Säure und bildet zwei Reihen von Salzen:

Saures Natriumsalz $Na(C_6H_5PO_3H) + xH_2O$ ⁸¹⁾. — Neutrales Natriumsalz $Na_2.C_6H_5PO_3 + 12H_2O$ ⁸¹⁾. Farblose Krystallnadeln.

Kaliumsalz. Krystallisiren schwierig⁸¹⁾.

Saures Calciumsalz $(C_6H_5PO_3H)Ca$ ⁸¹⁾. In Blättchen aus verdünnter Essigsäure. — Neutrales Calciumsalz $C_6H_5PO_3Ca + 2H_2O$ ⁸¹⁾. Blättchen.

Neutrales Eisensalz. Mit $2\frac{1}{2}$ Mol. Wasser als schwefelgelbe Fällung erhalten. Unlöslich in Alkohol und Wasser.

Silbersalz $C_6H_5PO(OAg)_2$ ⁷⁰⁾. Sehr voluminöser Niederschlag beim Vermischen der Phosphenyilige Säure mit Silbernitrat und wenig Ammoniak.

Phosphenyilige Säuremethyliäther $C_6H_5PO(OCH_3)_2$ ⁸⁶⁾. Aus dem Silbersalz mit Jodmethyl und Extraction mit Aether. Dicke, bei 247° siedende Flüssigkeit.

Aethylphosphenyilige Säure $C_6H_5PO(OH)OC_2H_5$ ⁸⁷⁾. Wird gebildet beim Eintragen von Phosphoryltetrachlorid in absoluten Alkohol und Verdunstenlassen der Flüssigkeit. — Obstartig riechendes, dickes, nicht destillirbares Oel. Wird schon durch Wasser in Phosphensäure und Alkohol gespalten.

Silbersalz $C_6H_5PO(OAg)OC_2H_5$ ⁸⁷⁾. Weisser, an der Luft rasch gelb werdender Niederschlag.

Phosphphenylsäureäthyläther $C_6H_5PO(OC_2H_5)_2$ ⁸⁶⁾. Aus dem Silbersalze und Aethyljodid, und Ausziehen mit Aether. — Senförlartig riechende Flüssigkeit. Siedepunkt 267^0 . Unlöslich in Wasser.

Phenylphosphphenylsäure $C_6H_5PO(OC_6H_5)OH$ ⁷⁴⁾ ⁸⁸⁾. Wird aus dem bei der Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf Phenol entstehenden Chlorid $C_6H_5POCl(OC_2H_5)$ durch Zersetzen mit Wasser erhalten. Lange, haarfeine, bei 57^0 schmelzende Nadeln. Wenig löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Benzol und Alkalien.

Ammonsalz $C_6H_5PO(OH)(ONH_4)OC_6H_5$ ⁷⁴⁾. Seideglänzende Nadeln. — Silbersalz $C_6H_5PO(OAg)OC_6H_5$ ⁷⁴⁾. Gelatinöse, in heissem Wasser lösliche Fällung.

Phosphphenylsäurephenylester $C_6H_5PO_2(C_6H_5)_2$ ⁷⁴⁾. Wird dargestellt durch Einwirkung von Phosphentetrachlorid auf Phenol. Entsteht auch neben dem Chlorid $C_6H_5POCl(OC_6H_5)$ bei der Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf Phenol. — Weiss, bei $63,5^0$ schmelzende Nadeln. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol. Mit heisser alkoholischer Natronlauge wird der Aether gespalten in Phenol und Phosphphenylsäure.

Nitrophosphphenylsäure $C_6H_4(NO_2)PO(OH)_2$ ⁸⁶⁾. Wird dargestellt durch Erhitzen von 1 Thl. Phosphphenylsäure mit 7 Thln. rauchender Salpetersäure im Rohr auf 100^0 . Man dampft ein, löst den Rückstand in viel Wasser und schüttelt mit gefälltem Bariumcarbonat, wodurch die unveränderte Phosphphenylsäure ausgefällt wird, die Nitrosäure aber in Lösung bleibt. — Krystallisiert aus Aether in weissen, concentrisch gruppirten Nadeln. Schmelzpunkt 132^0 . Zerfliesst an feuchter Luft. 100 Thle. Wasser von 22^0 lösen 98 Thle. Säure. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Beim Erhitzen über 200^0 tritt Explosion ein. Beim Erhitzen mit Natronkalk liefert sie Phosphorsäure und Nitrobenzol, bezw. Anilin ⁸⁴⁾. Die Alkalisalze der Nitrophosphphenylsäure sind nicht krystallisierbar.

Neutrales Bariumsalz $C_6H_4NO_2POO_2Ba + 2H_2O$ ⁸⁶⁾. Schwer löslich in Wasser. — Saures Bariumsalz $(C_6H_4NO_2PO_3H)_2Ba + 2H_2O$ ⁸⁶⁾. Weisse Blättchen, viel leichter löslich als das neutrale Salz. — Calciumsalz $C_6H_4NO_2POO_2Ca + \frac{1}{2}H_2O$ ⁸⁶⁾. Amorph. — Silbersalz $C_6H_4NO_2POO_2Ag_2$ ⁸⁶⁾. — Bleisalz $C_6H_4NO_2POO_2Pb$ ⁸⁶⁾. Weisse Fällung.

Das Natriumsalz giebt mit vielen Metallsalzen, wie Bleizucker, Kobaltnitrat, Kupfersulfat etc., zum Theil gefärbte, flockige Niederschläge ⁸⁹⁾.

Amidophosphphenylsäure $C_6H_4(NH_2)PO(OH)_2$ ⁸⁶⁾. Entsteht durch Reduction der Nitrophosphphenylsäure mit Zinn und Salzsäure, wobei sich vorübergehend gelbes nitrophosphphenylsaurer Zinn ausscheidet. Die rothe zähe Masse wird durch Waschen mit Alkohol und Umkrystallisiren aus heissem Wasser gereinigt. — Haarfeine, in heissem Wasser lösliche Krystallnadeln. Schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Aether. Zersetzt sich bei 280^0 , ohne zu schmelzen. Zerfällt beim Glühen mit Natronkalk in Anilin und Phosphorsäure. Chlorkalk erzeugt in der salzsauren Lösung eine bleibende rothe Färbung.

Natriumsalz $C_6H_4(NH_2)PO_3Na_2 + 3H_2O$ ⁸⁹⁾. Durch Reduction einer verdünnten Lösung von Nitrophosphphenylsäure mit Natriumamalgam unter Zusatz von Alkohol. Weisse Prismen. — Silbersalz $C_6H_4(NH_2)PO_3Ag_2$. Gelblichweisser, amorpher Niederschlag. — Kupfersalz $C_6H_4(NH_2)PO_3Cu$. Blaugrünes Pulver. — Bleisalz $C_6H_4(NH_2)PO_3Pb$. Weisses amorphes Pulver.

Salpetersaure Diazophosphphenylsäure $NO_2.N_2.C_6H_4PO(OH)_2$ ⁹⁰⁾. Entsteht beim anhaltenden Einleiten von salpetriger Säure in eine Lösung von Amidophosphphenylsäure in heisser Salpetersäure. — Krystallprismen. Schmelzpunkt 188^0 , explodirt schon wenige Grade höher. Leicht löslich in Alkohol, schwer löslich in Aether. 100 Thle. Wasser lösen bei 18^0 57,82 Thle. Säure. Ist sehr beständig gegen siedendes Wasser. Sie ist eine starke zweibasische Säure.

Kaliumsalz $C_6H_4N_3O_3PO_3K_2 + H_2O$ ⁹⁰⁾. Gelbe Nadeln. — Bariumsalz $C_6H_4N_3O_3PO_3Ba + 3H_2O$ ⁹⁰⁾. Rothe, explosive Nadeln. — Silbersalz $C_6H_4N_3O_3PO_3Ag_2$ ⁹⁰⁾. Rothes amorphes Pulver. — Bleisalz $C_6H_4N_3O_3PO_3Pb$. Gelbes Pulver ⁸⁹⁾.

Di- oder Pyrophosphphenylsäure $(C_6H_5)_2P_2O_5H_2$ ⁸⁶⁾. Durch Erhitzen der Phosphphenylsäure auf 200^0 . — Farblose, glasige Masse. Geht unter Aufnahme von Wasser wieder in Phosphphenylsäure über.

Triphosphphenylsäure $(C_6H_5)_3P_3O_7H_2$ ⁸⁶⁾. Entsteht aus der Phosphphenylsäure bei 210^0 , und verhält sich analog der Pyrophosphphenylsäure.

Thiophosphphenylsäure $C_6H_5PS(OH)_2$ ⁷⁷⁾. Bildet sich bei der Einwirkung von Kalilösung auf Phosphphenylsulfochlorid. Die freie Säure zerfällt sofort in Phosphphenylsäure und phosphphenylige Säure.

Thiophosphenylsäureäthylester $C_6H_5PS(OC_2H_5)_2$ ⁷⁷⁾. Bildet sich beim Auflösen des Phosphenylsulfochlorids in Alkohol. — Farbloses, schwach aromatisch riechendes Oel.

Thiophosphenylsäurephenylester $C_6H_5PS(OC_6H_5)_2$ ⁷⁷⁾. Aus Phosphenylsulfochlorid und Phenol. Dicke Flüssigkeit.

Methylphosphenylchlorid $C_6H_5P(CH_3)Cl$ ⁷⁹⁾. Aus Phosphenylchlorid und Dimethylphosphin. — Gelbe krystallinische Masse vom Schmelzpunkt 160°. Zersetzt sich langsam mit Wasser. Von Chlor wird es unter Feuererscheinung angegriffen.

Diäthylphosphenylchlorid $C_6H_5P(C_2H_5)_2Cl_2$ ⁷⁹⁾. Entsteht bei der Einwirkung von ganz verdünntem Chlorgas auf Diäthylphenylphosphin. Concentriertes Chlor wirkt unter Feuererscheinung darauf ein. — Dicke Flüssigkeit. Spec. Gew. 1,216 bei 13°. Schwer löslich in Alkohol und Aether. Zerfällt mit Wasser in Salzsäure und das Oxyd $C_6H_5P(C_2H_5)_2O$.

Diphenylphosphorchlorür $(C_6H_5)_2PCl$ ⁹⁹⁾ ¹⁰⁰⁾. Wurde von Michaelis erhalten durch einstündiges Erhitzen von 35 g Quecksilberdiphenyl mit 30 g Phosphenylchlorid am Rückflusskühler. Phosphenylchlorid spaltet sich, im Rohr auf 280° erhitzt, in Diphenylphosphorchlorür und Phosphorchlorür ⁶⁹⁾. — Bei 320° siedende farblose Flüssigkeit vom spec. Gew. 1,2293 bei 15°. Leicht löslich in Benzol. Durch Wasser und Alkohol wird es zersetzt. Zerfällt mit Wasser in Diphenylphosphin und Diphenylphosphinsäure ¹⁰¹⁾. Oxydirt sich an der Luft zu Diphenylphosphinsäure. Mit Zinkmethyl in Benzollösung zusammengebracht, liefert es Diphenylmethylphosphin.

Diphenylphosphortrichlorid $(C_6H_5)_3PCl_3$ ⁹⁹⁾. Durch Einwirkung von Chlor auf Diphenylphosphorchlorür. Schmilzt bei 190°. Wird von heissem Wasser in Diphenylphosphinsäure übergeführt.

Diphenylphosphinsäure $(C_6H_5)_2PO_3H$. Entsteht bei der Oxydation von Diphenylphosphin ¹⁰²⁾, oder von Diphenylphosphorchlorür mit verdünnter Salpetersäure ¹⁰⁴⁾, ferner bei der Zersetzung des Diphenylphosphortrichlorids mit Wasser ⁹⁹⁾. Es entsteht neben Phosphenylsäure, Phosphenylwasserstoff und anderen Producten bei der Einwirkung von Wasser oder phosphenylier Säure auf Phosphenylchlorid ¹⁰²⁾. Am besten erhitzt man Phosphenylchlorid auf 100°, und lässt allmählich Wasser zutropfen, und vollendet die Reaction durch Erhitzen der Masse bis gegen 260°. Dem harten gelben Reactionsproduct entzieht man zunächst mit Wasser die Phosphenylsäure und dann durch Alkohol die Diphenylphosphinsäure ¹⁰²⁾. Krystallisiert aus Salpetersäure in triklinen (?) Nadeln. Schmilzt bei 190°. Spec. Gew. 1,339 ¹⁰⁰⁾. Unlöslich in Wasser, dagegen leicht löslich in heissem Alkohol und heisser concentrirter Salpetersäure. Verliert bei 230° $\frac{1}{2}$ Mol. Wasser und geht in das Anhydrid $(C_6H_5)_4P_2O_3$ ¹⁰²⁾ über. Beim Glühen mit Natronkalk zerfällt die Säure in Benzol und Phosphorsäure.

Calciumsalz $[(C_6H_5)_2PO_3]Ca + 3H_2O$ ¹⁰²⁾. Triklone Krystalle, die sich in kaltem Wasser erheblich leichter lösen als in heissem Wasser. — Silbersalz $(C_6H_5)_2PO_3Ag$ ¹⁰²⁾. Krystallisiert aus Wasser in seidenglänzenden Nadeln.

Diphenylphosphinsäureäthylester $(C_6H_5)_2PO_2.C_2H_5$ ¹⁰²⁾. Nadeln. Schmelzpunkt 165°.

Tolylverbindungen.

p-Tolylphosphin $CH_3.C_6H_4.PH_2$ erhielten Michaelis und Paneck ⁵¹⁾ durch Zersetzen von 100 g p-Tolylphosphorchlorür mit Wasser und Destillation der entstehenden tolylphosphinigen Säure im Kohlensäurestrom. Farblose, furchtbar riechende Flüssigkeit. Siedepunkt 178° (uncorrigirt). Erstarrt bei - 7° und schmilzt dann bei + 4°. Oxydirt sich unter Selbsterhitzung an der Luft zur tolylphosphorigen Säure. Beim Durchleiten von Toluol und Phosphortrichloriddampf durch eine glühende Röhre entsteht wenig Phosphin (Michaelis und Lange ¹¹²⁾).

p-Tolylphosphoniumjodid $C_7H_7PH_3J$. Aus der vorigen Verbindung und Jodwasserstoff. Gelbes Pulver oder aus concentrirter Jodwasserstoffsäure krystallisiert glänzende weisse Nadeln. Sublimirt in Würfeln.

p-Tolyltrimethylphosphoniumchlorid liefert nach Michaelis und Czimatis ⁴⁶⁾ bei vorsichtiger Oxydation mit Kaliumpermanganat salzsaures

Trimethylphosphorbenzbetaïn $C_6H_4 \begin{smallmatrix} P(CH_3)_3 \\ \diagup \quad \diagdown \\ COOH \end{smallmatrix}$. Farblose Prismen, leicht löslich in Wasser. Das freie

Trimethylphosphorbenzbetaïn $C_6H_4 \begin{smallmatrix} P(CH_3)_3 \\ \diagup \quad \diagdown \\ CO \end{smallmatrix}$ bildet

in Wasser lösliche Rhomboëder. Verbindet sich mit Säuren, nicht mit Basen zu Salzen.

Das Chlorhydrat liefert beim Erhitzen mit Kalilauge Trimethylphosphinoxid $P(CH_3)_3O$ und Benzoesäure.

Dimethyltolylphosphinoxid $C_6H_4(CH_3)_2P(CH_3)_2O$ entsteht bei der Oxydation des Additionsproductes aus Aethylenbromid und Dimethyltolylphosphin. Czimatis⁴⁷⁾ stellte aus Zinkalkylen und den Homologen des Phosphenylchlorids tertiäre Phosphine dar, wobei zuweilen das Auftreten von Phosphinoxid beobachtet wurde.

p-Dimethyltolylphosphin $C_6H_4(CH_3)_2P(CH_3)_2$. Farblose Flüssigkeit. Siedepunkt 210° . Erstarrt bei -10° und zeigt basische Eigenschaften. Mit Quecksilberoxyd geht es in das Phosphinoxid über. Letzteres verbindet sich mit Quecksilberchlorid zu einer in Nadeln krystallisierenden Verbindung.

p-Trimethyltolylphosphoniumjodid $C_6H_4(CH_3)_3P(CH_3)_3J$. Aus dem vorigen Phosphin und Jodmethyl. Farblose, bei 255° schmelzende Nadeln.

p-Trimethyltolylphosphoniumhydrat. Aus dem Jodid und Silberoxyd und Wasser. Zerfliessliche Base. Mit Jod liefert das Jodid ein Perjodid.

p-Diäthyltolylphosphin $C_6H_4(CH_3)P(C_2H_5)_2$. Siedepunkt 240° .

p-Monomethylidiäthyltolylphosphoniumjodid. Schmelzpunkt 137° .

Tolylphosphorchlorüre. Bis jetzt sind zwei dargestellt worden:

o-Tolylphosphorchlorür $CH_3.C_6H_4.PCl_2$ ⁹²⁾. Wird gebildet bei der Einwirkung von Phosphorchlorür auf o-Quecksilberditolyl bei 180° bis 190° . Nach wiederholter Destillation stellt es eine farblose, bei 244° (uncorr.) siedende Flüssigkeit dar.

p-Tolylphosphorchlorür $CH_3.C_6H_4.PCl_2$ ^{93) 94)}. Bildet sich beim Kochen von 15 Thln. Toluol, 20 Thln. Phosphorchlorür und 3 Thln. Aluminiumchlorid. Das homogene Reactionsproduct wird mit Toluol verdünnt und durch Zusatz von wenig Wasser eine Schichtenbildung hervorgerufen. Aus der Toluollösung scheidet sich dann im Kältegemisch das Tolylphosphorchlorür aus. Es bildet sich ferner durch Erhitzen von Phosphorchlorür und p-Quecksilberditolyl im Rohr auf 220° bis 230° . — Lange Nadeln. Schmilzt bei 20° und siedet bei 245° .

Es verhält sich dem Phosphenylchlorid analog. Es löst sich leicht in Aether, Benzol und Chloroform. Mit Wasser und Alkohol zersetzt es sich unter Bildung von p-tolylphosphiniger Säure. Es giebt mit Zink und Jodmethyl bei 110° p-Trimethyltolylphosphoniumjodid⁹⁵⁾.

o-Tolylphosphortetrachlorid $CH_3.C_6H_4.PCl_4$ ⁹³⁾. Aus o-Tolylphosphorchlorür und Chlor. Feste, gelbe Masse. Verhält sich wie das Paraderivat.

p-Tolylphosphortetrachlorid⁹³⁾. Aus p-Tolylphosphorchlorür und Chlor. Seine Bildung erfolgt, wenn man die erforderliche Menge Chlorgas über das gut gekühlte p-Tolylphosphorchlorür leitet. — Krystallisiert aus Benzol in kleinen, hellgelben, zugespitzten Säulen vom Schmelzpunkt 42° . Zerfließt an der Luft unter Bildung von p-Tolylphosphoroxychlorid. Das Oxychlorid bildet sich ferner neben Thionylchlorid beim Ueberleiten von Schwefeldioxyd über das p-Tolylphosphortetrachlorid. Zerfällt im Rohr, auf 200° erhitzt, in das Chlorür und p-Chlorbenzylchlorid.

p-Tolylphosphoroxychlorid $CH_3.C_6H_4.POCl_2$ ⁹³⁾. Aus dem p-Tolylphosphortetrachlorid mit Wasser, oder besser durch Behandlung mit trockner schwefliger Säure. Durch Fractioniren wird es vom gleichzeitig gebildeten Thionylchlorür gereinigt. — Syrupartige, bei 284° bis 285° siedende Flüssigkeit. Zerfällt mit Wasser in Salzsäure und Tolylphosphinsäure.

o-Tolylphosphinige Säure $CH_3.C_6H_4.P(OH)_2$ ^{93) 94)}. Aus o-Tolylphosphorchlorür und Wasser. Syrupartige Flüssigkeit. Die Salze sind weniger charakteristisch als die der Paraverbindung.

Das Blei- und Kupfersalz sind amorph. — Bariumsalz $(C_7H_7PO_2H)_2Ba.H_2O$. Nadeln. — Calciumsalz $(C_7H_7PO_2H)_2Ca.H_2O$. Schön glänzende, in Wasser leicht lösliche Blättchen.

p-Tolylphosphinige Säure $CH_3.C_6H_4.P(OH)_2$ ^{93) 94)}. Wird dargestellt durch Zersetzung des p-Tolylphosphorchlorürs mit Wasser. Krystallisiert aus Alkohol in perlmutterglänzenden Blättern. Schmelzpunkt 104° bis 105° . Wenig löslich in Wasser. Zerfällt beim Erhitzen in Tolylphosphin und p-Tolylphosphinsäure. Durch Kochen mit Salpetersäure wird sie zum Theil nitriert, zum Theil zu p-Tolylphosphinsäure oxydiert. Sie ist eine einbasische Säure und bildet folgende Salze:

Kaliumsalz $C_7H_7PO_2HK$ ⁹⁴⁾. Perlmutterglänzende, zerfliessliche Nadeln. — Ammoniumsalz $C_7H_7PO_2HNH_4$ ⁹⁴⁾. Weisse Blättchen. — Bariumsalz

$(C_7H_7PO_2H)_2Ba + H_2O$ ⁹⁴⁾. Weisse Blättchen. — Bleisalz $(C_7H_7PO_2H)_2Pb$ ⁹⁴⁾. Krystallinische Fällung. — Kupfersalz $(C_7H_7PO_2H)_2Cu$ ⁹⁴⁾. Glänzende bläuliche Blättchen.

p-Tolylphosphinigsäure-Aethyläther $CH_3C_6H_4P(OC_2H_5)_2$ ⁹⁴⁾. Beim Versetzen von p-Tolylphosphorchlorür mit einer Mischung von Aether und Natriumäthylat und Erwärmen auf dem Wasserbade. Syrupartige, bei 280° siedende Flüssigkeit von unangenehmem Geruch.

o-Tolylphosphinsäure $CH_3C_6H_4PO(OH)_2$ ⁹²⁾. Bei der Einwirkung von Wasser auf das o-Tolylphosphortetrachlorid. Kleine, bei 141° schmelzende Krystallkörner. Löst sich leicht in Wasser, Alkohol und Aether.

Silbersalz $CH_3C_6H_4PO(OAg)_2$. Weisser flockiger Niederschlag.

p-Tolylphosphinsäure $CH_3C_6H_4PO(OH)_2$ ⁹²⁾. Bildet sich bei der Zersetzung des p-Tolylphosphortetrachlorids mit Wasser. Es entsteht vorübergehend das p-Tolylphosphoroxylchlorid, welches beim Kochen in die Säure übergeht. Sie entsteht ferner beim Zersetzen des p-Tolylphosphorchlorobromids mit Wasser und neben p-Tolylphosphin aus der p-tolylphosphinigen Säure. — Verfilzte, bei 189° schmelzende Nadeln. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Durch Bromwasser wird sie glatt in Phosphorsäure und p-Bromtoluol zersetzt. Zerfällt beim Glühen mit Natronkalk in Toluol und Phosphorsäure. Durch Oxydation mit alkalischer Chamäleonlösung entsteht Benzophosphinsäure.

Die p-Tolylphosphinsäure ist eine starke zweibasische Säure, die merkwürdigerweise drei Reihen von Salzen bildet: übersaure, saure und neutrale.

Uebersaures Kaliumsalz $CH_3C_6H_4PO(OH)OK + CH_3C_6H_4PO(OH)_2$ ⁹²⁾. Entsteht als weisse Fällung, wenn die Säure mit der wässerigen Lösung eines Kaliumsalzes gefällt wird. Krystallisiert aus heissem Wasser in farblosen Nadeln. Unlöslich in Alkohol. — Saures Bariumsalz $[C_7H_7PO(OH)O]_2Ba$ ⁹²⁾. Weisser krystallinischer Niederschlag. — Saures Silbersalz $C_7H_7PO_3HAg$ ⁹²⁾. Weisser krystallinischer Niederschlag. Löslich in kochendem Wasser. — Neutrales Silbersalz $C_7H_7PO(OAg)_2$ ⁹²⁾. Weisser käsiger Niederschlag beim Füllen des Ammonsalzes der Säure mit Silberlösung. Schwer löslich in Wasser.

Trichlortolylphosphinsäure $CH_3C_6H_2Cl_3PO(OH)_2$ ⁹⁶⁾. Wird gebildet beim Einleiten von Chlor in eine wässrige Lösung von tolylphosphiniger Säure. Bei 190,5° schmelzende Blättchen. Löst sich schwer in heissem Wasser und ist nicht unzersetzt sublimierbar.

Silbersalz $C_7H_4Cl_3PO_3Ag_2$ ⁹⁶⁾. Amorpher Niederschlag.

Benzophosphinsäure $C_6H_4PO(OH)_2COOH$ ^{92) 97)}. Entsteht durch Oxydation

der p-Tolylphosphinsäure mit einer schwach alkalischen Lösung von Kaliumpermanganat. Eine Auflösung von 10 g der p-Tolylphosphinsäure in 1 l Wasser wird mit Aetzkali bis zur schwach alkalischen Reaction versetzt, dann auf 50° erwärmt und allmählig eine Lösung von 18,4 g Kaliumpermanganat zugegeben. Nach einigen Tagen wird mit Essigsäure übersättigt, eingedampft, und das dem Rückstände beigemengte Kaliumacetat mit Alkohol ausgewaschen. Aus dem zurückbleibenden Kalisalz wird nun die Benzophosphinsäure durch concentrirte Salzsäure abgeschieden, welche sich beim Abdunsten der Lösung bei 50° in glänzenden Tafeln oder atlasglänzenden Nadeln ausscheidet. — Schmilzt über 300°, löst sich leicht in Wasser, schwerer in Alkohol und Aether. Sie wird von wässrigem Brom nicht angegriffen.

Kaliumsalz $K.C_7H_5PO_6 + H_2O$ ⁹⁷⁾. In Wasser leicht lösliche, in Alkohol aber schwer lösliche Nadeln. — Molekülverbindung des Kaliumsalzes $K.C_7H_5PO_6 + C_7H_7PO_6$ ⁹⁷⁾. — Scheidet sich in gut ausgebildeten Krystallen aus der salzsäuren Lösung ab. Löst sich sehr schwer in Wasser. — Silbersalz $C_6H_4PO(OAg)_2COOAg$. Weiss, in Wasser schwer lösliche Fällung.

Benzophosphinsäuremethylester $(CO_2CH_3).C_6H_4.PO(OCH_3)_2$ ⁹⁷⁾. Entsteht bei der Einwirkung von Jodmethyl auf das Silbersalz. Syrupartige, unter partieller Zersetzung siedende Flüssigkeit.

Benzophosphinsäurechlorid $C_6H_4(COCl)POCl_2$ ⁹⁷⁾. Wird dargestellt durch Erhitzen von 1 Thl. Benzophosphinsäure mit 3 Thln. Phosphorpentachlorid. — Bei 83° schmelzende und 315° siedende Krystallmasse. Zerfällt mit heissem Wasser in Salzsäure und Benzophosphinsäure. Mit Ammoniak entsteht ein Amid, mit Alkohol ein Gemisch von Aether. Phosphorpentachlorid erzeugt bei 200° neben Phosphortrichlorid und -oxylchlorid p-Chlorbenzoylchlorid.

Benzylphosphine.

Benzylphosphin $PH_2.C_6H_5$. Aus 2 Mol. Benzylchlorid, 2 Mol. Jodphosphonium und 1 Mol. Zinkoxyd durch sechstündiges Erhitzen auf 100°. Gleich-

zeitig entsteht Dibenzylphosphin. Siedepunkt 180° . Oxydirt sich rasch an der Luft. Biecht stark, löst sich leicht in Alkohol und Aether, sinkt in Wasser unter. Jodwasserstoffsäures Salz $\text{PH}_2 \cdot \text{C}_7\text{H}_7 \cdot \text{HJ}$. Tafeln; zerfällt durch Wasser in Säure und Phosphin (Hofmann¹¹⁸).

Triäthylbenzylphosphoniumchlorid $\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{C}_7\text{H}_7\text{Cl}$. Aus Benzalchlorid, Triäthylphosphin und Alkohol bei 120° bis 130° . Auch das Jodür und Platindoppelchlorid sind dargestellt (Hofmann¹¹⁴).

Dibenzylphosphin $\text{PH}(\text{C}_7\text{H}_7)_2$. Neben Benzylphosphin (s. oben). Bei 205° schmelzende Nadeln. Besitzt keine basischen Eigenschaften, absorbiert keinen Sauerstoff und löst sich schwer in kaltem Alkohol, nicht in Wasser und Aether.

Tribenzylphosphinoxid $\text{PO}(\text{C}_7\text{H}_7)_3$. Aus Jodphosphonium und Benzalchlorid und nachherigem Kochen mit Alkohol. Glänzende Nadeln vom Schmelzpunkt 213° . Verbindet sich mit Metallchloriden (Hg, Fe, Co, Pd, Pt) (Fleissner¹¹⁶).

Aus Benzylchlorid, Phosphenylchlorid und Zink erhielten Michaelis und Gleichmann⁴⁸) Phosphine, deren Constitution noch nicht festgestellt ist. Dieselben werden vorläufig als Isophosphine bezeichnet.

Isobenzylphenylphosphin $\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{P}$. Weisse Nadeln. Schmelzpunkt 169° bis 171° . Sehr indifferent gegen Reagentien. Zeigt viele Aehnlichkeit mit A. W. Hofmann's¹¹⁴) Dibenzylphosphin $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{P}$.

Isobenzyltolylphosphin. Analog. Vielleicht sind diese Körper Condensationsproducte von Phosphinen.

Xyl- und Cymylverbindungen.

Xylphosphorchlorür $\text{C}_8\text{H}_8\text{P}\text{Cl}_2$ ⁹²)⁹⁴). Entsteht beim Erhitzen von 150 g Xylol mit 200 g Phosphorchlorür und 30 g Chloraluminium. Es ist in der Fraction von 260° bis 290° enthalten, konnte aber nicht frei von Kohlenwasserstoffen erhalten werden. — Hellgelbe, anscheinend bei 270° siedende Flüssigkeit. Mit Wasser liefert es xylphosphinige Säure. Durch die Einwirkung von Zinkmethyl bildet sich

Xyldimethylphosphin $\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_3)_2\text{P}(\text{CH}_3)_2$. Farblose, bei 230° siedende Flüssigkeit. Analog bildet sich

Xyldiäthylphosphin $\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_3)_2\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, dicke, bei 260° siedende Flüssigkeit. Verbindet sich mit 1 Mol. Schwefelkohlenstoff zu hellrothen Blättchen, bei 115° schmelzend. Vereinigt sich mit Jodalkylen zu weissen krystallinartigen Verbindungen. Die mit Jodmethyl schmilzt bei 90° , die mit Jodäthyl bei 136° . Das Monomethyldiäthylxylphosphoniumplatinchlorid krystallisirt in schönen gelben Blättchen, die bei 202° schmelzen¹⁰⁷).

Xylphosphinige Säure $(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{P}(\text{OH})_2$. Aus Xylphosphorchlorür und Wasser. Krystallisirt aus Alkohol in flachen, bei 97° bis 98° schmelzenden Nadeln.

Xylphosphortetrachlorid $(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_5\text{P}\text{Cl}_2 \cdot \text{Cl}_2$ ⁹²). Xylphosphorchlorür addirt Chlor unter Bildung eines gelben Krystallbreies, bestehend aus unreinem Tetrachlorid.

Xylphosphinsäure $(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_5\text{PO}(\text{OH})_2$ ⁹⁴)⁹²). Durch Zersetzen des rohen Xylphosphortetrachlorids mit Wasser. — Weisse, verfilzte, bei 186° bis 187° schmelzende Nadeln. Sie löst sich leicht in Wasser, Alkohol und Aether.

Cymylphosphorchlorür $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{P}\text{Cl}_2$ und

Cymylphosphinsäure $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{PO}(\text{OH})_2$ bilden sich analog, sind aber noch nicht rein isolirt worden⁹³).

Naphtylverbindungen.

Diäthylnaphtylphosphin $\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{C}_{10}\text{H}_7$. Entsteht nach Kelbe¹⁰⁷) durch Einwirkung des aus Phosphorrichlorid auf Quecksilberdinaphtyl gebildeten Naphtylphosphorchlorürs auf Zinkäthyl in Benzollösung. Gelbe ölige Flüssigkeit von widerlichem Geruch. Es siedet über 360° unter theilweiser Zersetzung. Mit Jodäthyl bildet es Triäthylnaphtylphosphoniumjodid $\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{C}_{10}\text{H}_7\text{J}$. — Farblose Blättchen vom Schmelzpunkt 209° .

Naphtylphosphorchlorür $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{P}\text{Cl}_2$ ¹⁰⁸)¹⁰⁷). Bei mehrstündigem Erhitzen von Quecksilbernaphtyl mit überschüssigem Phosphorchlorür auf 180° bis 200° . Farblose Flüssigkeit. Siedet erst über 360° unter Zersetzung. Zerfällt mit Wasser in Salzsäure und naphtylphosphorige Säure.

Naphtylphosphortetrachlorid $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{P}\text{Cl}_4$ ¹⁰⁷)¹⁰⁸). Aus Chlor und Naphtylphosphorchlorür.

Naphtylphosphorige Säure $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{P}(\text{OH})_2$ ¹⁰⁷). Durch Einwirkung von Wasser auf das Naphtylphosphorchlorür. Es krystallisirt aus Wasser in kleinen

Nadeln vom Schmelzpunkt 125° bis 126° und vom spec. Gew. $1,377^{108}$. Löst sich leicht in Alkohol, schwer in Aether. Reducirt beim Kochen Silberlösung.

Naphtylphosphinsäure $C_{10}H_7PO(OH)_2^{108}$. Entsteht durch Zersetzen des Naphtylphosphortetrachlorids mit Wasser. Es krystallisirt in langen Nadeln und schmilzt bei 190° . Spec. Gew. $1,440^{108}$. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heissem. Zerfällt in starker Hitze in Metaphosphorsäure und Naphtalin.

Silbersalz $C_{10}H_7O_3 \cdot Ag_2$. Amorpher Niederschlag.

Dinaphtylphosphinsäure $(C_{10}H_7)_2PO(OH)^{107}$. Scheidet sich beim Zerlegen des rohen Naphtalinphosphorchlorürs mit Wasser als unlösliches Oel ab. Bei 202° bis 204° schmelzende Nadeln. Sie löst sich nicht in Wasser, dagegen leicht in heissem Alkohol.

Hmn. u. J. S.

Phosphorrhodanür, Phosphorsulfocyanür $P(CNS)_2$ wurde von Miquel⁷⁾ bei der Einwirkung von Phosphortrichlorid auf Rhodanblei erhalten. Man mengt 5 Thle. Rhodanblei mit dem gleichen Gewichte trocknen Sandes, setzt 1 Thl. Phosphorchlorür hinzu, digerirt einige Zeit auf dem Wasserbad, und destillirt vorsichtig aus einer Verbrennungsröhre. — Flüssigkeit, welche bei -20° noch nicht erstarrt und in kleiner Menge unzersetzt verflüchtigt werden kann. Bei 260° bis 270° fängt es zu siedern an und zersetzt sich bei höherer Temperatur unter Abgabe von Schwefelkohlenstoff und Hinterlassung einer kohligten Substanz. Seine Dämpfe sind selbstentzündlich. Spec. Gew. $1,625$ bei 18° . Löslich in Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff, Benzol, Chloroform. Kaltes Wasser zersetzt es langsam in phosphorige Säure und Rhodanwasserstoff. C. H.

Phosphorsäuren. Von den Oxyden des Phosphors verbinden sich das Trioxyd und Pentoxyd mit Wasser zu Säuren. Ausserdem existiren noch zwei weitere saure Hydroxyde des Phosphors, die unterphosphorige Säure und die Unterphosphorsäure, deren Anhydride nicht bekannt sind.

1. Unterphosphorige Säure H_3PO_2 .

Das Anhydrid der Säure ist nicht bekannt. Salze der Säure entstehen beim Zersetzen des Phosphorbariums, -Strontiums oder -Calciums durch Wasser (Dulong¹⁾), sowie beim Erwärmen von Phosphor mit Kalkmilch, Kalilauge oder Barytwasser. Bei weingeistiger Kalilauge ist weniger Phosphat dem Hypophosphat beigemischt (H. Rose²⁾). Ferner nach Wurtz⁴⁾ beim Kochen von Schwefelbariumlösung mit Phosphor (jene enthält stets Bariumhydroxyd. Ref.), beim Einleiten von Phosphorwasserstoff in Alkalilauge oder Lösungen der Erdalkalihydroxyde (Winkler³⁾), langsamem Zuleiten von Sauerstoff zu flüssigem Phosphorwasserstoff (Wurtz) und Erhitzen von Phosphor mit syrupdicker Phosphorsäure auf 200° (Oppenheim).

Zur Gewinnung der unterphosphorigen Säure stellt man durch Auflösen von Phosphor in kochendem Barytwasser eine das Bariumsalz der Säure enthaltende Lösung dar, und fällt mit der berechneten Menge verdünnter Schwefelsäure das Barium aus. Die Lösung der unterphosphorigen Säure wird in einer Platinschale unterhalb der Siedehitze eingedampft, anfangs bei 105° , dann 110° und schliesslich 130° bis höchstens 138° . Beim Abkühlen unter 0° krystallisirt die unterphosphorige Säure nach J. Thomsen⁶⁾, dagegen ist nach Geuther und Ponnendorf⁷⁾ das so erhaltene Product nicht unterphosphorige Säure, sondern phosphorige Säure, welche beim Erhitzen über 110° aus jener entsteht.

¹⁾ Ann. ch. phys. [5] 11, p. 349; Ber. 1876, S. 961 (Corresp.).

Unterphosphorige Säure: ¹⁾ Dulong, Ann. ch. phys. 2, p. 141. — ²⁾ Rose, Pogg. Ann. 9, S. 225, 361; 12, S. 77, 288. — ³⁾ Winkler, Ebend. 111, S. 443. — ⁴⁾ Wurtz, Ann. Chem. 18, S. 49; 43, S. 318; Compt. rend. 18, p. 702. — ⁵⁾ Oppenheim, Bull. soc. chim. [2] 1, p. 163. — ⁶⁾ Thomsen, Berl. Acad. Ber. 1874, S. 994. — ⁷⁾ Geuther u. Ponnendorf, Jen. Zeitschr. 10, Suppl. 2, S. 45, 49. — ⁸⁾ Rammelsberg, Chem. Soc. J. [2] 17, p. 13. — ⁹⁾ Ponnendorf, Jen. Zeitschr. 10, Suppl. 2, S. 45. — ¹⁰⁾ Pean de St. Gilles, Ann. ch. phys. [3] 55, p. 374. — ¹¹⁾ Geuther, Jen. Zeitschr. f. Med. u. Naturw. 7, S. 380; 10, Suppl. S. 2, 45, 97, 104 ff.; J. pr. Chem. [2] 8, S. 359. — ¹²⁾ Rose, Ann. Phys. 12, S. 86. — ¹³⁾ Wurtz, Ann. ch. phys. [3] 7, p. 193; Ann. Chem. 58, S. 52. — ¹⁴⁾ Rose u. Dulong, Gmel.-Kraut's Handb. 1, Abthl. 2, S. 527. — ¹⁵⁾ Rammelsberg, Berl. Acad. Ber. 1872, S. 419. — ¹⁶⁾ Topsoë, Wien. Acad. Ber. 69 [2], S. 19. — ¹⁷⁾ Wurtz, Ann. Chem. 43, S. 323. — ¹⁸⁾ Rose, Ann. Phys. 9, S. 370; 12, S. 83. — ¹⁹⁾ Rose, Ebend. 12, S. 86. — ²⁰⁾ Gmelin's Handb. 5. Aufl. 3, S. 118. — ²¹⁾ Rose, Ebend. 3, S. 53. — ²²⁾ Rose, Ann. Phys. 12, S. 294. — ²³⁾ Wurtz, Ann. Chem. 43,

Die reine Säure bildet grosse Krystallblätter, schmilzt bei $17,4^{\circ}$ und zeigt leicht Ueberschmelzung. Sie zerfällt beim Erhitzen in nicht selbstentzündliches Phosphorwasserstoffgas und Phosphorsäure, ohne Phosphordampf zu liefern (H. Rose). An der Luft oxydirt sich die unterphosphorige Säure zu phosphoriger Säure (Rammelsberg⁸). Nascirender Wasserstoff führt die Säure in Phosphorwasserstoff über (s. Phosphornachweisung nach der Methode Dusart u. Blondlot). Jodwasserstoff liefert Jodphosphonium (Ponndorf⁹). Concentrirte Schwefelsäure liefert beim Erhitzen Phosphorsäure, Schwefel und schweflige Säure (Wurtz). Schweflige Säure liefert phosphorige Säure und Schwefel (Ponndorf). Chlor, Brom und Salpetersäure oxydiren leicht zu Phosphorsäure, ebenso viele Metall-oxyde (Dulong, Rose). Bleisuperoxyd liefert phosphorigsaures Blei (Wurtz). Die Lösung der unterphosphorigen Säure scheidet aus Gold- und Silberlösungen die Metalle ab, aus Quecksilberchloridlösung Calomel oder Metall. Kupfersulfatlösung giebt Kupferwasserstoff und Kupfer (Wurtz, Rammelsberg). Kaliumpermanganat oxydirt vollständig zu Phosphorsäure (Peane de St. Gilles¹⁰). Phosphorpentachlorid liefert Phosphoroxychlorid, Phosphortrichlorid und Chlorwasserstoff; Phosphoroxychlorid giebt Phosphor, Phosphortrichlorid, Metaphosphorsäure und Salzsäure. Phosphortrichlorid liefert phosphorige Säure, Phosphor und Salzsäure (Geuther¹¹).

Unterphosphorigsäure-Salze. Hypophosphite.

Die Salze der unterphosphorigen Säure, auch Hypophosphite genannt, werden am besten aus dem Bariumsalz durch Umsetzung mit den Sulfaten der betreffenden Metalle hergestellt, das Strontium- und Calciumsalz wird direct aus Phosphor und den Hydroxyden bereitet. Auch aus der freien Säure und den Hydroxyden oder Carbonaten erhält man die Salze (s. auch Berlandt).

Nur eines der drei Wasserstoffatome der unterphosphorigen Säure lässt sich durch Metall vertreten; sie ist also nur eine einbasische Säure. Die Salze sind in Wasser leicht löslich. Geuther betrachtet dieselbe als phosphorige Säure, in welcher eine Hydroxylgruppe durch ein Wasserstoffatom ersetzt ist, somit als $HP(OH)_2$; Michaelis als $H_2PO(OH)$, da sie nur einbasisch ist.

Die Hypophosphite oxydiren sich in Lösung leicht; trocken erhitzt liefern sie Phosphorwasserstoff, Wasserstoff, Pyro- und Metaphosphat nebst wenig amorphem Phosphor (Rammelsberg); mit Alkaliläugen erhitzt entstehen Phosphite, dann Phosphate unter Wasserstoffentwicklung.

Die unterphosphorigsauren Salze sind besonders von H. Rose, Wurtz und Rammelsberg näher untersucht worden. Aus der Existenz eines basischen Bleisalzes von der Formel $(PO_2H)_2Pb \cdot Pb(OH)_2$ schliesst Ponndorf⁹, die unterphosphorige Säure enthalte dreiwerthigen Phosphor und ihre Constitution sei $PH(OH)(OH)$.

Versuche Ponndorf's, einen Aether der unterphosphorigen Säure darzustellen, misslangen.

- S. 322. — ²⁴) Berlandt, Arch. Pharm. [2] 122, S. 237; JB. 1865, S. 135. — ²⁵) Engelhardt, Zeitschr. Chem. 1860, S. 437. — ²⁶) Bachmann, Zeitschr. Phys. Math. 3, S. 24. — ²⁷) Martenson, Russ. Zeitschr. Pharm. 2, S. 514; JB. 1864, S. 191. — ²⁸) Rammelsberg, Berl. Acad. Ber. 1872, S. 427. — ²⁹) Schabus, Bestimmungen der Krystallgestalten. Wien 1855; JB. 1854, S. 325. — ³⁰) Michaelis, JB. 1872, S. 210 Anm. — ³¹) Rose, Ann. Phys. 9, S. 361; 58, S. 302. — ³²) Wurtz, Ann. ch. phys. [3] 16, p. 196. — ³³) Rose, Ann. Phys. 12, S. 294. — ³⁴) Wurtz, Ann. ch. phys. [3] 16, p. 196. — ³⁵) Rose, Grotthus, Sementini, Dulong s. Gmelin-Kraut's Handb. 2, S. 29. — ³⁶) Wurtz, Ann. ch. phys. [3] 7, p. 192; Ann. Chem. 58, S. 51. — ³⁷) Rammelsberg, Berl. Acad. Ber. 5, S. 492. — ³⁸) Rose, Wurtz s. Gmelin-Kraut's Handb. 3, S. 446, 513. — ³⁹) Rose, Ann. Phys. 12, S. 291. — ⁴⁰) Wurtz, Ann. ch. phys. [3] 16, p. 199. — ⁴¹) Rose, Ann. Phys. 12, S. 85. — ⁴²) Wurtz, Ann. ch. phys. [3] 16, p. 195. — ⁴³) Rammelsberg, Berl. Acad. Ber. 1872, S. 436. — ⁴⁴) Rose, Ann. Phys. 12, S. 87. — ⁴⁵) Rose, Dulong s. Gmelin-Kraut's Handb. 2, S. 162. — ⁴⁶) Rammelsberg, Berl. Acad. Ber. 1872, S. 412. — ⁴⁷) Marquart, Arch. Pharm. [2] 95, S. 284. — ⁴⁸) Trommsdorff, Ebend. 99, S. 388. — ⁴⁹) Engelhardt, Zeitschr. Chem. 1860, S. 437. — ⁵⁰) Berlandt, Arch. Pharm. [2] 122, S. 239. — ⁵¹) Boymond, Pharm. J. Trans. [3] 10, p. 408. — ⁵²) Rose, Ann. Phys. 12, S. 91. — ⁵³) Wurtz, Ann. ch. phys. [3] 16, p. 198. — ⁵⁴) Rammelsberg, Berl. Acad. Ber. 5, S. 494. — ⁵⁵) Rose, Dulong s. Gmelin-Kraut's Handb. 2, S. 323. — ⁵⁶) Rammelsberg, Berl. Acad. Ber. 1872, S. 424. — ⁵⁷) Wurtz, Ann. ch. phys. [3] 7, p. 194; Ann. Chem. 58, S. 52. — ⁵⁸) Michaelis, JB. 1872, S. 208. — ⁵⁹) Rose, Ann. Phys. 11, S. 92. — ⁶⁰) Wurtz, Ebend. [3] 16, S. 195; Ann. Chem. 58, S. 53.

Aluminiumsalz. Die Lösung von Aluminiumhydroxyd in wässriger unterphosphoriger Säure hinterlässt beim Eindunsten eine gummiartige Masse (Rose¹⁹).

Ammoniumsalz $\text{PO}_2\text{H}_2\text{NH}_4$. Aus dem Bariumsalz und Ammoniumsulfat. Grosse, hexagonale Krystallblätter (Wurtz¹³), Rose¹⁴). Leicht löslich in absolutem Alkohol (Dulong).

Bariumsalz $(\text{PO}_2)_2\text{H}_4\text{Ba}$. Aus Phosphorbarium und Wasser oder Phosphor und Barytwasser in der Wärme. Mit 1 Mol. Krystallwasser bildet es biegsame perlglänzende Nadeln des monoklinen Systems [Krystallform s. Rammelsberg¹⁸) und Topsoe¹⁹]. Bei 100° wird das Salz wasserfrei. Quadratische Tafeln werden aus der Lösung des wasserfreien Salzes in unterphosphoriger Säure erhalten [Wurtz¹⁷), Rose²⁰]. Bei Luftabschluss erhitzt hinterlässt das wasserfreie Salz unter Phosphor-entwicklung und Sublimation von etwas Phosphor nach Rose Pyrophosphat, nach Rammelsberg ein Gemenge von 6 Mol. Pyrophosphat auf 1 Mol. Metaphosphat. Mit Salpetersäure erhitzt liefert das Salz Metaphosphat (Rammelsberg). Mit Kalilauge gekocht entsteht phosphorigsaures Barium unter Entwicklung von viel Wasserstoff. Das Salz ist in 3,5 Thln. kaltem und 3 Thln. kochendem Wasser löslich, unlöslich in Weingeist (Wurtz, Rose).

Berylliumsalz. Aus verdünnter Säure und Berylliumhydrat. Amorphe weisse Masse (Rose¹⁹).

Bleisalz $(\text{PO}_2)_2\text{H}_4\text{Pb}$. Aus Bleioxyd oder Bleicarbonat und unterphosphoriger Säure [Rose²⁰), Wurtz¹⁷]. Entwickelt beim Glühen in einer Retorte Phosphorwasserstoffgas, während Bleiphosphat zurückbleibt.

Cadmiumsalz. Mittelst Cadmiumcarbonat und unterphosphoriger Säure dargestellt. Kleine Krystalle, welche beim Erhitzen ein Gemenge von Wasserstoff und Phosphorwasserstoff geben, von welchem sich bloss eine Blase von selbst entzündet (Rose²¹).

Cadmium-Calciumsalz. Beim Kochen von Cadmiumoxalat mit unterphosphorigsaurem Kalk und Abdampfen der Lösung im Vacuum entsteht eine Krystallmasse, welche beim Erhitzen leicht entzündliches Phosphorwasserstoffgas entwickelt. Unterschied von reinem Cadmiumsalz (Rose²²).

Calciumsalz $(\text{PO}_2)_2\text{H}_4\text{Ca}$. Durch Digestion von Phosphor mit kochender Kalmilch bis der Phosphorwasserstoffgeruch abnimmt, Einleiten von Kohlensäure unter Erwärmen und Eindunsten zur Krystallisation (Wurtz²³). Berlandt²⁴) wendet 29 Thle. Phosphor, 47 Thle. Calciumhydrat und 24 Thle. Wasser an (s. auch Engelhardt²⁵). Bachmann²⁶) und Martenson²⁷) zersetzen Phosphorkalk durch kochendes Wasser. Der Phosphorkalk wird durch Zusammenschmelzen von Phosphor mit Kalk bei mässiger Wärme (im Trockenschrank) gewonnen. Dünne farblose Krystallblättchen, dem monoklinen System angehörig [Rose, Messungen s. auch Rammelsberg²⁸), Schabus²⁹]. Widrig bitter schmeckend. Luftbeständig. Verlieren bei 300° kein Wasser; in der Glühhitze verweicht Phosphorwasserstoff, Wasserstoff und Wasserdampf. Im Rückstand bleibt Calciumpyro- und -metaphosphat (Rammelsberg, Michaelis³⁰). Die Krystalle entzünden sich beim Benetzen mit rauchender Salpetersäure und verglimmen beim Mengen mit Kaliumchlorat und Quarzpulver (Bachmann). Löslich in 6 Thln. kaltem Wasser, nicht viel reichlicher in heissem; unlöslich in starkem Alkohol (Rose³¹).

Chromsalz $\text{P}_4\text{H}_{10}\text{O}_{10}\text{Cr}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$. Aus schwefelsaurem Chromoxyd und unterphosphorigsaurem Barium durch Eindampfen der filtrirten grünen Lösung. Dunkelgrünes amorphes Pulver. Verliert bei 200° 13,5 Proc. Wasser und ist dann unlöslich in Wasser und verdünnten Säuren (Wurtz³²).

Eisensalze. **Eisenoxydulsalz.** Eisen löst sich in der wässrigen Säure unter Wasserstoffentwicklung. Die Lösung liefert im Vacuum eine hellgrüne Oxidiermasse (Rose³³). Entsteht auch aus Eisenvitriol und unterphosphorigsaurem Barium (Wurtz³⁴).

Eisenoxydsalz. Eisenhydroxyd löst sich in der Kälte ebenfalls, ohne Reduction zu erleiden. Weisses Salz. Entwickelt beim Erhitzen selbstentzündliches Phosphorwasserstoffgas. Beim Kochen der Salzlösung fällt phosphorigsaures Eisenoxyd nieder (Rose).

Eisenoxydul-Calciumsalz. Aus unterphosphorigsaurem Calcium und Eisenoxyduloxalat. Grünliche Krystallrinden, beim Erhitzen leicht entzündliches Phosphorwasserstoffgas entwickelnd (Rose).

Kaliumsalz $\text{PO}_2\text{H}_2\text{K}$. Lässt sich auf verschiedene Weise erhalten. 1) Aus unterphosphorigsaurem Calcium oder Barium durch Zersetzung mit Kaliumcarbonat-Lösung. Aus dem Abdampfückstande wird das unterphosphorigsaure Kalium mit Weingeist ausgezogen und im Vacuum zum Krystallisiren gebracht. — 2) Die Lösung von Phosphor in siedender Kalilauge wird an der Luft verdunstet, damit

das Alkali Kohlensäure anzieht, und aus dem Rückstande das Hypophosphit mit Alkohol extrahirt. — 3) Phosphor wird mit alkoholischer Kalilauge gekocht, die Lösung mit Weingeist verdünnt, Natriumdicarbonat zugefügt, um das Aetzkali in Carbonat zu verwandeln, dann wird decantirt und der Weingeist abdestillirt (Rose). Auf ähnliche Weise hatten es Grotthuss und Sementini³⁵⁾ früher erhalten⁴⁾. Aus unterphosphorigsaurem Barium und Kaliumsulfat (Wurtz³⁶⁾.

Weisse, undeutlich krystallinische Masse. Verbrennt, an der Luft erhitzt, mit gelber Flamme. Verpufft heftig beim Abdampfen mit Salpetersäure. Bei Luftabschluss erhitzt entwickelt es selbstentzündlichen Phosphorwasserstoff und hinterlässt Pyrophosphat und Metaphosphat (Rammelsberg³⁷⁾). Sehr leicht löslich in Wasser und Weingeist und äusserst hygroskopisch (Dulong).

Kobaltoxydulsalz $P_2O_4H_4Co + 6H_2O$. Durch Neutralisiren von unterphosphoriger Säure mit Kobalthydroxydul oder durch Umsetzung von unterphosphorigsaurem Barium mit schwefelsaurem Kobaltoxydul (Wurtz). Im Vacuum krystallisiren rothe verwitternde Octaëder, isomorph mit dem Magnesiumsalz (Rose³⁸⁾).

Kobaltoxydul-Calciumsalz $P_2H_4O_4 \cdot Co + 2P_2H_4O_4 \cdot Ca + 2H_2O$. Aus unterphosphorigsaurem Kalk und Kobaltosalat. Rothe, schnell verwitternde Octaëder, welche beim Erhitzen ein bei gewöhnlicher Temperatur nicht entzündliches Gemenge von Wasserstoff und Phosphorwasserstoff geben (Rose).

Kupfersalz $(PO_2H_2)_2Cu$. Aus Kupferhydroxyd und unterphosphoriger Säure entsteht eine blaue Lösung, welche sich selbst im Vacuum zersetzt (Rose³⁹⁾. Aus Bariumhypophosphit und Kupfersulfat erhielt Wurtz⁴⁰⁾ dieselbe Lösung. Bei etwa 60° zersetzte sich diese unter Abscheidung von Wasserstoffkupfer, doch gab sie einmal blaue Kryställchen von obiger Zusammensetzung.

Lithiumsalz $PO_2H_2Li + H_2O$. Farblose, monokline Krystalle.

Magnesiumsalz $(PO_2H_2)_2Mg + 6H_2O$. Aus unterphosphorigsaurem Calcium und oxalsaurem Magnesium. Grosse, verwitternde Octaëder (Rose⁴¹⁾).

Mangansalz $(PO_2H_2)_2Mn + H_2O$. Aus Manganoxydulsulfat und Bariumhypophosphit [Wurtz⁴²⁾, Rammelsberg⁴³⁾] oder durch Kochen von Calciumhypophosphit mit oxalsaurem Manganoxydul (Rose⁴⁴⁾). Kleine rosenrothe Skalenöder (Wurtz), nach Rammelsberg anscheinend monokline Säulen.

Natriumsalz $PH_2O_2Na + H_2O$. Lässt sich auf analoge Weise wie das Kaliumsalz durch Zersetzen des Calcium- oder Bariumsalzes mit Soda erhalten [Rose⁴⁵⁾, Rammelsberg⁴⁶⁾]. Darstellungsmethoden für pharmaceutische Zwecke sind von Engelhardt⁴⁷⁾ und Berlandt⁴⁸⁾ angegeben worden. Ueber Reinigung des käuflichen Salzes s. Boymond⁴⁹⁾. Es bildet perlgänzende, anscheinend rechteckige Tafeln; löst sich sehr leicht in Wasser, leicht in absolutem Alkohol (Dulong). Beim Eindampfen der Lösung traten zuweilen Explosionen ein [Marquard⁴⁷⁾, Trommsdorff⁴⁸⁾].

Nickelsalz $(PH_2O_2)_2Ni + 6H_2O$. Aus Nickelhydroxydul und phosphoriger Säure (Rose⁵⁰⁾, oder Bariumphosphit und Nickelsulfat (Wurtz⁵¹⁾). Reguläre Würfel oder Octaëder von grüner Farbe. Beim Eindampfen der Lösung bei 100° wird ein Theil des Nickels unter Wasserstoffentwicklung als Metall abgeschieden (Rammelsberg⁵⁴⁾).

Strontiumsalz $(PH_2O_2)_2Sr$. Aus Strontiumcarbonat und unterphosphoriger Säure (Rammelsberg⁵⁶⁾, oder aus Strontium- oder Schwefelstrontiumlösung und Phosphor (Wurtz⁵⁷⁾). Weisse Krystallrinden oder Warzen. Zersetzung in der Hitze s. Rose⁵⁸⁾, Rammelsberg, Michaelis⁵⁹⁾. Sehr leicht löslich in Wasser (Dulong), unlöslich in Weingeist (Wurtz).

Zinksalz $(PH_2O_2)_2Zn$. Aus Zink und unterphosphoriger Säure. Beim Abdampfen erhält man rhomboëdrische Krystalle mit 1 Mol., beim Verdunstenlassen reguläre Octaëder mit 6 Mol. Krystallwasser [Rose⁶⁰⁾, Wurtz⁶⁰⁾].

2. Phosphorige Säure H_3PO_3 .

Die Säure bildet sich älteren Angaben nach beim Auflösen ihres Anhydrids in Wasser, s. dagegen bei Phosphortrioxyd und bei der Zersetzung des Phosphortrichlorids, -tribromids oder -di- und -trijodids durch Wasser oder die Elemente des Wassers abgebende Substanzen. Ausserdem entsteht phosphorige Säure beim Auflösen von Phosphor in verdünnter Salpetersäure und bei der Oxydation desselben an feuchter Luft oder durch Kupfersulfatlösung. Ebenso bildet sie sich bei der Oxydation von unterphosphoriger Säure durch Metalloxyde, Metallsalze oder schweflige Säure. Im letzteren Falle wird Schwefel abgeschieden (Rother¹⁾).

Zur Gewinnung der phosphorigen Säure zersetzt man am besten Phosphor-

trichlorid oder dessen Dampf (Grossheintz²⁾) durch Wasser und verjagt die gebildete Salzsäure durch vorsichtiges Abdampfen (Davy). Droquet³⁾ empfahl Chlor zu überschüssigem, unter warmem Wasser geschmolzenem Phosphor zu leiten. Schiff⁴⁾ benutzt die Zersetzung des Kupfersulfats durch Phosphor. Hurtzig u. Geuther⁵⁾ zerlegen Phosphortrichlorid durch Oxalsäure und dampfen unter Einleiten von Kohlensäure zur Krystallisation ein. Corne⁶⁾ scheidet die phosphorige Säure aus der sogenannten phosphatischen Säure ab. Die phosphorige Säure bildet eine farblose krystallinische Masse. Gegenwart von Phosphorsäure verhindert die Krystallisation (Rammelsberg⁷⁾). Schmelzpunkt 74° (Geuther und Hurtzig), Thomsen 71,1°). Ein hineingebrachter Krystall veranlasst das Krystallisiren der syrupdicken Säure (Thomsen⁸⁾). Die Bildungswärme der krystallisirten Säure aus den Elementen ist nach Thomsen pro Molekül 227 680 Cal., die der geschmolzenen Säure 224 610 Cal. Die Lösungswärme der ersteren ist — 180 Cal., der letzteren 2940 Cal. und die Schmelzwärme 3070 Cal.

Die phosphorige Säure zerfällt beim Erhitzen selbst der concentrirten Lösung in nicht selbstentzündliches Phosphorwasserstoffgas und Phosphorsäure [Davy, Virgier⁹⁾, Rose¹⁰⁾]. Nach Geuther u. Hurtzig scheidet sich auch Phosphor ab.

An der Luft oxydiren sich die Krystalle nur sehr langsam (Wurtz). Nasirender Wasserstoff reducirt zu Phosphorwasserstoff (Dusart). Schweflige Säure bildet Schwefelwasserstoff und Phosphorsäure, resp. Schwefel (und Pentathionsäure) (Wöhler, Schönbein). Schwefelsäure oxydirt zu Phosphorsäure (Wurtz), ebenso Chlor, Brom und Jod. Unterchlorige Säure, Salpetersäure, Chromsäure, Uebermangansäure, Quecksilber-, Gold-, Silbersalze oxydiren die phosphorige Säure zu Phosphorsäure. Bei Anwendung von Jod tritt auch Jodphosphor, Jodphosphonium und Jodwasserstoff auf (Gustavson¹¹⁾). Brom soll nach Ordinaire¹²⁾ eine monobromphosphorige Säure (ein krystallinischer Körper) geben und Chlorgas bei 100° in ähnlicher Weise einwirken.

Salze der phosphorigen Säure. Phosphite.

Die Salze der phosphorigen Säure zersetzen sich beim Erhitzen unter Flammenerecheinung, welche von dem abgeschiedenen Wasserstoff oder Phosphorwasserstoff

- ²⁾ Grossheintz, Bull. soc. chim. [2] 27, p. 433. — ³⁾ Droquet, Pogg. Ann. 12, S. 628. — ⁴⁾ Schiff, Ann. Pharm. 114, S. 200. — ⁵⁾ Hurtzig u. Geuther, Ann. Pharm. 111, S. 159. — ⁶⁾ Corne, J. pharm. [5] 6, p. 123; JB. 1882, S. 246. — ⁷⁾ Rammelsberg, Gmelin-Kraut's Handb. 2, S. 115. — ⁸⁾ Thomsen, Berl. Acad. Ber. 1874, S. 994, s. unterphosphorige Säure. — ⁹⁾ Virgier, Bull. soc. chim. [2] 11, p. 125. — ¹⁰⁾ Rose, Davy, Wurtz, Wöhler, Schönbein s. Gmelin-Kraut's Handb. 2, S. 116. — ¹¹⁾ Gustavson, N. Petersb. Acad. Bull. 11, p. 299; JB. 1867, S. 139. — ¹²⁾ Ordinaire, Compt. rend. 64, p. 363. — ¹³⁾ Rose, Ann. Phys. 9, S. 39. — ¹⁴⁾ Rose, Fourcroy u. Vauquelin s. Gmelin-Kraut's Handb. 1, Abthl. 2, S. 527. — ¹⁵⁾ Wurtz, Ann. Chem. 58, S. 66. — ¹⁶⁾ Berzelius, Gmelin-Kraut's Handb. 2, S. 270. — ¹⁷⁾ Rammelsberg, Rose, Dulong, Ebend. — ¹⁸⁾ Zimmermann, Ann. Chem. 175, S. 12. — ¹⁹⁾ Kraut u. Prinzhorn, Ebend. 177, S. 274. — ²⁰⁾ Rose, Ann. Phys. 9, S. 215. — ²¹⁾ Rammelsberg, Ebend. 132, S. 496. — ²²⁾ Wurtz, Ann. Chem. 58, S. 66. — ²³⁾ Wurtz, Compt. rend. 83, p. 937. — ²⁴⁾ Rose, Ann. Phys. 9, S. 40. — ²⁵⁾ Rose, Berzelius s. Gmelin's Handb. 5. Aufl. 3, S. 119. — ²⁶⁾ Rose, Ebend. 3, S. 53. — ²⁷⁾ Rose, Ann. Phys. 9, S. 26. — ²⁸⁾ Rammelsberg, Dulong s. Gmelin-Kraut's Handb. 2, S. 363. — ²⁹⁾ Wurtz, Ann. ch. phys. [3] 7, p. 212; Ann. Chem. 58, S. 67; Compt. rend. 83, p. 937. — ³⁰⁾ Rose, Ann. Phys. 9, S. 40. — ³¹⁾ Frerichs u. Smith, Ann. Chem. 191, S. 331. — ³²⁾ Rammelsberg, Ann. Phys. 132, S. 491; H. Rose, Gmelin's Handb. 5. Aufl. 3, S. 203. — ³³⁾ Rose, Dulong s. Gmelin-Kraut's Handb. 2, S. 30. — ³⁴⁾ Wurtz, Ann. Chem. 58, S. 63. — ³⁵⁾ Rose, Gmelin-Kraut's Handb. 3, S. 446. — ³⁶⁾ Rammelsberg, Ann. Phys. 131, S. 372. — ³⁷⁾ Rose, Ebend. 12, S. 292. — ³⁸⁾ Wurtz, Ann. ch. phys. [3] 16, p. 213. — ³⁹⁾ Rammelsberg, Ann. Phys. 132, S. 491. — ⁴⁰⁾ Rammelsberg, Ebend. 131, S. 277, 359, 367; J. pr. Chem. 100, S. 10; 101, S. 184. — ⁴¹⁾ Rose, Ann. Phys. 9, S. 28. — ⁴²⁾ Fourcroy u. Vauquelin, Gmelin-Kraut's Handb. 2, S. 476. — ⁴³⁾ Tiedgens, Ebend. — ⁴⁴⁾ Rose, Ann. Phys. 9, S. 33, 224. — ⁴⁵⁾ Rammelsberg, Ebend. 131, S. 376. — ⁴⁶⁾ Dulong, Rose, Prinzhorn u. Kraut s. Gmelin-Kraut's Handb. 2, S. 162. — ⁴⁷⁾ Wurtz, Ann. Chem. 58, S. 65. — ⁴⁸⁾ Zimmermann, Berl. Acad. Ber. 7, S. 290. — ⁴⁹⁾ Frerichs u. Smith, Ann. Chem. 191, S. 331. — ⁵⁰⁾ Rose, Ann. Phys. 9, S. 41. — ⁵¹⁾ Rammelsberg, Ebend. 131, S. 369. — ⁵²⁾ Rose, Handb. anal. Chem. Leipzig 1867. 1, S. 331. — ⁵³⁾ Rose, Rammelsberg, Dulong s. Gmelin-Kraut's Handb. 2, S. 324. — ⁵⁴⁾ Rose, Ebend. 5. Aufl. 2, S. 832. — ⁵⁵⁾ Rose, Ann. Phys. 9, S. 29. — ⁵⁶⁾ Rammelsberg, Ebend. 132, S. 481. — ⁵⁷⁾ Rose, Ebend. 9, S. 45.

herrührt. Die meisten Salze liefern Wasserstoff und hinterlassen ortho- oder pyrophosphorsaures Salz, mitunter auch Phosphormetall und etwas amorphen Phosphor. Mit chlorsaurem oder salpetersaurem Salz gemischt bewirken die Phosphite beim Erhitzen lebhaftes Verpuffung. Aus der Lösung von Kupferchlorid fallen die phosphorigsauren Salze erst beim Kochen metallisches Kupfer (Rose), dagegen leicht aus Sublimatlösung Calomel und aus Silber- und Goldsalzlösungen die Metalle.

Viele Salze der phosphorigen Säure sind in Wasser unlöslich, die löslichen fallen Baryt- und Kalkwasser, die Salze der Erdalkalimetalle und Schwermetalle (am leichtesten die Bleisalze). Ein Gemisch von Magnesiumsulfat, Chlorammonium und Ammoniak bewirkt bei genügender Verdünnung keinen Niederschlag (Rose).

Aluminiumsalz. Aus Alaunlösung und phosphorigsaurem Ammonium. Weisser Niederschlag (Rose¹⁸).

Ammoniumsalz $\text{PO}_3\text{H}(\text{NH}_4)_2 + \text{H}_2\text{O}$. Aus phosphoriger Säure und Ammoniak. Vierseitige Säulen (Fourcroy und Vauquelin, Rose¹⁴). Die Lösung verliert in der Wärme Ammoniak, desgleichen die Krystalle im Vacuum (Wurtz¹⁵). Bei stärkerem Erhitzen hinterbleibt phosphorige Säure (Rose).

Bariumsalze. Normales Salz $\text{PO}_3\text{H}\text{Ba}$. Scheidet sich auf Zusatz von Chlorbariumlösung zum normalen Ammoniumsalz aus (Berzelius¹⁶). Ebenso durch Zusatz von Ammoniak zum halbgesättigten Salz (Rammelsberg). Krystallinisches Pulver. Verliert beim Glühen Wasserstoff und hinterlässt Pyrophosphat (Rose¹⁷). Beim Abdampfen mit Salpetersäure hinterbleibt ein Gemenge von Pyro- und Metaphosphat mit Bariumnitrat (Rammelsberg gegen Berzelius). Schwer löslich in Wasser, beim Kochen zerfällt es in ein basisches und ein saures Salz (Dulong). Früher aufgestellte Formeln des Salzes von Wurtz und Rammelsberg sind nach Kraut und Prinzhorn¹⁹ nicht richtig und durch Anwesenheit von Phosphorsäure in dem Versuchsmaterial begründet.

Saure Salze $2\text{PO}_3\text{H}\text{Ba} + \text{PO}_3\text{H}_3 + 8\text{H}_2\text{O}$. Aus dem vorigen Salze und phosphoriger Säure (Rammelsberg).

$2\text{PO}_3\text{H}\text{Ba} + 3\text{PO}_3\text{H}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$. Dargestellt wie das vorige Salz mit der berechneten Menge phosphoriger Säure. Weisse Nadeln (Rammelsberg).

$(\text{PO}_3\text{H})_2\text{H}_2\text{Ba}$, aus dem ersterwähnten sauren Salz und phosphoriger Säure (Rose²⁰). Kleine körnige Krystalle. Wird auch aus normalem Salz und Schwefelsäure oder Barytwasser und phosphoriger Säure gewonnen (Wurtz²³), sowie beim Verdunsten der Lösungen der beiden erstgenannten sauren Salze neben Schwefelsäure (Rammelsberg²¹). Enthält 2 Mol. H_2O , welche im Vacuum entweichen (Wurtz²³).

Berylliumsalz. Aus dem Ammoniumsalz und Berylliumchlorid. Weisser Niederschlag (Rose²⁴).

Bleisalze. Ein basisches Salz $(\text{PO}_3)_2\text{Pb}_2 + \text{PbO} + 2\text{H}_2\text{O}$ wird durch Digestion der folgenden Verbindung mit Ammoniaklösung und Auswaschen mit Weingeist erhalten (Rose²⁵). — Das normale Salz $\text{PO}_3\text{H}\text{Pb}$ entsteht nach Berzelius aus Chlorblei und phosphorigsaurem Ammonium, und bildet sich einfacher beim Fällen von Bleizucker mit phosphorigsaurem Ammoniak (Rose) oder beim unvollständigen Neutralisieren der unterphosphorigen Säure mit Bleicarbonat (Rammelsberg). Weisses Pulver, welches beim Erhitzen Wasserstoff und Phosphorwasserstoff entwickelt und ein Gemenge von pyrophosphorsaurem Blei und Phosphorblei hinterlässt.

Cadmiumsalz. Aus phosphorigsaurem Ammonium und Cadmiumsulfat. Weisses Pulver (Rose²⁶).

Calciumsalze $\text{P}_2\text{O}_7\text{Ca}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$. Aus Chlorcalciumlösung und phosphorigsaurem Ammonium (Rose). Das lufttrockene Salz verliert beim langen Aufbewahren an der Luft oder Erhitzen auf 200° bis 300° 1 Mol. H_2O . Nach Wurtz²⁹ ist die Verbindung $\text{PO}_3\text{H}\text{Ca}$. Weisses Krystallrinden. Beim Glühen braun gefärbtes Pyrophosphat hinterlassend (Rose, Rammelsberg²⁸). Die wässrige Lösung zerfällt beim Kochen in ein niederfallendes basisches oder ein gelöst bleibendes saures Salz (Dulong).

Saures Salz $\text{P}_2\text{O}_6\text{H}_4\text{Ca} + \text{H}_2\text{O}$. Durch Auflösen von Marmor in phosphoriger Säure und Eindunsten im Vacuum. Farblose Nadeln, welche bei 150° das Wasser verlieren. Aus der Lösung fällt Weingeist das erst erwähnte Salz (Wurtz).

Chromoxydsalz. Aus Chromchlorid- und Ammoniumphosphitlösung (aus PCl_3 und NH_3). Grüner, im Auswaschwasser löslicher Niederschlag. Entwickelt beim Glühen in der Retorte phosphorfreien Wasserstoff (Rose³⁰).

Didymsalz $\text{Di}_2(\text{PO}_3\text{H})_2$, weisser Niederschlag (Frerichs und Smith³¹).

Eisensalze³². **Eisenoxydsalz.** Aus Eisenvitriollösung und Ammoniumphosphit bei Luftabschluss. Weisser, sich grünlich färbender Niederschlag (Rose).

Eisenoxydsalz $(\text{PHO}_3)_3\text{Fe}_2 + 9\text{H}_2\text{O}$. Analog aus Eisenoxyd-Ammoniumsulfat und Ammoniumphosphit dargestellt. Weisser Niederschlag, im Ueberschuss des Eisensalauns löslich (Rose, Rammelsberg).

Kaliumsalz⁵³⁾ PHO_3K_2 . Aus phosphoriger Säure und Kalilauge oder Kaliumcarbonat. Nicht krystallisirbarer Syrup (Dulong, Rose), in welchem sich nach Wurtz⁵⁴⁾ einige zusammengebackene Krystalle zeigen. Sehr zerfliesslich, in Alkohol unlöslich. Wurtz⁵⁴⁾ erhielt auch ein saures Salz $\text{PO}_3\text{K}_2\text{H} \cdot 2\text{PO}_3\text{H}_3$ als Krystallkruste oder in unregelmässigen Blättern.

Kobaltsalz $\text{PHO}_3\text{Co} + 2\text{H}_2\text{O}$. Aus Chlorkobalt und Ammoniumphosphit oder durch Eintragen von frisch gefälltem Carbonat in phosphorige Säure. Nach dem Trocknen blassrothes Pulver⁵⁵⁾, blau dagegen, wenn bei 250° getrocknet wurde⁵⁶⁾.

Kupfersalz $\text{PHO}_3\text{Cu} + 2\text{H}_2\text{O}$. Aus Kupferchlorid und phosphorigsaurem Ammonium (Rose⁵⁷⁾ oder phosphoriger Säure und essigsaurem Kupfer (Wurtz⁵⁸⁾). Blauer, flockig, resp. körniger Niederschlag. Erleidet beim Kochen mit Wasser keine Veränderung (Rammelsberg⁵⁹⁾, dagegen wird beim Kochen mit wässriger phosphoriger Säure Kupfer reducirt (Rose).

Magnesiumsalz $\text{PO}_3\text{HMg} + 3\text{H}_2\text{O}$. Beim Fällen von Magnesiumsalzen und phosphorigsaurem Natrium wird nach Rammelsberg⁴⁰⁾ in der Siedhitze ein weisser krystallinischer Niederschlag erhalten, welcher beim längeren Verweilen in der Flüssigkeit sich in kleine deutliche Krystalle verwandelt, die $\frac{6}{5}$ Mol. Wasser enthalten, von welchen jedoch $3\frac{1}{2}$ Mol. beim Liegen an der Luft entweichen. Auch das Salz mit 3 Mol. Wasser, welches zuweilen bei der Fällung entsteht, verliert über Schwefelsäure die Hälfte seines Krystallwassers. Zuweilen werden auch Salze mit 4 Mol. Wasser erhalten.

Ammonium-Magnesium-Doppelsalz $(\text{PO}_3\text{H})_4(\text{NH}_4)_2\text{Mg}_3 + 16\text{H}_2\text{O}$. Aus phosphorigsaurem Magnesium und Ammoniak (Rammelsberg, Tiedgen). Aeltere unvollständige Angaben von Rose⁴¹⁾, Fourcroy und Vauquelin⁴²⁾.

Mangansalz $\text{PO}_3\text{HMn} + \text{H}_2\text{O}$. Aus phosphorigsaurem Ammonium und Manganoxydulsalzlösung (Rose⁴⁴⁾, Rammelsberg⁴⁵⁾], oder durch Auflösen von Manganarbonat in phosphoriger Säure und Zusatz von Natriumcarbonat bis zur Fällung, ohne jedoch die saure Reaction aufzuheben (Rammelsberg).

Böthlichweisses Pulver. Schwierig in Wasser, leichter in Mangansalzlösungen auflöslich (Rose). Die bei 200° getrocknete Verbindung ist PHO_3Mn (Rammelsberg). Rose gab seiner Verbindung die Formel $\text{PHO}_3\text{Mn}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Natriumsalz. Normales Salz PO_3Na_3 . Aus Natriumcarbonat durch Neutralisiren mit phosphoriger Säure (Dulong, Rose⁴⁶⁾). Nach Wurtz ist das Salz $\text{PHO}_3\text{Na}_2 + 5\text{H}_2\text{O}$ (s. auch Prinzhorn und Kraut⁴⁶⁾). Lange glänzende Krystalle. — Saures Salz $\text{PHO}_3\text{Na}_2 \cdot 2\text{PHO}_3\text{H}_2$, nach Wurtz⁴⁷⁾ $+ \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$, entsteht aus Natriumcarbonat und überschüssiger phosphoriger Säure in glänzenden zerfliesslichen Prismen. — Ein basisches Salz bildet sich nach C. Zimmermann⁴⁸⁾ beim Verdampfen mit überschüssigem Natronhydrat und Fällen mit Alkohol als zähflüssiger Syrup.

Lanthansalz $(\text{PO}_3\text{H})_3\text{La}$. Farbloser Niederschlag (Frerichs u. Smith⁴⁹⁾).

Nickelsalz $\text{P}_2\text{H}_4\text{O}_7\text{Ni}_2$. Aus phosphorigsaurem Ammonium und Nickelchlorür (Rose⁵⁰⁾, oder Lösen von Nickeloxydul in der wässrigen Lösung von Phosphortrichlorid und theilweises Neutralisiren und Erhitzen (Rammelsberg⁵¹⁾). Grünes Pulver, nach Rose Krystallschuppen.

Quecksilbersalz, Oxydsalz. Aus Quecksilberoxydnitrat und phosphoriger Säure entsteht ein weisses Pulver, das beim Erwärmen in metallisches Quecksilber übergeht (Rose⁵²⁾).

Strontiumsalz $\text{P}_2\text{H}_4\text{O}_7\text{Sr}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$. Aus Chlorstrontium und ammoniakalischer Phosphortrichloridlösung (Rammelsberg, Rose⁵³⁾). Krystallpulver. Schwer löslich in Wasser, beim Erhitzen damit zerfällt es (Dulong).

Wismuthsalz. Aus phosphorigsaurem Ammonium und Wismuthchlorürlösung entsteht ein weisser Niederschlag, der beim Erhitzen reinen Wasserstoff entwickelt (Rose⁵⁴⁾).

Zinksalz $2(\text{PHO}_3\text{Zn}) + 5\text{H}_2\text{O}$. Aus Zinksulfat und ammoniakalischer Phosphorchlorürlösung (Rose⁵⁵⁾), oder aus wässriger Phosphorchlorürlösung und Zinkoxyd (Rammelsberg⁵⁶⁾) Krystallniederschlag. Auf gleiche Art wird zuweilen das Salz $\text{P}_2\text{H}_4\text{O}_7\text{Zn}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ erhalten (Rammelsberg). Verschiedene saure oder condensirte Salze hat Rammelsberg dargestellt und ihre Bildungsweise durch Condensationsvorgänge erklärt.

Zinnsalz. Oxydsalz PHO_3Sn . Aus Zinnchlorür und phosphorigsaurem Ammonium. Weisser Niederschlag (Rose⁵⁷⁾). — Oxydsalz. Analog aus Zinnchloridlösung. Weisser Niederschlag (Rose).

Ester der phosphorigen Säure.

Aethylphosphorige Säure $\text{PH}_2\text{O}_3\text{C}_2\text{H}_5$. Bildet sich bei der Zersetzung von Phosphortrichlorid und überschüssigem Alkohol. Sehr unbeständig. — Ihr Bariumsalz ist amorph, das Bleisalz bildet glänzende Flitter (Wurtz¹).

Aethylphosphorigsäurechlorid $\text{POCl}_2\text{C}_2\text{H}_5$ entsteht aus absolutem Alkohol und Phosphortrichlorid (Menschutkin²) und aus Phosphorigsäureäther und Phosphortrichlorid (Chambon³). Siedepunkt $117,5^\circ$ unter geringer Zersetzung. Spec. Gew. bei 0° 1,30526 (gegen Wasser von 4°) (Thorpe). Wasser zersetzt es zu phosphoriger Säure. Phosphorpentachlorid erzeugt Aethylchlorid (Geuther und Hergt⁴).

Diäthylphosphorigsäurechlorid $\text{PO}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$. Aus 1 Mol. Phosphorpentachlorid und 2 Mol. Alkohol. Nicht unzersetzt flüchtig (Wichelhaus⁵).

Diäthylpyrophosphorige Säure ist im freien Zustande nicht bekannt. Ihr Zinksalz $\text{P}_2\text{O}_5(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Zn}$ entsteht aus Phosphorpentoxyd und Zinkäthyl (Dilling⁶).

Methylphosphorige Säure $\text{PH}_2\text{O}_3\text{CH}_3$. Aus Methylalkohol und Phosphortrichlorid. Dicker Syrup. Die Salze sind meist amorph und zerfallen beim Kochen oder längerem Stehen ihrer Lösung in Methylalkohol und phosphorigsaure Salze. — Bariumsalz $(\text{PHO}_3\text{CH}_3)_2\text{Ba}$ und Calciumsalz $(\text{PHO}_3\text{CH}_3)_2\text{Ca} + 2\text{H}_2\text{O}$ bilden beim Abdampfen amorphe Massen, welche beim Ritzen kristallinisches Gefüge annehmen (Schiff⁷).

Verbindungen mit Platinchlorür $\text{PO}_3(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{PtCl}_2$; $[\text{PO}_3(\text{CH}_3)_2]_2 \cdot \text{PtCl}_2$ und $[\text{PO}_3(\text{CH}_3)_2]_2 \cdot \text{PtCl}_2 \cdot 2\text{NH}_3$ sind von Schützenberger⁸ dargestellt.

Isoamylphosphorigsäureäther $\text{PO}_3(\text{C}_5\text{H}_{11})_2$. Aus Natriumamylalkoholat und Phosphortrichlorid. Siedepunkt 236° im Wasserstoffatome (Railton⁹). Verbindungen mit Platinchlorür s. Risler¹⁰.

Isoamylphosphorige Säure $\text{PH}_2\text{O}_3\text{C}_5\text{H}_{11}$, neben diisoamylphosphoriger Säure $\text{PHO}_3(\text{C}_5\text{H}_{11})_2$ aus Amylalkohol und Phosphortrichlorid. Durch Sodalösung werden beide Säuren getrennt; die letztgenannte Säure ist darin kaum löslich (Wurtz¹¹).

Isoamylphosphorigsäurechlorid $\text{PO}(\text{C}_5\text{H}_{11})\text{Cl}_2$. Aus Amylalkohol und Phosphortrichlorid. Siedepunkt 173° . Spec. Gew. 1,109 bei 0° (Menschutkin¹²).

Isobutylphosphorigsäurechlorid $\text{POC}_4\text{H}_9\text{Cl}_2$. Siedepunkt 154° bis 156° . Spec. Gew. bei 0° 1,191 (Menschutkin¹³).

3. Unterphosphorsäure H_2PO_3 .

Die saure Flüssigkeit, welche sich um Phosphor sammelt, der längere Zeit an feuchter Luft liegt, wurde von Pelletier¹ als die Lösung einer besonderen Säure des Phosphors betrachtet, welche man früher als phosphatische oder phosphorige Säure bezeichnete. Thénard²) und Dulong³) bestimmten ihre Zusammensetzung, und Letzterer stellte die Formel P_2O_5 auf, doch behauptete Pagel⁴), dass jene saure Flüssigkeit keine besondere Oxydationsstufe des Phosphors, sondern ein wechselndes Gemenge von phosphoriger und Phosphorsäure enthalte. Neuerdings zeigte jedoch Salzer⁵), dass ausser diesen Säuren doch noch eine besondere Säure vorhanden sei, welche die Formel $\text{P}_2\text{O}_6\text{H}_4$ besitzt und von

Ester der phosphorigen Säure: ¹) Wurtz, Ann. Chem. 58, S. 72. — ²) Menschutkin, Ebend. 139, S. 343. — ³) Chambon, JB. 1876, S. 205. — ⁴) Geuther, u. Hergt, Ebend. 1876, S. 206. — ⁵) Wichelhaus, Ann. Chem. Suppl. 6, S. 264. — ⁶) Dilling, Zeitschr. Chem. 1867, S. 266. — ⁷) Schiff, Ann. Chem. 103, S. 164. — ⁸) Schützenberger, Bull. soc. chim. 18, p. 101, 157. — ⁹) Railton, Ann. Chem. 92, S. 350. — ¹⁰) Risler, Bull. soc. chim. 18, p. 151. — ¹¹) Wurtz, Ann. Chem. 58, S. 75. — ¹²) Menschutkin, Ebend. 139, S. 348. — ¹³) Menschutkin, Ebend. 139, S. 347.

Unterphosphorsäure: ¹) Pelletier, Crell's Ann. 1796, 2, S. 447. — ²) Thénard, Ann. ch. phys. 85, p. 326. — ³) Dulong, Ebend. 2, p. 141. — ⁴) Pagels, J. pr. Chem. 69, S. 24. — ⁵) Salzer, Ann. Chem. 187, S. 322; 194, S. 28; 211, S. 1; 232, S. 114, 271. — ⁶) Philipp, Ber. 1885, S. 749. — ⁷) Joly, Compt. rend. 101, p. 1058, 1148; 102, S. 110, 259, 760, 1065. — ⁸) Corne, J. pharm. [5] 6, p. 123; JB. 1882, S. 246. — ⁹) Säuger, Ann. Chem. 232, S. 1. — ¹⁰) Volhard, Ebend. 211, S. 9. — ¹¹) Haushofer u. Fresenius, Zeitschr. Kryst. 1, S. 257, 620; 3, S. 605, 608; 6, S. 113; 9, S. 524. — ¹²) Compt. rend. 101, p. 1058; Ber. 14, Ref. S. 9. — ¹³) Ann. Chem. 194, S. 32 u. Groth's Zeitschr. f. Kryst. 3, S. 64. — ¹⁴) Compt. rend. 101, p. 1058; Ber. 19, Ref. S. 9. — ¹⁵) Salzer, Ann. Chem. 232, S. 114; Philipp, Berl. Acad. Ber. 14, S. 749.

ihm Unterphosphorsäure genannt wurde. Nur etwa $\frac{1}{6}$ des Phosphors geht in diese Säure über. Nach Joly¹²⁾ wird bei der langsamen Oxydation des Phosphors im Winter $\frac{1}{4}$ bis $\frac{1}{6}$ des oxydirten Phosphors in Unterphosphorsäure übergeführt, im Sommer nur $\frac{1}{10}$.

Aus der sogenannten phosphatischen Säure lässt sich durch Zusatz einer kalt gesättigten Natriumacetatlösung das Natriumsalz der Unterphosphorsäure als Kristallbrei abscheiden. Statt des Acetats kann auch Natriumcarbonat verwendet werden.

J. Philipp⁶⁾ beobachtete die Bildung von unterphosphorsaurem Silber bei der Oxydation von Phosphor mit Silbernitrat und verdünnter Salpetersäure, und gab Vorschrift zur Gewinnung jenes Salzes. Auch aus phosphoriger Säure und Silbernitrat entsteht unterphosphorsaures Silber (Sänger⁹⁾ und ebenso liefert Phosphor und Kupfernitratlösung nach Corne⁸⁾ Unterphosphorsäure.

Zur Gewinnung der Unterphosphorsäure wird die Lösung des Natriumsalzes durch Bleiacetat gefällt und das ausgeschiedene unterphosphorsaure Blei in Wasser suspendirt und durch Schwefelwasserstoff zerlegt. Die Lösung der Unterphosphorsäure kann nach dem Abfiltriren des Schwefels anfangs kochend abgedampft werden; soll sie jedoch bis zur Syrupconsistenz gebracht werden, so darf zuletzt nur 30° Wärme angewandt werden. Nach Joly⁷⁾ fällt man die bei der Oxydation des Phosphors entstandene saure Flüssigkeit mit Bariumcarbonat, dessen Menge $\frac{1}{4}$ der zur Sättigung erforderlichen Quantität betragen soll, kocht, wäscht die beim Erkalten sich abscheidenden Krystalle des Bariumsalzes $P_2O_6H_2Ba$ aus, krystallisirt aus sehr verdünnter Salpetersäure um, und zersetzt vorsichtig mit verdünnter Schwefelsäure. Nach langem Stehen der zur Syrupconsistenz gebrachten Säure bilden sich würfelförmige Krystalle des Hydrats $P_2O_6H_4 + H_2O$.

Das krystallisirte Hydrat der Unterphosphorsäure $P_2O_6H_4 + 2H_2O$ geht nach Joly⁷⁾ im Vacuum in die Verbindung $P_2O_6H_4$ über, welche bei 55° schmelzende Krystalle bildet.

Das von Sänger⁹⁾ erwähnte Hydrat der Unterphosphorsäure $H_4P_2O_6 + H_2O$ ist nach Joly⁷⁾ wahrscheinlich keine einheitliche Verbindung. Die Angabe Sänger's⁹⁾, dass Unterphosphorsäure beim Einengen ihrer Lösung in phosphorige Säure und Orthophosphorsäure zerfällt, steht nach Salzer⁶⁾ nicht mit seiner Beobachtung, dass hierbei Pyrophosphorsäure gebildet werde, im Widerspruch, da letztere auch ein secundäres Product sein könne. Joly⁷⁾ nimmt an, es zerfalle die Unterphosphorsäure in Metaphosphorsäure und phosphorige Säure, und erstere gehe sofort in Orthosäure über.

Joly⁷⁾ untersuchte auch das thermische Verhalten der Unterphosphorsäure bei der Lösung und Neutralisation. Darnach hat die Säure $P_2O_6H_4$ die Lösungswärme 3,85 Cal. und schmilzt bei 70°; das Hydrat $P_2O_6H_4 + 2H_2O$ hat bei 11° die Lösungswärme — 1,1 Cal. und die Erstarrungswärme 4,4 Cal.

Die Unterphosphorsäure zerfällt beim Erhitzen im concentrirten Zustande oder bei Gegenwart von verdünnter Schwefelsäure in phosphorige und Phosphorsäure.

Ammoniummolybdat erzeugt keinen Niederschlag, ist aber Salpetersäure zugegen, so entsteht in der Wärme der durch gebildete Phosphorsäure veranlasste gelbe Niederschlag. Kaliumpermanganatlösung wird von der mit Schwefelsäure versetzten Lösung der Unterphosphorsäure langsam in der Kälte, rasch beim Erwärmen entfärbt, indem Phosphorsäure gebildet wird. Einige andere Oxydationsmittel, wie Wasserstoffsuperoxyd, Chromsäure, Chlor, Goldchlorid etc. wirken nicht oxydirend ein. Silbernitrat erzeugt einen weissen Niederschlag auch bei Gegenwart von Salpetersäure. Der Niederschlag ist gegen das Licht unempfindlich, löst sich in Ammoniak und in viel Salpetersäure auf.

Schweifige Säure, Schwefelwasserstoff und Zink und Schwefelsäure reduciren die Unterphosphorsäure nicht.

Die Salze der Unterphosphorsäure zeigen dieselben Reactionen wie die Säure und geben bei höherer Temperatur Wasserstoff oder Phosphorwasserstoff, Phosphat oder Phosphormetall. Neutrales unterphosphorsaures Natrium giebt mit Magnesiumsulfat sogleich einen Niederschlag; derselbe ist löslich in Salmiak und entsteht deshalb nicht, wenn die Flüssigkeit dieses Salz enthält.

Volhard¹⁰⁾ schlug für die Unterphosphorsäure die Constitutionsformel $O < \begin{matrix} P(OH)_2 \\ PO(OH)_2 \end{matrix}$ vor.

Die von Salzer gemachte Beobachtung, dass unterphosphorsaures Natrium durch Brom in saures, pyrophosphorsaures Natrium überführt wird, $P_2O_6Na_4 + Br_2 + H_2O = P_2O_4H_2Na_2 + 2NaBr$, spricht für die erwähnte Constitution, da auch in der Pyrophosphorsäure 2 Phosphoratome durch Sauerstoff verbunden sind.

Salze der Unterphosphorsäure, Hypo- oder Subphosphate.

Dieselben sind von Salzer (l. c.) untersucht und von Haushofer und Fresenius¹¹⁾ krystallographisch bestimmt worden.

Ammoniumsalze: Normales Salz $P_2O_6(NH_4)_4 + H_2O(?)$. Aus Unterphosphorsäure und überschüssigem Ammoniak. Anscheinend quadratische Säulen, welche beim Trocknen unter Ammoniakverlust verwittern.

Diammoniumsubphosphat $P_2O_6(NH_4)_2H_2$ lässt sich durch Kochen oder längeres Stehenlassen der Lösung des neutralen Salzes an der Luft darstellen und ist mit dem Trikaliumsalz isomorph. Löslich in 14 Thln. kaltem und 4 Thln. kochendem Wasser.

Monoammoniumsubphosphat $P_2O_6(NH_4)H_2$. Aus dem vorigen Salz und der berechneten Säuremenge. Krystallkörnchen.

Bariumsalze: Normales Salz $P_2O_6Ba_2$. Durch Fällern der Lösung des normalen Natriumsalzes mit Chlorbarium zu erhalten. Weisser, in Wasser und Essigsäure sehr schwer löslicher Niederschlag.

Monobariumsubphosphat $P_2O_6BaH_2 + 2H_2O$. Aus dem Dinatrium- und Chlorbarium bei Anwesenheit von ein wenig Salzsäure. Monosymmetrische Krystalle, deren Lösung in Wasser sich beim Kochen unter Abscheidung des normalen Salzes trübt.

Bleisalz $P_2O_6Pb_2$. Aus dem sauren Natriumsalz und Bleiacetat durch doppelte Umsetzung. Weisser, in Wasser und Essigsäure unlöslicher Niederschlag.

Calciumsalze: Normales Salz $P_2O_6Ca_2$. In neutralen Calciumsalzlösungen bewirkt neutrales unterphosphorsaures Natrium noch bei 200 000 facher Verdünnung eine Trübung von niederfallendem Calciumsubphosphat.

Monocalciumsubphosphat $P_2O_6CaH_2 + 6H_2O$. Aus frisch gefälltem normalem Salz und Unterphosphorsäure. Tafelförmige monokline Krystalle, die sich in 60 Thln. Wasser lösen.

Kaliumsalze: Normales Salz $P_2O_6K_4 + 8H_2O$. Aus dem Dikaliumsalz und Kalilauge. Rhombische Tafeln. Giebt 6 Mol. H_2O bei 60° , den Rest erst bei 150° ab.

Trikaliumsubphosphat $P_2O_6K_3H + 3H_2O$. Analog dem vorigen zu erhalten. Klinorhombisch. Verliert bei 100° alles Wasser.

Dikaliumsubphosphat $P_2O_6K_2H_2$. Aus Monobariumphosphat und Kaliumsulfat. Die filtrirte Flüssigkeit giebt rhombische Krystalle mit 3 Mol. Krystallwasser und klinorhombische mit 2 Mol. Krystallwasser.

Monokaliumsubphosphat $P_2O_6KH_2$. Aus dem Dikaliumsalz und Unterphosphorsäure. Scharf zugespitzte klinorhombische Krystalle.

Trikaliumdisubphosphat $(P_2O_6)_2K_3H_5 + 2H_2O$. Aus 3 Mol. Dikaliumsubphosphat und 1 Mol. Unterphosphorsäure. Flache Tafeln oder octaëdrische Krystalle, welche isomorph sind mit dem Diammoniumsubphosphat (s. d.). Die von Fresenius¹²⁾ krystallographisch untersuchten und als Dikaliumphosphat bezeichneten Krystalle waren Trikaliumdisubphosphat.

Magnesiumsalze: Normales Salz $P_2O_6Mg_2 + 12H_2O$. Aus dem Natriumsalz und Magnesiumsulfat. Krystallniederschlag (scheinbar hexagonal); in circa 15 000 Thln. Wasser löslich.

Monomagnesiumsubphosphat $P_2O_6MgH_2 + 4H_2O$. Aus dem vorigen Salz und 1 Mol. Unterphosphorsäure. Krystallrinden; löslich in 200 Thln. Wasser.

Magnesiumdiammoniumsubphosphat $P_2O_6Mg(NH_4)_2 + 6H_2O$. Aus Chlorammoniummagnesiumsulfatlösung und normalem Natriumsubphosphat. Krystallinischer Niederschlag.

Natriumsalze: Normales Salz $P_2O_6Na_4 + 10H_2O$. Durch Neutralisirung des sauren Salzes mit der äquivalenten Menge Natriumcarbonat zu erhalten. Sechseckige Säulen, welche sich in etwa 30 Thln. kaltem Wasser und viel leichter in heissem Wasser lösen. Die Lösung reagirt alkalisch und liefert beim Abdampfen ein Gemisch verschiedener Salze.

Dinatriumsubphosphat $P_2O_6Na_2H_2 + 6H_2O$. Feder- oder tafelfartige monokline Krystalle. Löslich in 45 Thln. kaltem oder 5 Thln. kochendem Wasser zu einer sauer reagirenden Lösung. Unlöslich in Alkohol. Beim Erhitzen spritzt das Salz in Folge Entweichens von brennendem Wasserstoff und geht in Metaphosphat über.

Trinatriumsubphosphat $P_2O_6Na_3H + 9H_2O$. Aus 1 Mol. Dinatrium- und 1 Mol. normalem Salz oder $\frac{1}{2}$ Mol. Natriumcarbonat.

Mononatriumsubphosphat $P_2O_6NaH_2 + 2H_2O$. Analog dem Kaliumsalz darzustellen. Klinorhombische feine Nadelchen.

Pentatriumdisubphosphat (P_2O_6) $_2$ Na $_5$ H $_3$ + 20 H $_2$ O. Aus 4 Mol. Dinatriumsalz und etwas mehr als 1 Mol. Soda. Klinorhombische Täfelchen, welche sehr rasch verwittern.

Das Salz P_2O_6 H $_2$ Na $_3$ + 6 H $_2$ O reagirt gegen Lackmus sauer, aber neutral gegen Orange Nr. 3. Das normale Salz P_2O_6 Na $_4$ + 10 H $_2$ O röthet Phenolphthalein wie freies Alkali, und das Salz P_2O_6 HNa $_3$ + 9 H $_2$ O erzeugt mit Phenolphthalein noch ein fahles Violett (Joly¹⁴).

Silbersalz P_2O_6 Ag $_4$. Aus dem sauren oder neutralen Natriumsalz und Silbernitrat und bei der Oxydation von Phosphor durch Silbernitrat zu gewinnen. Schwer lösliche, kleine Krystalle, welche beim Erhitzen ohne Gewichtsänderung in eine geschmolzene weisse Masse, ein Gemenge von Silbermetaphosphat mit Silber, übergeht¹⁵).

Aether und Aethersäuren der Unterphosphorsäure.

Sind von Säger⁹) dargestellt und näher untersucht.

Aethyläther P_2O_6 (C $_2$ H $_5$) $_4$. Aus dem Silbersalz und Jodäthyl (40 Tage Digestion bei gewöhnlicher Temperatur oder 5 Tage bei 100°). Dicke Flüssigkeit, welche bei der Destillation sich zersetzt. Spec. Gew. 1,1170 bei 15°. Riecht schwach aromatisch und löst sich in Wasser unter Zerfallen in Aethylunterphosphorsäure und Unterphosphorsäure.

Butyläther. Analog dargestellt bei 140°. Gelbliches Oel. Spec. Gew. 1,125 bei 15°. — Isobutyläther. Gelbliches Oel. Spec. Gew. 1,125 bei 15°.

Isoamyläther entsteht erst bei 170°.

Methyläther. Analog dargestellt wie der Aethyläther. Dickes Oel vom spec. Gew. 1,109 bei 15°.

Propyläther entsteht erst bei 120°. Dickes Oel. Spec. Gew. 1,134 bei 15°.

Salze der Aetherunterphosphorsäure entstehen bei achttägiger Digestion der Aether mit Calcium- resp. Bariumcarbonat und Wasser bei 40°.

Bariumsalze P_2O_6 (C $_2$ H $_5$)H Ba + 6 H $_2$ O und P_2O_6 (C $_4$ H $_9$)H Br + 5 H $_2$ O. Weisse Nadeln.

Calciumsalze. P_2O_6 (CH $_3$)H Ca + 5 H $_2$ O. Gelbliche Nadelgruppen. — P_2O_6 (C $_2$ H $_5$)H Ca + 5 H $_2$ O. Schwach gelbe Nadeln.

4. Phosphorsäuren.

Es sind drei Hydrate der Phosphorsäure bekannt: die gewöhnliche, auch dreibasische, oder Ortho-Phosphorsäure genannt, H $_3$ PO $_4$; die vierbasische Pyrophosphorsäure H $_4$ P $_2$ O $_7$, und die einbasische Metaphosphorsäure HPO $_3$. Letztere bildet jedoch durch Condensation Säuren von gleicher Zusammensetzung aber verschiedenem Molekulargewicht, welche sich hinsichtlich ihrer Reactionen und der Eigenschaften ihrer Salze unterscheiden.

a. Orthophosphorsäure, gewöhnliche oder dreibasische Phosphorsäure, früher auch a-Phosphorsäure genannt, PO(OH) $_3$.

Salze der dreibasischen Phosphorsäure finden sich ausserordentlich häufig in der Natur, und zwar sind es vorwiegend Phosphate des Calciums und Magnesiums, Eisens und Mangans, ferner solche des Lithiums, Cers, Yttriums, der Thonerde, des Urans, Kupfers und Bleies, welche als Mineralien vorkommen, während Phosphate des Natriums, Kaliums, Ammoniums, Calciums, Magnesiums und Eisens sich im Thier- und Pflanzenkörper finden und wichtige Bestandtheile der zugeführten Nahrung sind (Lehmann¹).

Die Mineralien enthalten stets Phosphate der dreibasischen Säure. (Boussingault²). Daubrée³) besprach das Vorkommen von Phosphor in den Eruptivgesteinen im Vergleich zum Phosphorgehalt der Meteoriten (Ricciardi⁴).

Die Orthophosphorsäure bildet sich durch Oxydation des Phosphors an der Luft (Leeds⁵) mittelst Salpetersäure, chloresenen und überchloresenen, brom-

Orthophosphorsäure: ¹) Lehmann, Chem. Centr. 1878, S. 495. — ²) Boussingault, Ann. ch. phys. 55, p. 158; Gmel.-Kraut's Handb. 1, Abthl. 2, S. 123. — ³) Daubrée, Monit. sc. [3] 9, p. 1173; JB. 1879, S. 1179. — ⁴) Ricciardi, Gazz. chim. ital. 11, p. 480. — ⁵) Leeds, Ann. Chem. 200, S. 286. — ⁶) de Gasparin, Compt. rend. 92, p. 1322. — ⁷) Wittstock, Gmelin-Kraut's Handb. 1, Abthl. 2, S. 124. — ⁸) Lloyd, Pharm. J. Trans. [3] 11, p. 151; JB. 1880, S. 270. — ⁹) Reinsch, J. pr. Chem. 28, S. 385; Ann. Chem. 48, S. 205. — ¹⁰) Liebig, Ann. Chem. 11, S. 260. — ¹¹) Buchner, Repert. 66, S. 215. — ¹²) Horn, Pharm. J. Trans. [3] 10, p. 468; Ziegler, Pharm. Centr. 26, S. 421. — ¹³) Markoe, Arch. Pharm. [3] 9, S. 531. — ¹⁴) Wenzell, Pharm. J. Trans. [3] 14, p. 24;

sauren, jodsauren, salpetersauren Salzen, Schwefelsäureanhydrid und Schwefelsäure, chloriger, unterchloriger Säure, Stickoxydul, Stickoxyd, Stickstoffdioxid; ferner beim Erhitzen mit vielen Metalloxyden und den Carbonaten der Alkalimetalle. Aus unterphosphoriger Säure entsteht sie durch Erhitzen oder Oxydation mit Chlor-, Brom- oder Jodwasser, unterchloriger Säure, Salpetersäure, Silber-, Quecksilber- und Goldoxyd. Phosphorige Säure wird durch dieselben Oxydationsmittel, aber auch schon durch Stehen an der Luft zu Orthophosphorsäure oxydirt.

Pyro- und Metaphosphorsäure gehen in dreibasische Phosphorsäure über, wenn ihre wässrigen Lösungen erhitzt, oder ihre Salze mit überschüssigem Alkali geglüht oder mit Wasser auf 280° erhitzt werden. Ebenso bewirkt Kochen mit starken Mineralsäuren die Umwandlung. Pyrophosphate gehen auch beim Glühen im Wasserstoffstrom in Orthophosphate über.

Zur Darstellung der Phosphorsäure oxydirt man entweder Phosphor mit Salpetersäure, oder scheidet aus Knochen die Phosphorsäure durch Schwefelsäure ab. Im letzteren Falle wird eine kalkhaltige Säure erhalten. Bezüglich der ersten Methode ist zu bemerken, dass bei Anwendung starker Salpetersäure und gewöhnlichem Phosphor die Einwirkung äusserst heftig wird und Entzündung des an die Decke des Gefässes geschleuderten Phosphors zur Folge haben kann. Nach Wittstock⁷⁾ ist Salpetersäure von 1,1 bis höchstens 1,2 spec. Gew. zu verwenden und das Feuer zu entfernen, sobald die Gasentwicklung (NO) zu heftig wird. 1 Thl. Phosphor bedarf etwa 13 Thle. Säure von 1,2 spec. Gew. Wendet man amorphen Phosphor an, so kann gewöhnliche starke Salpetersäure verwendet werden (v. Schrötter). Die Oxydation geht in diesem Falle ruhig und viel rascher von Statten, was darin seinen Grund hat, dass der amorphe Phosphor nicht schmilzt, und daher dem Angriff der Säure mehr Fläche bietet. Nach erfolgter Lösung wird in einer Porzellanschale eingedampft, worauf bei einer gewissen Concentration Aufbrausen und Gasentwicklung erfolgt, hervorgerufen durch die Umwandlung zuvor gebildeter phosphoriger Säure in Phosphorsäure. Man fügt noch etwas Salpetersäure zu und dampft ein bis die Temperatur auf 188° gestiegen und alle Salpetersäure verdampft ist. War durch zu starkes Erhitzen Pyro- oder Metaphosphorsäure entstanden, so ist das Product mit Wasser zu kochen. Lloyd⁸⁾ empfiehlt zur leichteren Entfernung der Salpetersäure Alkohol zuzufügen und den Salpeteräther abzdampfen. Reinsch⁹⁾ fand, dass bei der Oxydation des Phosphors bei Siedhitze und Luftabschluss wenig Stickoxyd, dagegen sehr viel Stickstoff entwickelt wird, während bei niedriger Temperatur und offenem Gefäss viel Stickoxyd auftritt.

War der Phosphor arsenhaltig, so scheidet sich mitunter Arsen als schwarzes Pulver aus in Folge der reducirenden Wirkung der phosphorigen Säure auf zuerst gebildete arsenige Säure. Liebig¹⁰⁾ schlug vor, das gelöste Arsen durch phosphatische Säure zu entfernen, zweckmässiger aber ist es, dasselbe aus der von Salpetersäure befreiten Lösung durch Schwefelwasserstoff niederschlagen (Wittstock). Die so bereitete Säure enthält kein Ammoniak (Büchner¹¹⁾).

Sehr erleichtert wird die Oxydation des Phosphors durch Salpetersäure, wenn

JB. 1883, S. 313. — ¹⁵⁾ Runyon, Pharm. J. Trans. [3] 14, p. 24, 48. — ¹⁶⁾ Krauthausen, Arch. Pharm. [3] 10, S. 410. — ¹⁷⁾ Pettenkofer, Ann. Chem. 138, S. 57. — ¹⁸⁾ Funke, Gmel-Kraut's Handb. 1, Abth. 2, S. 126. — ¹⁹⁾ Liebig, Ann. Chem. 9, S. 255. — ²⁰⁾ Büchner, Liebig, Wackenroder, Trommsdorff, Dulong, Balard s. Gmel-Kraut's Handb. 1, Abthl. 2, S. 127 u. f. — ²¹⁾ Gregory, Madrell, Ebend. — ²²⁾ Berzelius, Lehrb. 2, S. 61. — ²³⁾ Neustadt, Dingl. pol. J. 159, S. 441. — ²⁴⁾ Thompson, Pharm. J. Trans. 8, p. 523; JB. 1849, S. 229. — ²⁵⁾ Persoz, Compt. rend. 49, p. 91; JB. 1859, S. 74. — ²⁶⁾ Colson u. Houzé, Bull. soc. chim. [2] 33, p. 563; Chem. Ind. 1880, S. 140 Pat. — ²⁷⁾ Rose, Chem. Ztg. 1881, S. 160. — ²⁸⁾ Berthelot, Ann. ch. phys. [5] 14, p. 441; JB. 1878, S. 35, 441. — ²⁹⁾ Schiff, Ann. Chem. 113, S. 183. — ³⁰⁾ Watts, Chem. News 12, p. 160; JB. 1865, S. 137. — ³¹⁾ Luckow, Zeitschr. anal. Chem. 1880, S. 1. — ³²⁾ Bartoli u. Papasogli, Gazz. chim. it. 11, p. 239, 468; 12, p. 113, 117, 125; JB. 1882, S. 163. — ³³⁾ Nadina Sieber, Pharm. J. Trans. [3] 9, p. 598. — ³⁴⁾ Ross, Chem. News 46, p. 179 u. f.; JB. 1882, S. 1254. — ³⁵⁾ Schlösing, Bull. soc. chim. [2] 2, p. 350; JB. 1864, S. 692. — ³⁶⁾ Thénard, Vauquelin, Gmel-Kraut's Handb. 1, Abthl. 2, S. 129. — ³⁷⁾ Bunsen, Ann. Chem. 136, S. 257. — ³⁸⁾ Pilster, Chem. Ind. 1878, S. 398. — ³⁹⁾ Berthelot, Compt. rend. 86, p. 1392; JB. 1878, S. 96. — ⁴⁰⁾ Berthelot u. Longuinine, JB. 1875, S. 69. — ⁴¹⁾ Joly, Compt. rend. 94, p. 529; JB. 1882, S. 21. — ⁴²⁾ Kostitscheff, Ber. 1880, S. 2402, Corresp. — ⁴³⁾ Fiedler, Landw. Versuchsst. 26, S. 135. — ⁴⁴⁾ D. P. 21240, vom 27. Jan. 1882. — ⁴⁵⁾ D. P. Ber. 1884, S. 1847. — ⁴⁶⁾ D. P. Ber. 1884, S. 391. — ⁴⁷⁾ JB. 1878, S. 35, 441. — ⁴⁸⁾ Pharm. J. 1884, S. 644; Ber. 1884, S. 161. — ⁴⁹⁾ Hager, Comm. z. Pharm. germ. — ⁵⁰⁾ Joly, Compt. rend. 102, p. 316.

man derselben etwas Jod zuzügt. Die Reaction geht dann schon bei gewöhnlicher Temperatur von statten. Das Jod erzeugt Jodphosphor, bei dessen Oxydation das Jod wieder als solches abgeschieden wird und von Neuem sich mit Phosphor verbindet. Beim starken Eindampfen der Flüssigkeit zur Entfernung der überschüssigen Salpetersäure verflüchtigt sich auch das Jod (Horn, Ziegler¹²). Markoe¹³) empfiehlt Brom und Wasser zu der Salpetersäure von 1,42 spec. Gew. und dem Phosphor zuzufügen. Wenzell¹⁴) empfahl zur Darstellung von Phosphorsäure die langsame Oxydation des Phosphors an der Luft zu benutzen, und construirte einen dazu geeigneten Apparat. Ebenso Runyon¹⁵). Zur Ausscheidung des Arsens durch die gebildete phosphorige Säure ist nach Ersterem Erhitzen auf 160°, nach Letzterem auf 190° bis 200° erforderlich. Nach dem Filtriren wird mit Salpetersäure fertig oxydirt. Krauthausen¹⁶) empfiehlt Salpetersäure von genau 1,197 spec. Gew. Statt Phosphor mit Salpetersäure zu oxydiren, empfahl Pettenkofer¹⁷) den bei der Bereitung von Jodwasserstoff aus Phosphor, Jod und Wasser bleibenden, phosphorigen und Phosphorsäure enthaltenden Rückstand mit Salpetersäure zu oxydiren. So erhaltene Säure ist auch bei Arsengehalt des Phosphors frei von Arsen und von Jod.

Zur Darstellung reiner Phosphorsäure empfahl Joly⁵⁰) von dem leicht krystallisirbaren Monoammoniumphosphat auszugehen, dasselbe mit concentrirter Salzsäure zu zersetzen, den nach dem Erkalten ausgeschiedenen Salmiak zu entfernen, die überschüssige Salzsäure und Salmiak durch Erhitzen unter Zusatz kleiner Mengen Salpetersäure zu beseitigen und schliesslich auch die Salpetersäure durch Erhitzen in einer Platinschale auszutreiben.

Zur Bereitung der Phosphorsäure aus Knochenasche (weiss gebrannten Knochen) digerirt man 100 Thle. derselben mit 96 Thln. engl. Schwefelsäure, welche mit der 10- bis 16fachen Menge Wasser verdünnt ist. Die Digestion muss mindestens einen Tag dauern, und zuletzt ist bis zum Kochen zu erhitzen (Funke¹⁸). Liebig¹⁹) wendet gleiche Theile Knochenasche und Schwefelsäure an, und fällt den gelösten Kalk nachträglich durch Schwefelsäure. Das Product enthält noch Magnesia, welche nur durch Auflösen in Weingeist und Füllen mit Ammoniumcarbonat entfernt werden kann. Die Art und Weise der Reinigung der Phosphorsäure wurde von Büchner, Liebig, Wackenroder, Trommsdorff, Dulong, Balard²⁰), Gregory und Madrell²¹) besprochen. Berzelius²²) zersetzt die Knochenasche durch Salpetersäure, fällt mit essigsaurem Blei und zerlegt dieses durch Schwefelsäure. Neustadt²³) zerlegt die Knochenasche durch Salzsäure und fällt mit Natriumsulfat; die abfiltrirte Flüssigkeit wird mit Soda neutralisirt, filtrirt und mit Bariumchlorid gefällt, worauf der aus Bariumphosphat und -sulfat bestehende Niederschlag noch mit Schwefelsäure zerlegt wird zur Abscheidung der Phosphorsäure. Thompson²⁴) zersetzt die Knochenasche durch Oxalsäure, filtrirt, dampft ein und glüht. Persoz²⁵) fällt die Phosphorsäure aus der Lösung der Knochenasche in Säure durch Eisenoxyd oder Thonerde, zerlegt den Niederschlag mit Schwefelsäure, zieht die Phosphorsäure mit Weingeist aus, dampft ein und verjagt durch starkes Abdampfen auch die überschüssige Schwefelsäure.

Colson und Houzé²⁶) extrahiren die natürlichen Phosphate mit Salzsäure und fällen das Filtrat durch Schwefelsäure resp. Natriumsulfat⁴⁴). Zur Gewinnung roher Phosphorsäure für Düngerfabrikation aus phosphorhaltigen Metallschlacken gab Bocoëur ein Verfahren, ebenso Thomas und Troynam⁴⁵), Schiwa⁴⁶). Zur Entfernung des Gypses aus der Phosphorsäure setzt A. Rose²⁷) für Zwecke der Zuckerfabrikation Bariumphosphat zu und zuletzt eine Lösung von oxalsaurem Barium in Phosphorsäure.

Die Orthophosphorsäure giebt mit Silbernitrat und ein wenig Ammoniak einen gelben Niederschlag, mit Baryt-, Strontian- und Kalkwasser eine weisse Fällung; dagegen fällt sie Chlorbarium- und Chlorstrontiumlösung, sowie Eiweislösung nicht⁴⁷). Die Phosphorsäure kann nach Bertholot²⁸) in bei 41,75° schmelzenden Krystallen erhalten werden. Huskisson⁴⁸) gab nähere Beschreibung des Krystallisationsvorganges. Die beim Abdampfen im Vacuum erhaltenen tafelförmigen Krystalle werden an der Luft sofort undurchsichtig. Sie bewirken in einer Säure von 1,750 augenblicklich Krystallisation unter Wärmeentwicklung. Im concentrirten Zustande stellt die Säure einen dicken Syrup dar, das specif. Gewicht der reinen Säure H_3PO_4 ist nach Schiff²⁹) 1,88; dasjenige der verdünnten Säure entspricht bei 15° folgendem Gehalt an Phosphorsäure H_3PO_4 :

Spec. Gew.	Gehalt an H_3PO_4	Spec. Gew.	Gehalt an H_3PO_4
1,3840	54 Proc.	1,1065	18 Proc.
1,2398	36 "	1,0688	12 "
1,1463	24 "	1,0333	6 "

Watts³⁰) hat ebenfalls eine Tabelle mitgetheilt. Die ausführlichste Tabelle ist folgende von Hager⁴⁹) angegebene (s. f. S.):

Gehalt wässriger Phosphorsäure nach Hager.
Temperatur 17,5°.

Spec. Gew.	Proc. P ₂ O ₅	Proc. PO ₄ H ₃	Spec. Gew.	Proc. P ₂ O ₅	Proc. PO ₄ H ₃	Spec. Gew.	Proc. P ₂ O ₅	Proc. PO ₄ H ₃	Spec. Gew.	Proc. P ₂ O ₅	Proc. PO ₄ H ₃
1,809	68	93,67	1,543	51,5	70,94	1,325	35	48,21	1,155	18,5	25,48
1,800	67,5	92,99	1,536	51	70,26	1,319	34,5	47,52	1,150	18	24,80
1,792	67	92,30	1,528	50,5	69,57	1,314	34	46,84	1,145	17,5	24,11
1,783	66,5	91,61	1,521	50	68,88	1,308	33,5	46,15	1,140	17	23,42
1,775	66	90,92	1,513	49,5	68,19	1,303	33	45,46	1,135	16,5	22,73
1,766	65,5	90,23	1,505	49	67,50	1,298	32,5	44,77	1,130	16	22,04
1,758	65	89,54	1,498	48,5	66,81	1,292	32	44,08	1,126	15,5	21,35
1,750	64,5	88,85	1,491	48	66,12	1,287	31,5	43,39	1,122	15	20,66
1,741	64	88,16	1,484	47,5	65,43	1,281	31	42,70	1,118	14,5	19,97
1,733	63,5	87,48	1,476	47	64,75	1,276	30,5	42,01	1,113	14	19,28
1,725	63	86,79	1,469	46,5	64,06	1,271	30	41,33	1,109	13,5	18,60
1,717	62,5	86,10	1,462	46	63,37	1,265	29,5	40,64	1,104	13	17,91
1,709	62	85,41	1,455	45,5	62,68	1,260	29	39,95	1,100	12,5	17,22
1,701	61,5	84,72	1,448	45	61,99	1,255	28,5	39,26	1,096	12	16,53
1,693	61	84,03	1,441	44,5	61,30	1,249	28	38,57	1,091	11,5	15,84
1,685	60,5	83,34	1,435	44	60,61	1,244	27,5	37,88	1,087	11	15,15
1,677	60	82,65	1,428	43,5	59,92	1,239	27	37,19	1,083	10,5	14,46
1,669	59,5	81,97	1,422	43	59,23	1,233	26,5	36,50	1,079	10	13,77
1,661	59	81,28	1,415	42,5	58,55	1,228	26	35,82	1,074	9,5	13,09
1,653	58,5	80,59	1,409	42	57,86	1,223	25,5	35,13	1,070	9	12,40
1,645	58	79,90	1,402	41,5	57,17	1,218	25	34,44	1,066	8,5	11,71
1,637	57,5	79,21	1,396	41	56,48	1,213	24,5	33,75	1,062	8	11,02
1,629	57	78,52	1,389	40,5	55,79	1,208	24	33,06	1,058	7,5	10,33
1,621	56,5	77,83	1,383	40	55,10	1,203	23,5	32,37	1,053	7	9,64
1,613	56	77,14	1,377	39,5	54,41	1,198	23	31,68	1,049	6,5	8,95
1,605	55,5	76,45	1,371	39	53,72	1,193	22,5	30,99	1,045	6	8,26
1,597	55	75,77	1,365	38,5	53,04	1,188	22	30,31	1,041	5,5	7,57
1,589	54,5	75,08	1,359	38	52,35	1,183	21,5	29,62	1,037	5	6,89
1,581	54	74,39	1,354	37,5	51,66	1,178	21	28,93	1,033	4,5	6,20
1,574	53,5	73,70	1,348	37	50,97	1,174	20,5	28,24	1,029	4	5,51
1,566	53	73,01	1,342	36,5	50,28	1,169	20	27,55	1,025	3,5	4,82
1,559	52,5	72,32	1,336	36	49,59	1,164	19,5	26,86	1,021	3	4,13
1,551	52	71,63	1,330	35,5	48,90	1,159	19	26,17	1,017	2,5	3,44

Bei Erhöhung oder Erniedrigung der Temperatur um 1° vermindert resp. erhöht sich das spezifische Gewicht einer Phosphorsäure von

Proc. P ₂ O ₅	Proc. P ₂ O ₅
56 bis 68 ungefähr um 0,001	26 bis 35 ungefähr um 0,00052
46 " 55 " " 0,00082	15 " 25 " " 0,0004
36 " 45 " " 0,00068	10 " 14 " " 0,00035

Bartoli und Pappasogli³²⁾ erhielten bei Anwendung von Kohlepolen bei der Elektrolyse der Phosphorsäure einen phosphorhaltigen Körper, den sie Phosphormellogen nennen. Durch den elektrischen Strom wird Phosphorsäure nach Luckow³¹⁾ nicht zerlegt. Phosphorsäure verhindert nach Nadina Sieber³³⁾ schon bei weniger als 0,5 Proc. vollkommen die Fäulnis.

Die Orthophosphorsäure bildet drei Reihen von Salzen, die normalen M'₃PO₄, die sekundären M'₂HPO₄ und die primären oder zweifach-sauren Salze M'H₂PO₄.

In der Glühhitze entlassen die beiden letzten Arten von Phosphaten Wasser und gehen in Pyro- resp. Metaphosphate über; sonst sind alle phosphorsauren Salze, wenn sie keine flüchtige Base enthalten, feuerbeständig und schmelzen meist zu glasigen Massen. Ein Gemenge von Phosphorsäure und Borsäure empfahl Ross³⁴⁾ als Ersatz des Borax bei Löthrohrversuchen. Kohle reducirt die Phosphate der Alkalien in der Glühhitze nur bei Gegenwart von Kieselsäure; die übrigen Phosphate werden unter Abscheidung freien Phosphors reducirt, doch wird Aluminiumphosphat nach Schlösing³⁵⁾ nur reducirt, wenn noch Kalk zugegen ist. Eisen- und Nickelphosphat halten auch bei Weissgluth Phosphor zurück.

Kalium bildet, mit Phosphaten erhitzt, Phosphorkalium, welches nach dem Entfernen des freien Kaliums durch Quecksilber, mit Wasser benetzt, Phosphor-

wasserstoff liefert, das am Geruch leicht zu erkennen ist (Thénard, Vauquelin³⁶). Statt des Kaliums kann auch Natrium oder Magnesium verwendet werden (Bunsen³⁷).

Schwefelsäure zersetzt alle Phosphate. Wird ein Phosphat mit Schwefelsäure benetzt, am Platindraht in die Löthrohrflamme gebracht, so zeigt sich eine grüne Flammenfärbung.

Normale Phosphate werden durch schweflige Säure unter erhöhtem Druck in saure Phosphate übergeführt, was Piltzer³⁸) für die Gewinnung der letzteren vorschlug.

Die Bildungswärme der Erdphosphate hat Berthelot³⁹) untersucht.

Ueber die Neutralisationserscheinungen bei Anwendung verschiedener Indicatoren haben Berthelot und Longuinine⁴⁰) Versuche angestellt, deren Resultat von Joly⁴¹) bei Anwendung von Orange 3 (Helianthin) und Tropäolin bestätigt wurde.

Für die Ernährung der Pflanzen spielt die im Erdboden enthaltene Phosphorsäure eine wichtige Rolle. Der grössere Theil der Phosphorsäure ist im Boden in Form unlöslicher Phosphate enthalten, doch werden dieselben durch mancherlei Ursachen löslich gemacht, „aufgeschlossen“. So soll nach Kottschiff⁴²) schon das Wasser aus den Eisen- und Aluminiumphosphaten des Bodens Phosphorsäure frei machen (?), welche vorhandenes Calciumcarbonat zersetze und Calciumphosphat bilde. Die Gegenwart von Chilisalpeter begünstigt nach Fiedler⁴³) die Absorption der Phosphorsäure, so dass unter Umständen die sogenannte „zurückgegangene“ Phosphorsäure mit der löslichen gleichwerthig wird (s. Phosphorsäure, Erkennung und Bestimmung).

b. Pyrophosphorsäure $P_2O_7H_2$.

Kann in Krystallen erhalten werden durch jahrelanges Stehen von glasiger Metaphosphorsäure an feuchter Luft¹). Durch Abdampfen wässriger Orthophosphorsäure in einer Platinschale, bis die Temperatur 213° zeigt, wird eine 23 Proc. Wasser enthaltende glasige Säure erhalten²).

Wässrige Lösung von Pyrophosphorsäure wird durch Füllen von Natriumpyrophosphat mit Bleiacetat und Zerlegen des Bleipyrophosphats durch Schwefelwasserstoff erhalten.

Die wässrige Lösung der Säure bleibt nach Graham auch bei $\frac{1}{2}$ jährigem Aufbewahren unverändert, durch Erhitzen aber geht die Lösung der Pyrophosphorsäure in Orthophosphorsäure über.

Die Lösung der Pyrophosphorsäure fällt Silbernitrat weiss, erdig; Eiweisslösung sowie Barium- und Calciumchlorid werden nicht gefällt.

Mit Alkali neutralisirt giebt die Lösung der Pyrophosphorsäure mit Luteokobaltchlorid sogleich eventuell beim Schütteln einen röthlichgelben, krystallinischen Niederschlag, während die Alkalisalze der Ortho- und Metasäure erst nach einigen Stunden Niederschläge geben³).

Salze der Pyrophosphorsäure, Pyrophosphate genannt, entstehen aus Pyrophosphorsäure und dem betreffenden Metalloxyd resp. -hydroxyd; ferner beim Glühen von 1 Mol. Ortho- oder Metaphosphorsäure mit 2 Mol. einer einsäurigen resp. 1 Mol. einer zweiseurigen Basis; durch Erhitzen von Dinatriumorthophosphat auf 240° (Rose), Disilberorthophosphat auf 170°⁴), normalem Silberorthophosphat mit Phosphorsäure und Füllen mit Aether⁵). Die Salze enthalten entweder 4 Atome einwerthiger Metalle oder nur 2 Atome, an Stelle von Wasserstoff in der Säure.

Die Salzlösungen fallen Silbernitrat weiss, desgleichen Bariumchlorid⁶). Die normalen löslichen Salze reagiren schwach alkalisch gegen Lackmus, die halbgesättigten sauer. Viele Pyrophosphate der Schwermetalle sind in Natriumpyrophosphatlösung löslich⁷). Schwefelsäure fällt sie wieder aus, löst aber im Ueberschuss wieder auf. Wird dann erwärmt, so scheidet sich das Pyrophosphat (unverändert⁸) wieder aus, ist aber jetzt unlöslich in Natriumpyrophosphat.

Erhitzen mit Wasser auf 280° wandelt die Pyrophosphate in $\frac{2}{3}$ gesättigte Orthophosphate (Reynoso). Natriumpyrophosphatlösung bildet beim Kochen

Pyrophosphorsäure: ¹) Peligot, Ann. ch. phys. 73, p. 286; J. pr. Chem. 21, S. 169. — ²) Graham, Gmel.-Kraut's Handb. 1, Abthl. 2, S. 122. — ³) Braun, Zeitschr. anal. Chem. 3, S. 468. — ⁴) Schwarzenberg, Ann. Chem. 65, S. 161. — ⁵) Hurtzig u. Geuther, Ebend. 111, S. 159. — ⁶) Graham u. Lassaigue, Gmel.-Kraut's Handb. 1, Abthl. 2, S. 132. — ⁷) Gladstone, Chem. Soc. J. [2] 5, p. 435; JB. 1867, S. 146. — ⁸) Girard, Compt. rend. 66, p. 797; JB. 1863, S. 147. — ⁹) Weber, Ann. Phys. 76, S. 21.

mit Schwefel Thiosulfat und Orthophosphorsäure⁶⁾. Kochen mit Säuren, am besten Schwefelsäure, erzeugt Orthophosphorsäure aus den Pyrophosphaten⁹⁾; Schmelzen der letzteren mit Alkalicarbonat bewirkt ebenfalls die Bildung von Orthophosphaten. Krystallisierte Pyrophosphate des Aluminiums, Eisens und Chroms erhielten Hautefeuille und Margottet²⁾ neben Metaphosphaten (s. diese).

c. Metaphosphorsäure HPO_3 .

Die durch Auflösen von Phosphorpentoxyd in Wasser zu erhaltende saure Flüssigkeit enthält Metaphosphorsäure. Dieselbe unterscheidet sich von Phosphorsäure und Pyrophosphorsäure dadurch, dass sie Eiweisslösung fällt und mit Silbernitrat einen weissen gallertartigen Niederschlag bildet.

Auch beim stärkeren Erhitzen syrupdicker Phosphorsäure entsteht unter Wasseraustritt Metaphosphorsäure (Zwischenproduct ist Pyrophosphorsäure). Die Masse erstarrt glasartig und führt den Namen glasige oder eisartige Phosphorsäure (*Acidum phosphoricum glaciale*).

Auch aus phosphoriger Säure und Chlor oder Brom wird Metaphosphorsäure gebildet (Gustavson), ebenso aus Ortho- und Pyrophosphorsäure bei Einwirkung von Phosphortrichlorid oder -oxychlorid (Geuther).

Die glasige Säure ist sehr hygroskopisch und zerfliesst an feuchter Luft.

Wird die Lösung der Metaphosphorsäure längere Zeit stehen gelassen, oder erhitzt, am besten unter Zusatz von Salpetersäure, so geht die Metasäure in Orthophosphorsäure über.

Mit Phosphorpentachlorid erzeugt Metaphosphorsäure Phosphoroxychlorid und Salzsäure.

Die eigentliche Metaphosphorsäure HPO_3 ist eine einbasische Säure. Es sind jedoch gleich zusammengesetzte Säuren bekannt, welche als solche oder in ihren Salzen sich von jener durch verschiedene Reactionen wesentlich unterscheiden. Es sind dies die sogenannten condensirten Phosphorsäuren.

Durch Erhitzen von Phosphorsalz (Ammonium-Natriumorthophosphat $\text{PO}_4\text{H} \cdot \text{NaNH}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$) entsteht schliesslich eine bei raschem Erkalten glasartig erstarrende Masse, welche das Natriumsalz einer Metaphosphorsäure enthält, deren Eigenschaften mit den oben angegebenen übereinstimmen, nur fällt sie nach Rose Bariumchloridlösung nicht sofort, sondern erst nach einiger Zeit.

Wurde das Phosphorsalz jedoch nicht so stark erhitzt, so theilt sich der Rückstand beim Uebergiessen mit Wasser in eine lösliche, krystallisirbare und eine unlösliche Substanz.

Die krystallisierte Verbindung besitzt die empirische Zusammensetzung $\text{PO}_3\text{Na} + 2\text{H}_2\text{O}$ und wird auch erhalten, wenn die geschmolzene glasige Masse sehr langsam abgekühlt wird. Die in dem krystallisirten Natriumsalz enthaltene Säure giebt mit Erd- und Metallsalzen (excl. Bleisalzen) keine Niederschläge. Das Silbersalz krystallisirt schön und hat die Formel $3\text{PO}_3\text{Ag} + 2\text{H}_2\text{O}$. Nach Fleitmann und Henneberg ist es das Salz einer Trimetaphosphorsäure $\text{P}_3\text{O}_9\text{H}_3$.

Die unlösliche, aus Phosphorsalz erhaltene Natriumverbindung ist nach Fleitmann das Salz einer zweibasischen Säure, der Dimetaphosphorsäure $\text{P}_2\text{O}_6\text{H}_2$. Madrell erhielt Salze dieser Säure durch Erhitzen von Basen oder deren flüchtige Säuren enthaltenden Salzen mit Phosphorsäure auf 316° .

Durch Erhitzen von Bleioxyd mit Phosphorsäure erhielt Fleitmann ein in Prismen krystallisirendes Bleisalz, in welchem er eine Tetrametaphosphorsäure annimmt.

Die im glasigen Product aus Phosphorsalz vorhandene Säure bezeichnet Fleitmann als Hexametaphosphorsäure $\text{P}_6\text{O}_{18}\text{H}_6$.

Durch Zusammenschmelzen von Natriummetaphosphat mit -pyrophosphat oder -orthophosphat erhielten Fleitmann und Henneberg*) auch Natriumsalze, welche den Säuren $\text{P}_4\text{O}_{12}\text{H}_4$ und $\text{P}_{10}\text{O}_{31}\text{H}_{10}$ entsprachen. Kraut und Uellmann**) bestätigten die Zusammensetzung dieser Salze. Die ersteren Salze zu Grunde liegende Säure wird als Tetrakisphosphorsäure, die andere als Dekaphosphorsäure bezeichnet.

Salze der Phosphorsäuren, Phosphate.

a. Orthophosphorsäure-Salze, Orthophosphate.

Aluminiumsalze. Phosphate des Aluminiums finden sich vielfach als Mineralien, z. B. Türkis, Evansit, Sphärit, Angelit, Peganit, Wawellit. Aus Alaun-

*) Ann. Chem. 65, S. 332. — **) Ebend. 118, S. 99.

lösung fällt Dinatriumphosphat einen 2 Mol. Al_2O_3 auf 1 Mol. P_2O_5 enthaltenden Niederschlag (Munroe¹⁾). Die auf gleiche Weise entstehende Verbindung $\text{P}_2\text{O}_5\text{Al}_2$ geht, mit Ammoniak digerirt, in die erst genannte über (Wittstein²). Ein 3 Mol. Al_2O_3 auf 2 P_2O_5 enthaltende Verbindung entsteht aus saurem Aluminiumphosphat und Ammoniak (Fuchs³, Millot⁴). Die Verbindung $\text{P}_2\text{O}_5\text{Al}_2$ bildet sich auf Zusatz von Dinatriumphosphat zu Alaunlösung bis kein weiterer Niederschlag mehr entsteht. Millot behandelt den Niederschlag mit Essigsäure; ebenso die durch Ammoniak aus salzsaurer Lösung von Aluminiumphosphat erhaltene Fällung. Weisses Pulver, lufttrocken 9 Mol., neben Schwefelsäure getrocknet 6 Mol. Wasser enthaltend [Rammelsberg⁵, Millot, Wittstein]. Unschmelzbar in der Glühhitze. Mit Eisen und Kieselsäure geschmolzen liefert sie Phosphoreisen (Schlösing⁶). Kaliumcarbonat entzieht beim Schmelzen oder beim Kochen mit seiner Lösung dem Aluminiumphosphat nur einen Theil der Phosphorsäure (Rammelsberg gegen Vauquelin⁷). Kalilauge löst leicht; Salmiak fällt wieder aus.

In wässrigen Mineralsäuren löslich, nicht in organischen Säuren. Die salzsäure Lösung mit Weinsäure und Ammoniak versetzt scheidet auf Zusatz von Chlormagnesium alle Phosphorsäure als Ammonium-Magnesiumphosphat ab (Otto).

Aus der salpetersauren Lösung fällt Bleiacetat einen Theil der Phosphorsäure, ebenso Silbernitrat nach Zusatz von wenig Ammoniak (Fuchs). Löslich in Aluminiumsalzlösungen (Fleischer⁸).

Durch Auflösen in Salzsäure und Fällen mit Ammoniak erhielt Rammelsberg die Verbindung $4\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{P}_2\text{O}_5 + 18\text{H}_2\text{O}$. Andere Aluminiumphosphate von complicirter Zusammensetzung erhielten Schweitzer⁹ und Ludwig¹⁰. Die Verbindung $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{P}_2\text{O}_5 + 16\text{H}_2\text{O}$ entsteht nach Millot aus Aluminiumsulfat und primärem Ammoniumsulfat. Ein saures Phosphat von der Zusammensetzung $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{P}_2\text{O}_5 + 8\text{H}_2\text{O}$ erhielt Millot beim Behandeln des vorhergehenden mit Phosphorsäure.

Ueber Vorschläge zur technischen Gewinnung von Aluminiumphosphat aus phosphorhaltigen Eisenerzen s. Jacobi¹¹, Bauer¹² und Gautier¹³.

Aus der Lösung des Calciumcarbonats in kohlensaurem Wasser nimmt Thonerdehydrat Phosphorsäure auf (Warrington¹⁴). Alaun zersetzt sich beim Kochen mit überschüssigem Ammonium-Magnesiumphosphat, wobei die Flüssigkeit neutral bleibt [Erlenmeyer und Levinstein¹⁵].

Phosphorsäure-Salze etc. 1) Munroe, Ann. Chem. 159, S. 638. — 2) Wittstein, Rep. Br. Assoc. [2] 64, p. 332; JB. Berzel. 27, S. 167. — 3) Fuchs, Schweigg. J. 24, S. 121. — 4) Millot, Compt. rend. 82, p. 89; JB. 1876, S. 244. — 5) Rammelsberg, Ann. Phys. 64, S. 405. — 6) Schlösing, Compt. rend. 67, p. 1247; JB. 1868, S. 857. — 7) Vauquelin, Ann. chim. 96, p. 213; Ann. ch. phys. 21, p. 138. — 8) Fleischer, Zeitschr. anal. Chem. 6, S. 28. — 9) Schweitzer, Ber. 3, S. 310; 6, S. 28. — 10) Ludwig, Arch. Pharm. [2] 59, S. 19; JB. 1849, S. 230. — 11) Jacobi, Dingl. pol. J. 201, S. 245. — 12) Bauer, Hoffmann's Entwickl. d. chem. Industrie 1875, S. 644. — 13) Gautier, Chem. Centr. 1876, S. 169. — 14) Warrington, Chem. Soc. J. [2] 6, p. 1; J. pr. Chem. 104, S. 316. — 15) Erlenmeyer u. Levinstein, Zeitschr. Chem. 3, S. 572. — 16) Berzelius u. Watt s. Gmel.-Kraut's Handb. 2, S. 668. — 17) Erlenmeyer, Ann. Chem. 194, S. 176. — 18) Kostitscheff, JB. 1880, S. 1323. — 19) Wagner, Chem. Ztg. 1881, S. 247, 263. — 20) Erlenmeyer, Ber. 1881, S. 1869. — 21) de Koninck u. Thariat, Zeitschr. anal. Chem. 1884, S. 90. — 22) Grandeaun, Compt. rend. 95, p. 921; JB. 1882, S. 278. — 23) Berzelius, Gmel.-Kraut's Handb. 1, Abthl. 2, S. 527. — 24) Kraut, Chem. Centr. 1855, S. 894. — 25) Sestini, Gazz. chim. ital. 9, p. 298; Ber. 1879, S. 1927. — 26) Herapath, Chem. Soc. J. 2, p. 70; JB. 1849, S. 775. — 27) Rammelsberg, Ber. 3, S. 278. — 28) Schiff, Ann. Chem. 112, S. 88. — 29) Buignet, JB. 1861, S. 15. — 30) Mitscherlich, Ann. ch. phys. 19, S. 385. — 31) Lossen, Ann. Chem. Suppl. 6, S. 220. — 32) Proust, Brooke s. Gmel.-Kraut's Handb. 1, Abth. 2, S. 528. — 33) Graham, Ebend. 2, S. 272. — 34) Rotondi, Annali di Chim. 74, p. 129; Ber. 1882, S. 1441. — 35) Berzelius, Mitscherlich, Ludwig, Malaguti, Bischof, Rose, Brett, Wittstein s. Gmel.-Kraut's Handb. 2, S. 272. — 36) Skey, Chem. News 22, p. 61; Chem. Centr. 1870, S. 677. — 37) Erlenmeyer, N. Jahrb. Pharm. 7, S. 225; JB. 1857, S. 145. — 38) Setschenow, Chem. Centr. 1875, S. 97. — 39) Gerland, J. pr. Chem. [2] 4, S. 125. — 40) Erlenmeyer, N. Jahrb. Pharm. 7, S. 225; JB. 1857, S. 145. — 41) Deville u. Caron, Ann. ch. phys. [3] 67, p. 451; JB. 1863, S. 145. — 42) Rose, Ann. Phys. 8, S. 211. — 43) Ludwig, Arch. Pharm. [2] 56, S. 265. — 44) Rose, Guyton, Morveau, Berzelius s. Gmel.-Kraut's Handb. 2, S. 313. — 45) de Schulten, Compt. rend. 96, p. 706; Bull. soc. chim. [2] 39, p. 500; JB. 1883, S. 348. — 46) Vauquelin, Gmelin's Handb. 5. Aufl. 2, S. 269. — 47) Rössler, Zeitschr. anal. Chem. 1878, S. 148. — 48) Ber-

Phosphorsaures Aluminium-Lithium kommt natürlich vor als Amblygonit und Montebrasit $3(\text{LiNa})\text{F} \cdot 2\text{Al}_2(\text{PO}_4)_3$; wurde künstlich von Berzelius und Watts¹⁶⁾ dargestellt.

Phosphorsaures Aluminium-Calcium. Tavistockit, Kirrolith, Attacolith, Amphithalit, Herderit, Svanbergit s. Gmelin-Kraut's Handb. II, S. 670.

Phosphorsaures Aluminium-Magnesium s. Gmelin-Kraut's Handb. II, S. 670.

Monoaluminiumphosphat $(\text{PO}_4\text{H}_2)_2\text{Al}_2$ scheidet sich nach Erlenmeyer¹⁵⁾ aus einer Lösung von Trialuminiumphosphat in Phosphorsäure beim Abdampfen aus.

Weisses zerfliesaliches Krystallmehl. Aus der Lösung desselben scheiden sich auch Kryställchen von Mono-Dialuminiumphosphat $(\text{PO}_4\text{H}_2)_2\text{Al}_2 \cdot \text{PO}_4\text{H} + \text{H}_2\text{O}$ ab.

Trialuminiumphosphat $(\text{PO}_4)_3\text{Al}_3 + 4\text{H}_2\text{O}$ entsteht beim Kochen des sauren Salzes mit der 20fachen Menge Wasser.

Im Erdboden setzt sich nach Kostitscheff¹⁸⁾ und R. Wagner¹⁹⁾ Aluminiumphosphat und Eisenphosphat mit Calciumcarbonat um.

zelius, Mitscherlich, Fuchs, Rose s. Gmel. Handb. 5. Aufl. 3, S. 120. — ⁴⁹⁾ Heintz, Ann. Phys. 73, S. 119. — ⁵⁰⁾ Gerhardt, Ann. ch. phys. [3] 22, p. 505. — ^{50a)} Zeitschr. Kryst. 7, S. 284. — ^{50b)} Monit. scient. [3] 10, p. 447; JB. 1880, S. 329. — ⁵¹⁾ Manross, Ann. Chem. 82, S. 348. — ⁵²⁾ Deville u. Caron Ann. ch. phys. [3] 67, p. 451; JB. 1863, S. 145; Compt. rend. 47, p. 985; JB. 1858, S. 72. — ⁵³⁾ Debray, Ann. ch. phys. [3] 61, p. 419; JB. 1860, S. 72. — ⁵⁴⁾ Stromeyer, Gmelin's Handb. 5. Aufl. 3, S. 54. — ⁵⁵⁾ Drewsen, Gmel.-Kraut's Handb. 3, S. 74. — ⁵⁶⁾ Rossi, Gazz. chim. ital. 11, p. 243; JB. 1881, S. 1295. — ⁵⁷⁾ Bischof, Dingl. pol. J. 237, S. 51, 136. — ⁵⁸⁾ Wibel, Ber. 7, S. 220. — ⁵⁹⁾ Warrington, Chem. Soc. J. [2] 11, p. 983; JB. 1873, S. 253. — ⁶⁰⁾ Müller, J. pr. Chem. 80, S. 193. — ⁶¹⁾ Erlenmeyer, Zeitschr. Chem. 1860, S. 570. — ⁶²⁾ Berzelius, Saussure s. Gmel.-Kraut's Handb. 2, S. 365, 366. — ⁶³⁾ L'Hôte, Compt. rend. 88, p. 295; JB. 1879, S. 1126. — ⁶⁴⁾ Wittstein, Pharm. Viertelj. 15, S. 189; JB. 1866, S. 168. — ⁶⁵⁾ Ludwig, Arch. Pharm. [2] 69, S. 286; JB. 1852, S. 361. — ^{65a)} Arch. Pharm. [3] 11, S. 416. — ^{65b)} Russ. Zeitschr. Pharm. 16, S. 385; JB. 1877, S. 248. — ⁶⁶⁾ Völcker, JB. 1862, S. 131. — ⁶⁷⁾ Phillips, Ann. Phil. 22, S. 188; Gmel.-Kraut's Handb. 2, S. 367. — ⁶⁸⁾ Lassaigue, J. chim. méd. [3] 3, p. 11; 4, p. 536; JB. 1847/1848, S. 341. — ⁶⁹⁾ Liebig, Ann. Chem. 106, S. 185. — ⁷⁰⁾ Thomson, Ann. Phil. 17, S. 12. — ⁷¹⁾ Wöhler, Ann. Phys. 4, S. 166. — ⁷²⁾ Liebig, Ann. Chem. 61, S. 128. — ⁷³⁾ Fresenius, Neubauer u. Luck, Zeitschr. anal. Chem. 10, S. 133. — ⁷⁴⁾ Hünefeld, Arch. d. med. Erf. 1826, S. 520. — ⁷⁵⁾ Delkeskamp, Morveau s. Gmel.-Kraut's Handb. 2, S. 367. — ⁷⁶⁾ Vauquelin, J. Phys. 85, S. 126. — ⁷⁷⁾ Wöhler, Ann. Chem. 98, S. 143. — ⁷⁸⁾ Hayes, Edinb. n. phil. J. 5, S. 378; Chem. Centr. 1857, S. 446. — ⁷⁹⁾ Terreil, Bull. soc. chim. [2] 35, p. 548; JB. 1881, S. 1289. — ⁸⁰⁾ Erlenmeyer, Ber. 1881, S. 1253. — ⁸¹⁾ Liebig, Ann. Chem. 106, S. 196. — ⁸²⁾ Warrington, Chem. Soc. J. [2] 4, p. 296; JB. 1866, S. 165. — ⁸³⁾ Dussart u. Pelouze, Compt. rend. 66, p. 1327; JB. 1868, S. 197. — ⁸⁴⁾ Warrington, Chem. Soc. J. [2] 9, p. 80. — ⁸⁵⁾ Williams, Chem. News 24, p. 306; JB. 1871, S. 277. — ⁸⁶⁾ Wöhler, Ann. Chem. 51, S. 437. — ⁸⁷⁾ Berthier, Gmel.-Kraut's Handb. 2, S. 367. — ⁸⁸⁾ Rose, Ann. Phys. 95, S. 437. — ⁸⁹⁾ Malaguti, Ann. ch. phys. [3] 51, p. 346. — ⁹⁰⁾ Lloyd, Chem. Soc. J. 41, p. 300; JB. 1882, S. 1276. — ⁹¹⁾ Berthier, Ann. ch. phys. 33, p. 179. — ⁹²⁾ Schlösing, Compt. rend. 59, p. 384; JB. 1864, S. 692. — ⁹³⁾ Anderson, Ber. 5, S. 1065. — ⁹⁴⁾ Montrand, Compt. rend. 38, p. 864; JB. 1854, S. 301. — ⁹⁵⁾ Vauquelin u. Thénard, Gmel.-Kraut's Handb. 2, S. 366. — ⁹⁶⁾ Knapp, Dingl. pol. J. 233, S. 479. — ⁹⁷⁾ Gerland, Chem. News 20, p. 268; JB. 1870, S. 312. — ⁹⁸⁾ Aldred, Chem. News 42, p. 177; J. pr. Chem. [2] 4, S. 97. — ⁹⁹⁾ Döbereiner, Berzelius s. Gmel.-Kraut's Handb. 2, S. 369. — ¹⁰⁰⁾ Rotondi, Annali di Chim. 74, p. 129; Ber. 1882, S. 1441. — ¹⁰¹⁾ Millot, Compt. rend. 78, p. 1134. — ¹⁰²⁾ Piccard, Schweiz. polyt. Zeitschr. 11, S. 156; JB. 1867, S. 909. — ¹⁰³⁾ Kolb, Compt. rend. 78, p. 825. — ¹⁰⁴⁾ Joulie, Ebend. 76, p. 1288. — ¹⁰⁵⁾ Crum, Ann. Chem. 63, S. 394. — ¹⁰⁶⁾ Weber, Ann. Phys. 109, S. 505. — ¹⁰⁷⁾ Post, Ber. 1880, S. 57. — ¹⁰⁸⁾ Erlenmeyer, Zeitschr. Chem. 1860, S. 351. — ¹⁰⁹⁾ Béchamp, Ann. ch. phys. [4] 16, p. 241. — ¹¹⁰⁾ Bischof, Schweigg. J. 67, S. 39. — ¹¹¹⁾ Piccard, Schweiz. pol. Zeitschr. 11, S. 83; JB. 1866, S. 168. — ¹¹²⁾ Birnbaum und Packard, Zeitschr. Chem. [2] 7, S. 137. — ¹¹³⁾ Persoz, Chim. molec. p. 346. — ¹¹⁴⁾ Tissier, Compt. rend. 38, p. 192; JB. 1854, S. 299. — ¹¹⁵⁾ Berzelius, Berthollet, Gmel.-Kraut's Handb. 2, S. 365. — ¹¹⁶⁾ Warrington, Chem. Soc. J. [2] 4, p. 302; JB. 1866, S. 165. — ¹¹⁷⁾ Fuchs, Schweigg. J. 24, S. 124. — ¹¹⁸⁾ St. Claire-Deville u. Caron, JB. 1858, S. 72. —

Die Löslichkeit des Aluminiumtriphosphats in Ammoniumcitratlösung hat Erlenmeyer²⁰⁾ bestimmt.

Auch in Ammoniak ist es löslich, besonders bei Gegenwart von Alkaliphosphaten. Essigsäure fällt Aluminiumphosphat wieder aus (de Koninck und Thiriart²¹⁾).

Beim Erhitzen von Aluminiumphosphat mit Alkalisulfat entsteht nach Grandeau²²⁾ neben krystallisirter Thonerde gewöhnlich auch ein krystallisirtes Aluminiumalkaliphosphat. Ebenso ist es bei den Phosphaten des Berylliums, Nickels, Kobalts. Die Phosphate des Calciums und Magnesiums liefern nur ein Doppelphosphat.

Krystallisirte Phosphate des Aluminiums erhielten Hautefeuille und Margottet neben Metaphosphaten (s. d.).

- ¹²⁰⁾ Ditte, Compt. rend. 94, p. 1592; JB. 1882, S. 10. — ¹²⁰⁾ Kraut, Gmel.-Kraut's Handb. 2, S. 371. — ¹²¹⁾ Davis, Chem. News 25, p. 258; JB. 1872, S. 238. — ¹²²⁾ Vohl, Ann. Chem. 88, S. 114. — ¹²³⁾ Drevermann, Ebend. 97, S. 120. — ¹²⁴⁾ Becquerel, Compt. rend. 34, p. 573; JB. 1852, S. 8. — ¹²⁵⁾ Debray, Ann. ch. phys. [3] 61, p. 424; JB. 1860, S. 72. — ¹²⁶⁾ Bödeker, Ann. Chem. 69, S. 208. — ¹²⁷⁾ Baer, Ann. Phys. 75, S. 152. — ¹²⁸⁾ Vorbringer, Zeitschr. anal. Chem. 9, S. 457. — ¹²⁹⁾ Percy, Phil. Mag. [3] 26, p. 194; JB. 1849, S. 230. — ¹³⁰⁾ Reichardt, Arch. Pharm. [3] 2, S. 236; JB. 1872, S. 237. — ¹³¹⁾ Dusart u. Pelouze, Compt. rend. 66, p. 1327; JB. 1868, S. 197. — ¹³²⁾ Berzelius, Bödeker, Baer, Raewsky, Gmel.-Kraut's Handb. 2, S. 372. — ¹³³⁾ Carnot u. Richard, Compt. rend. 97, p. 316; Ber. 1883, S. 2494. — ¹³⁴⁾ Millot, Bull. soc. chim. [2] 33, p. 194; JB. 1880, S. 285. — ¹³⁵⁾ Vorbringer, Zeitschr. anal. Chem. 9, S. 457. — ¹³⁶⁾ Gerland, J. pr. Chem. [2] 4, S. 104. — ¹³⁷⁾ Skey, Chem. News 22, p. 61; JB. 1870, S. 282. — ¹³⁸⁾ Reichardt, Arch. Pharm. [3] 2, S. 236. — ¹³⁹⁾ Liebig, Ann. Chem. 106, S. 185. — ¹⁴⁰⁾ Kraut, Arch. Pharm. [2] 111, S. 102. — ¹⁴¹⁾ Gerland, J. pr. Chem. [2] 4, S. 123. — ¹⁴²⁾ Malaguti, Berzelius, Gmel.-Kraut's Handb. 2, S. 373, 374. — ¹⁴³⁾ Birnbaum, Zeitschr. Chem. [2] 7, S. 131; Ber. 6, S. 898. — ¹⁴⁴⁾ Erlenmeyer, N. Jahrb. Pharm. 7, S. 225; JB. 1857, S. 145. — ¹⁴⁵⁾ Delattre, Bull. soc. chim. [2] 35, p. 358; JB. 1881, S. 206. — ¹⁴⁶⁾ Schröder, Ber. 1879, S. 126; Vorbringer, Zeitschr. anal. Chem. 9, S. 457. — ¹⁴⁷⁾ Reynoso, Compt. rend. 34, p. 795; JB. 1852, S. 319; Debray, Ann. ch. phys. [3] 61, p. 424; JB. 1860, S. 72; Dusart u. Pelouze, Compt. rend. 66, p. 1327; JB. 1868, S. 197. — ¹⁴⁸⁾ Warington, Zeitschr. anal. Chem. 1880, S. 243. — ¹⁴⁹⁾ Bolton, Wanklyn u. Bunte, Dingl. pol. J. 245, S. 40. — ¹⁵⁰⁾ Haushofer, Zeitschr. Kryst. 7, S. 263, 265. — ¹⁵¹⁾ Joly, Compt. rend. 97, p. 1480; JB. 1883, S. 315. — ¹⁵²⁾ Manross, Ann. Chem. 82, S. 354. — ¹⁵³⁾ Forchhammer, Ann. Phys. 91, S. 568. — ¹⁵⁴⁾ Debray, Ann. ch. phys. [3] 61, p. 424; JB. 1860, S. 72. — ¹⁵⁵⁾ Daubrée, Ann. min. [4] 19, p. 684; JB. 1851, S. 16. — ¹⁵⁶⁾ Waine, Chem. News 36, p. 182; JB. 1877, S. 263. — ¹⁵⁷⁾ Erlenmeyer, N. Jahrb. Pharm. 7, S. 225. — ¹⁵⁸⁾ Briegleb, Ann. Chem. 97, S. 95. — ¹⁵⁹⁾ Rose, Ann. Phys. 77, S. 291. — ¹⁶⁰⁾ Saussure, N. Gehl. J. 2, S. 698. — ¹⁶¹⁾ Frebault u. Destrem, Bull. soc. chim. [2] 27, p. 499; JB. 1877, S. 249. — ¹⁶²⁾ Bunge, Ann. Chem. 172, S. 18. — ¹⁶³⁾ Rose, Ann. Phys. 77, S. 298. — ¹⁶⁴⁾ Dingler, Dingl. pol. J. 212, S. 532. — ¹⁶⁵⁾ Plessy, Rép. chim. appl. 1862, p. 453; Chem. Centr. 1863, S. 576. — ¹⁶⁶⁾ Koethe, Dingl. pol. J. 214, S. 59. — ¹⁶⁷⁾ Herzfeld u. Feuerlein, Zeitschr. anal. Chem. 1881, S. 191. — ¹⁶⁸⁾ Rammelsberg, Ann. Phys. 68, S. 383. — ¹⁶⁹⁾ Etard, Compt. rend. 84, p. 1091; JB. 1877, S. 261. — ¹⁷⁰⁾ Dowling u. Plunkett, Chem. Gaz. 1858, S. 220; JB. 1858, S. 164. — ¹⁷¹⁾ Vauquelin, Moberg, Gmel.-Kraut's Handb. 2, S. 304, 305. — ¹⁷²⁾ Kämmerer, Zeitschr. anal. Chem. 12, S. 375. — ¹⁷³⁾ Grandeau, Compt. rend. 95, p. 921; JB. 1882, S. 279. — ¹⁷⁴⁾ Carnot, Compt. rend. 94, p. 1313; Bull. soc. chim. [2] 37, p. 482; JB. 1882, S. 306. — ¹⁷⁵⁾ Moissan, Ann. ch. phys. [5] 25, p. 401; JB. 1882, S. 305. — ¹⁷⁶⁾ Becquerel, Ann. ch. phys. 54, p. 149. — ¹⁷⁷⁾ Wittatein, Scheele, Vogel, Gmel.-Kraut's Handb. 3, S. 326. — ¹⁷⁸⁾ Rammelsberg, Ann. Phys. 64, S. 251. — ¹⁷⁹⁾ Debray, Ann. ch. phys. [3] 61, p. 437. — ¹⁸⁰⁾ Debray, Compt. rend. 59, p. 40; JB. 1864, S. 130. — ¹⁸¹⁾ Rammelsberg, Ann. Phys. 64, S. 251, 405. — ¹⁸²⁾ Wittatein, Repert. [2] 39, S. 145; 41, S. 32; Ann. Phys. 97, S. 158. — ¹⁸³⁾ Jenzsch, Ann. Phys. 96, S. 139; 98, S. 629. — ¹⁸⁴⁾ Otto, J. pr. Chem. 2, S. 409. — ¹⁸⁵⁾ Wagner, Chem. Ztg. 1881, S. 247, 263. — ^{186a)} Erlenmeyer, Ber. 1881, S. 1253. — ^{186b)} Mohr, Zeitschr. anal. Chem. 2, S. 250. — ¹⁸⁷⁾ Heydenreich, Chem. News 4, p. 158; JB. 1861, S. 306. — ¹⁸⁸⁾ Winckler, Jahrb. p. Pharm. 5, S. 337. — ¹⁸⁹⁾ Struve, N. Peterb. Acad. Bull. 1, p. 465. — ¹⁹⁰⁾ Wackenroder u. Ludwig, Arch. Pharm. [2] 53, S. 1. — ^{190a)} Döbereiner, Schweigg. J. 26, S. 271. — ^{190b)} Winckler, Buchn. Repert. 38, S. 197. — ¹⁹¹⁾ Fresenius u. Will, Ann. Chem. 50, S. 379; Deville u. Caron, Compt. rend. 47, p. 985; Erlenmeyer,

Ammoniumsalze. Normales Salz, Triammoniumphosphat $\text{PO}_4(\text{NH}_4)_3 + 3\text{H}_2\text{O}$. Aus dem Diammoniumphosphat und concentrirtem Ammoniak (Berzelius²³⁾. Kurze Säulen. Verliert beim Kochen $\frac{2}{3}$ seines Ammoniaks (Kraut²⁴). Ein Salz mit 5 Mol. H_2O erhielt Sestini²⁵ beim Eindunsten der Lösung in Ammoniakatmosphäre.

- Ann. Chem. 194, S. 176; Lea, Sill. Am. J. [3] 19, p. 480; JB. 1880, S. 1392; Fourcroy u. Vauquelin, Bergmann, Rose, Döbereiner, Berthier, Berzelius, Winckler s. Gmel-Kraut's Handb. 3, S. 326, 328. — ¹⁹²) Mitscherlich, Vauquelin, Brooke, Funke s. Gmelin's Handb. 5. Aufl., 2, S. 26 oder Gmel-Kraut's Handb. 2, S. 30. — ¹⁹³) Sénarmont, Ann. ch. phys. [3] 33, p. 391. — ¹⁹⁴) Topsoë u. Christiansen, Vidensk. Selsk. Skr. [5] 9, p. 660. — ¹⁹⁵) Mitscherlich, Ann. ch. phys. 49, p. 364. — ¹⁹⁶) Schiff, Ann. Chem. 112, S. 88. — ¹⁹⁷) Buignet, JB. 1861, S. 15. — ¹⁹⁸) Schwarzenberg, Ann. Chem. 65, S. 137. — ¹⁹⁹) Tobisch, Beiträge z. Bodenabsorption. Göttingen 1869; Schwarzenberg, Ann. Chem. 65, S. 138. — ²⁰⁰) Briegleb, Ann. Chem. 97, S. 109. — ²⁰¹) Rose s. Gmelin's Handb. 5. Aufl. 3, S. 301. — ²⁰²) Salvétat, Compt. rend. 48, p. 295; JB. 1859, S. 762. — ²⁰³) Debray, Ann. ch. phys. [3] 61, p. 438; JB. 1860, S. 72. — ²⁰⁴) Chancel, Précis d'analyse. Paris 1862. 1, p. 283. — ²⁰⁵) Reynoso, Compt. rend. 34, p. 795; JB. 1852, S. 319. — ²⁰⁶) Reitler, Pharm. Viertelj. 7, S. 246. — ²⁰⁷) Debray, J. pharm. [3] 46, p. 121; JB. 1864, S. 130; Bödecker, Ann. Chem. 94, S. 357. — ²⁰⁸) Gibbs u. Genth, Sill. Am. J. [2] 23, p. 234, 319; 21, p. 86; JB. 1857, S. 227. — ²⁰⁹) Braun, Ammoniak-Kobakverb. Göttingen 1862, S. 39; s. auch Gmel-Kraut's Handb. 3, S. 463. — ²¹⁰) Dirvell, Compt. rend. 59, p. 903; JB. 1879, S. 1054. — ²¹¹) Porumbaru, Compt. rend. 93, S. 342; JB. 1881, S. 256. — ²¹²) Dana, Syst. of Min. 5. ed. p. 568. — ²¹³) Mitscherlich, Gmel-Kraut's Handb. 3, S. 614; Jörgensen, Ebend. S. 615. — ²¹⁴) Rammelsberg, Ann. Phys. 68, S. 383. — ²¹⁵) Metzner, Ann. Chem. 149, S. 67. — ²¹⁶) Reynoso, Compt. rend. 34, p. 795; JB. 1852, S. 318. — ²¹⁷) Schiff, Ann. Chem. 123, S. 41. — ²¹⁸) Weineck, Ann. Chem. 156, S. 57. — ²¹⁹) Maumené, Compt. rend. 95, p. 223; JB. 1882, S. 333. — ²²⁰) Mayer, Ann. Chem. 98, S. 183; J. pr. Chem. 69, S. 14; JB. 1856, S. 330. — ²²¹) Rammelsberg, Ann. Phys. 102, S. 441; 66, S. 86, 79; Chem. News 38, p. 240. — ²²²) Fresenius, Zeitschr. anal. Chem. 1, S. 42. — ²²³) Kraut, Ann. Chem. 162, S. 165. — ²²⁴) Berzelius, Ann. Phys. 4, S. 245; Quantitat. Analyse 6. Aufl. 1, S. 228. — ²²⁵) Rammelsberg, Berl. Acad. Ber. 1882, S. 283; Ann. Phys. [2] 16, S. 694. — ²²⁶) Schaffner, Ann. Chem. 50, S. 145. — ²²⁷) Stein u. Tollens, Ebend. 187, S. 79. — ²²⁸) Riffault, Ann. ch. phys. 19, p. 90. — ²²⁹) Rammelsberg, Ann. Chem. 4, S. 259. — ²³⁰) Gregory, Ebend. 54, S. 98; Kraut, Gmel-Kraut's Handb. 2, S. 446. — ²³¹) Graham, Riffault, Fourcroy, Bergmann s. Gmel-Kraut's Handb. 2, S. 446. — ²³²) Debray, J. pr. Chem. 97, S. 116. — ²³³) Rotondi, Annali di chim. 74, p. 129; Ber. 1882, S. 141. — ²³⁴) Erlenmeyer, Ber. 1881, S. 1253. — ²³⁵) Haushofer, Zeitschr. Kryst. 6, S. 137. — ²³⁶) Völcker, JB. 1862, S. 131. — ²³⁷) Liebig, Ann. Chem. 106, S. 185. — ²³⁸) Gerland, J. pr. Chem. [2] 4, S. 126. — ²³⁹) Rose, Ann. Phys. 76, S. 24. — ²⁴⁰) Fresenius, Qualit. Analyse, 13. Aufl. S. 117. — ²⁴¹) Percy, Phil. Mag. [3] 26, p. 194; JB. 1849, S. 230. — ²⁴²) Reischauer, N. Repert. Pharm. 12, S. 43; 14, S. 57. — ²⁴³) Lesieur, Compt. rend. 59, p. 191; JB. 1864, S. 193. — ²⁴⁴) Pavesi u. Rotondi, Berl. Acad. Ber. 7, S. 818. — ²⁴⁵) Lutschak, Ebend. 5, S. 31. — ²⁴⁶) Pellet, Chem. Centr. 1882, S. 41. — ²⁴⁷) Bischoff, Dingl. pol. J. 237, S. 51, 136. — ²⁴⁸) Graham, Ann. Chem. 29, S. 25. — ²⁴⁹) Mohr, Zeitschr. anal. Chem. 12, S. 36. — ²⁵⁰) Gibbs, Chem. News 28, p. 51; JB. 1873, S. 933. — ²⁵¹) Lesieur, Compt. rend. 59, p. 191; JB. 1864, S. 193. — ²⁵²) Stein u. Tollens, Wollaston, Pfaff, Wach, Graham, Berzelius u. Fourcroy, Lindbergson s. Gmel-Kraut's Handb. 2, S. 476, 477, 478. — ²⁵³) Kubel, Zeitschr. anal. Chem. 8, S. 125. — ²⁵⁴) Kissel, Zeitschr. anal. Chem. 8, S. 164. — ²⁵⁵) Brunner, Zeitschr. anal. Chem. 11, S. 30. — ²⁵⁶) Berzelius, Ann. Phys. 4, S. 275. — ²⁵⁷) Heintz, Zeitschr. anal. Chem. 9, S. 16. — ²⁵⁸) Vohl, Ann. Chem. 88, S. 114. — ²⁵⁹) Nonier, Compt. rend. 78, p. 300. — ²⁶⁰) Millot, Bull. soc. chim. [2] 18, p. 20. — ²⁶¹) Millot u. Maquenne, Ebend. [2] 23, p. 238; JB. 1875, S. 199. — ²⁶²) Stolba, Chem. Centr. 1876, S. 727. — ²⁶³) Popp, Zeitschr. Chem. [2] 6, S. 305. — ²⁶⁴) Griessmayer, Zeitschr. anal. Chem. 11, S. 45. — ²⁶⁵) Märcker, Ebend. 10, S. 277. — ²⁶⁶) Rose, Ann. Phys. 95, S. 437. — ²⁶⁷) Kraut, Arch. Pharm. [2] 111, S. 101. — ²⁶⁸) Fresenius, Ann. Chem. 55, S. 109. — ²⁶⁹) Ebermayer, J. pr. Chem. 60, S. 41. — ²⁷⁰) Völcker, JB. 1862, S. 131. — ²⁷¹) Kissel, Zeitschr. anal. Chem. 8, S. 173; Fresenius, quant. Analyse. 6. Aufl. 1, S. 158. — ²⁷²) Liebig, Ann. Chem. 106, S. 196. — ²⁷³) Gerland, J. pr. Chem. [2] 4, S. 127. — ²⁷⁴) Millot, Bull. soc. chim. [2] 18, p. 20. — ²⁷⁵) Ville, Compt. rend. 75, p. 344; Bull. soc. chim. [2] 18, p. 317. — ²⁷⁶) Roster, Ber. 1878, S. 1837. — ²⁷⁷) Rose, Ann. Phys. 77, S. 295. —

Diammoniumphosphat $\text{PO}_4\text{H}(\text{NH}_4)_2$. Im Inhaboe-Guano (Herapath²⁶). Aus Phosphorsäure und Ammoniak oder Ammoncarbonat durch freiwilliges Verdunsten. Monokline Krystalle von säulenförmigem Habitus (Mitscherlich, Brooke). Isomorph mit Thalliumphosphat (Rammelsberg²⁷). Spec. Gew. 1,619 (Schiff²⁸); 1,678 (Buignet²⁹). Verwittert an feuchter Luft unter Ammoniakverlust. Beim Schmelzen hinterbleibt Metaphosphorsäure (Proust³⁰). Löslich in 4 Thln. kaltem Wasser, leichter in heissem. Beim Kochen der Lösung entweicht Ammoniak. Reagirt gegen Lackmus alkalisch.

Monammoniumphosphat. Primäres oder saures Salz $\text{PO}_4\text{H}_2(\text{NH}_4)$. Aus Phosphorsäure und so viel Ammoniakzusatz, dass Chlorbariumlösung nicht mehr gefällt wird. Quadratisch. Isomorph mit dem Kaliumsalz (Mitscherlich³⁰). Spec. Gew. 1,758 (Schiff); 1,779 (Schröder) (Dichtigkeitsmessungen, Heidelberg 1873).

Hydroxylaminsalz $\text{PO}_4(\text{NH}_3\text{OH})_2$. Aus Natriumphosphat und Hydroxylaminsulfat. Kleine trübe Krystalle. Schwer löslich in kaltem Wasser (Lossen³¹).

- ²⁷⁵ Haushofer, Zeitschr. Kryst. 7, S. 257. — ²⁷⁶ Metz, Chem. Centr. 1872, S. 558. — ²⁸⁰ Schröcker u. Violet, Ann. Chem. 140, S. 229. — ²⁸¹ Deville u. Caron, Ann. ch. phys. [3] 67, p. 436; JB. 1863, S. 141. — ²⁸² Struve, N. Petersb. Acad. Bull. 1, p. 239; JB. 1860, S. 73. — ²⁸³ Debray, Ann. ch. phys. [3] 61, p. 434; JB. 1860, S. 72. — ²⁸⁴ Brush u. Dana, Zeitschr. Kryst. 2, S. 529. — ²⁸⁵ Erlenmeyer u. Heinrich, Ann. Chem. 190, S. 208. — ²⁸⁶ Berzelius, Gmel.-Kraut's Handb. 2, S. 472. — ²⁸⁷ Heintz, Ann. Phys. 74, S. 449. — ²⁸⁸ Joulin, Ann. ch. phys. [4] 30, p. 272. — ²⁸⁹ Gerland, J. pr. Chem. [2] 4, S. 97. — ²⁹⁰ Wittstein, Gmel.-Kraut's Handb. 2, S. 473. — ²⁹¹ Braun, Zeitschr. anal. Chem. 7, S. 340. — ²⁹² Erlenmeyer, Ber. 1881, S. 1253. — ²⁹³ Haushofer, Ann. Chem. 190, S. 201. — ²⁹⁴ Büdcker, Ann. Chem. 69, S. 206. — ²⁹⁵ Heintz, Ann. Phys. 74, S. 449. — ²⁹⁶ Rose, Ebend. 105, S. 289. — ²⁹⁷ Barreswill, Compt. rend. 44, p. 677; JB. 1857, S. 592. — ²⁹⁸ v. Kobell, Anz. Bayr. Acad. 1859, Nr. 47, 48. — ²⁹⁹ Hoppe-Seyler, J. pr. Chem. 90, S. 303. — ³⁰⁰ Laspeyres, Ebend. [2] 15, S. 320. — ³⁰¹ Hermann, Ann. Phys. 74, S. 303. — ³⁰² Gmelin s. Gmel.-Kraut's Handb. 2, S. 477. — ³⁰³ Deville u. Caron, Ann. ch. phys. [3] 67, p. 459; JB. 1863, S. 448. — ³⁰⁴ Otto, Schweigg. J. 66, S. 288. — ³⁰⁵ Gibbs, Sill. Am. J. [2] 44, p. 216; JB. 1867, S. 845; Chem. News 28, p. 51; JB. 1873, S. 934. — ³⁰⁶ Braun, Zeitschr. anal. Chem. 7, S. 340. — ³⁰⁷ Christensen, J. pr. Chem. [2] 28, S. 1. — ³⁰⁸ Thomsen, Ebend. [2] 17, S. 165; 18, S. 1. — ³⁰⁹ Berthelot, JB. 1875, S. 69. — ³¹⁰ van Bemmelen, Ber. 1879, S. 1675; Graham, Ann. ch. phys. [3] 13, p. 216. — ³¹¹ Kossel, Zeitschr. physiol. Chem. 3, S. 207. — ³¹² Hinteregger, Ber. 1879, S. 1619. — ³¹³ Tobian, Ebend. 1882, S. 2452. — ³¹⁴ Graham, Mitscherlich, Thomson s. Gmel.-Kraut's Handb. 2, S. 163. — ³¹⁵ Thomson, JB. 1870, S. 119, 123. — ³¹⁶ Burckhard, Jen. Zeitschr. f. Med. u. Naturw. 5, S. 393; Zeitschr. Chem. [2] 6, S. 212. — ³¹⁷ Rammelsberg, J. pr. Chem. 94, S. 237. — ³¹⁸ Schiff, Ann. Chem. 112, S. 88. — ³¹⁹ Clarke, Am. Chem. J. 5, p. 240; Ber. 1883, S. 2913. — ³²⁰ Gerhard, J. Pharm. [3] 12, S. 57; JB. 1847/1848, S. 38. — ³²¹ Gerland, J. pr. Chem. [2] 4, S. 132. — ³²² Filhol, Compt. rend. 96, p. 1051; JB. 1883, S. 314. — ³²³ Schiff, Ann. Chem. 113, S. 197. — ³²⁴ Berzelius, Anthon, Gmel.-Kraut's Handb. 2, S. 164. — ³²⁵ Neustadt, Dingl. pol. J. 159, S. 441. — ³²⁶ Boblique, Bull. soc. chim. [2] 5, p. 247. — ³²⁷ Jean, Compt. rend. 66, p. 801, 918. — ³²⁸ Way, Berl. Acad. Ber. 5, S. 301. — ³²⁹ Malaguti, Compt. rend. 15, p. 229; J. pr. Chem. 27, S. 51. — ³³⁰ Fresenius, Ann. Chem. 48, S. 115. — ³³¹ Marchand, J. pr. Chem. 46, S. 172; 59, S. 129. — ³³² Williams, Chem. Ztg. 1881, S. 58, Patent. — ³³³ Drevermann, Dingl. pol. J. 244, S. 228. — ³³⁴ Mulder, Marx, Person, Stolba, Schiff, Buignet s. Gmel.-Kraut's Handb. 2, S. 165. — ³³⁵ Kopp, Ann. Chem. 93, S. 129. — ³³⁶ Mulder, Scheikund. Verh. Rotterdam 1864, p. 50. — ³³⁷ Fereix, Pharm. Viertelj. 7, S. 244. — ³³⁸ Neese, Russ. Zeitschr. Pharm. 1, S. 101; JB. 1863, S. 18. — ³³⁹ Müller, J. pr. Chem. 95, S. 52. — ³⁴⁰ Poggiale, J. pharm. [3] 44, S. 273. — ³⁴¹ Thomas, Chem. Soc. J. 33, p. 27; JB. 1878, S. 228. — ³⁴² Thomson, Chem. Soc. J. 35, p. 196; JB. 1879, S. 79. — ³⁴³ Griffith, Legrand, Michel, u. Krafft, Stolba, Gmel.-Kraut's Handb. 2, S. 166. — ³⁴⁴ Rüdorff, Ann. Phys. 122, S. 337. — ³⁴⁵ Schiff, Ann. Chem. 110, S. 70. — ³⁴⁶ v. Blücher, Mulder, Clark, Gmel.-Kraut's Handb. 2, S. 166. — ³⁴⁷ Fresenius, Ann. Chem. 86, S. 216. — ³⁴⁸ Mitscherlich, Ann. ch. phys. 19, p. 387. — ³⁴⁹ Brooke, Ann. Phil. 22, S. 286. — ³⁵⁰ Rammelsberg, Kryst. Chem. S. 125. — ³⁵¹ Sénarmont, Ann. ch. phys. [3] 33, p. 391; JB. 1851, S. 166. — ³⁵² Debray, Compt. rend. 66, p. 195; JB. 1868, S. 77. — ³⁵³ Horstmann, Ann. Chem. Suppl. 8, S. 125. — ³⁵⁴ Pfaunder, Berl. Acad. Ber. 4, S. 773. — ³⁵⁵ Wiedemann, Ann. Phys. [2] 17, S. 561. — ³⁵⁶ Rüdorff, Berl. Acad. Ber. 2, S. 68. — ³⁵⁷ Rose, Graham

Bariumsalse. Normales Salz, Tribariumphosphat $P_2O_5Ba_3$. Aus dem Natriumsalz und Chlorbarium. Schwerer weisser Niederschlag (Graham³³). Schweflige Säure zersetzt das in Wasser suspendirte Salz und liefert primäres Phosphat und Sulfid. Ebenso verhält sich Bleiphosphat (Rotondi³⁴).

- s. Gmel.-Kraut's Handb. 2, S. 166. — ³⁵⁸) Pagenstecher, Repert. 72, p. 318; JB. Berzel. 21, S. 124. — ³⁵⁹) Liebig, Ann. Chem. 62, S. 349; 79, S. 112. — ³⁶⁰) Heidenhain u. L. Meyer, Ann. Chem. Suppl. 2, S. 157. — ³⁶¹) Marchand, J. pr. Chem. 37, S. 321. — ³⁶²) Filhol u. Senderens, Compt. rend. 94, p. 649; 95, p. 343; JB. 1882, S. 264; Compt. rend. 96, p. 1057; JB. 1883, S. 314. — ³⁶³) Mitscherlich, Berzelius, Schiff, Graham s. Gmel.-Kraut's Handb. 2, S. 167. — ³⁶⁴) Schwarzenberg, Ann. Chem. 65, S. 140. — ³⁶⁵) Mitscherlich, Ann. ch. phys. 19, p. 387. — ³⁶⁶) Scacchi, Ann. Phys. 109, S. 369. — ³⁶⁷) Wallroth, Oefv. of Kongl. Vet. Akad. förh. 1883, Heft 3 bis 4. — Ber. 1883, S. 3059. — ³⁶⁸) Joly u. Duffet, Compt. rend. 102, p. 1391; Ber. 19, Ref. S. 480. — ³⁶⁹) Debray, J. pharm. [3] 46, p. 119; JB. 1864, S. 130. — ³⁷⁰) Baumgarten, Dissertat. über das Vorkommen des Vanadins im Aetznatron. Göttingen 1865; JB. 1865, S. 219. — ³⁷¹) Thorpe, Chem. Soc. J. [2] 10, p. 660; JB. 1872, S. 207. — ³⁷²) Rammelsberg, Berl. Acad. Ber. 1880, S. 777. — ³⁷³) Briegleb, Ann. Chem. 97, S. 95. — ³⁷⁴) Herzfeld u. Feuerlein, Zeitschr. anal. Chem. 1881, S. 191. — ³⁷⁵) Berzelius, Wittstein, Mitscherlich, Proust, Graham, Schiff, Herapath, Uelsmann s. Gmel.-Kraut's Handb. 2, S. 220. — ³⁷⁶) Thomsen, J. pr. Chem. [2] 17, S. 65; Mitscherlich, Liebig, Ebend. 2, S. 226; Schiff, Ann. Chem. 112, S. 92. — ³⁷⁷) Gore, Lond. R. Soc. Proc. 1879, 29, p. 472; JB. 1880, S. 175. — ³⁷⁸) Thomson u. Bloxam, Chem. Soc. J. 41, p. 379; JB. 1882, S. 70. — ³⁷⁹) Jörgensen, J. pr. Chem. [2] 16, S. 342. — ³⁸⁰) Rammelsberg, Ann. Phys. 68, S. 383. — ³⁸¹) Struve s. Gmel.-Kraut's Handb. 3, S. 543. — ³⁸²) Tapputi, Erdmann Ebend. 3, S. 557. — ³⁸³) Persoz, Ann. ch. phys. 56, p. 333. — ³⁸⁴) Debray, Compt. rend. 59, p. 40; JB. 1864, S. 130. — ³⁸⁵) Chancel, Précis d'anal. chim. qual. Paris 1862, p. 260. — ³⁸⁶) Rose s. Gmel.-Kraut's Handb. 3, S. 568. — ³⁸⁷) Gerhardt, Compt. rend. 1849, p. 225; JB. 1849, S. 283. — ³⁸⁸) Brooks, Ann. Phys. 66, S. 63. — ³⁸⁹) Gerhardt, Jörgensen, Trommsdorff s. Gmel.-Kraut's Handb. 3, S. 754. — ³⁹⁰) Wittstein, Repert. 57, S. 60. — ³⁹¹) Liebig, Ann. Chem. 85, S. 307. — ³⁹²) Gerhardt, Ebend. 72, S. 81. — ³⁹³) Hirzel, Rose, Wittstein, Brett, Trommsdorff, Gmel.-Kraut's Handb. 3, S. 820. — ³⁹⁴) Wetzlar, Berzelius, Mitscherlich, Graham, Stromeyer, Reynoso, Süersen s. Gmel.-Kraut's Handb. 3, S. 918. — ³⁹⁵) Skey, Chem. News 22, p. 61; JB. 1870, S. 282. — ³⁹⁶) Lassaigue, J. pharm. [3] 16, p. 289; JB. 1849, S. 581. — ³⁹⁷) Berzelius, Ann. ch. phys. 2, p. 163. — ³⁹⁸) Hurtzig u. Geuther, Ann. Chem. 111, S. 160. — ³⁹⁹) Schwarzenberg, Ebend. 65, S. 162. — ⁴⁰⁰) Berzelius, Ann. Phys. 19, S. 331. — ⁴⁰¹) Fleitmann u. Henneberg, Ann. Chem. 65, S. 330. — ⁴⁰²) Uelsmann, Ebend. 118, S. 101. — ⁴⁰³) Erlenmeyer, N. Jahrb. Pharm. 7, S. 225. — ⁴⁰⁴) Skey, Chem. News 22, p. 61; JB. 1870, S. 282. — ⁴⁰⁵) Berzelius, Vauquelin, Brett, Wittstein s. Gmel.-Kraut's Handb. 2, S. 324. — ⁴⁰⁶) Malaguti, Ann. ch. phys. [3] 51, p. 346. — ⁴⁰⁷) Deville u. Caron, Ebend. [3] 67, p. 452; JB. 1858, S. 73. — ⁴⁰⁸) Rose, Weber s. Gmel.-Kraut's Handb. 2, S. 341, 342. — ⁴⁰⁹) Crookes, Chem. News 3, p. 193, 303; 7, p. 290; 8, p. 159 ff.; Gmel.-Kraut's Handb. 3, S. 174. — ⁴¹⁰) Lamy, Compt. rend. 60, p. 741; Bull. soc. chim. [2] 4, p. 193; JB. 1865, S. 245. — ⁴¹¹) Carstanjen, J. pr. Chem. 102, S. 65, 129. — ⁴¹²) Descloizeaux, Ann. ch. phys. [4] 17, p. 310, 322, 330; JB. 1868, S. 252. — ⁴¹³) Rammelsberg, Ber. 3, S. 277, 279. — ⁴¹⁴) Rammelsberg, Berl. Acad. Ber. 1882, S. 283; Ann. Phys. [2] 16, S. 694. — ⁴¹⁵) Willm, Bull. soc. chim. [2] 2, p. 89; 5, p. 354; Ann. ch. phys. [4] 5, p. 5; JB. 1863, S. 251; 1864, S. 250; 1865, S. 242; Strecker, J. pr. Chem. 102, S. 65, 129. — ⁴¹⁶) Wenzel s. Gmel.-Kraut's Handb. 2, 5. Aufl. S. 832. — ⁴¹⁷) Chancel, Compt. rend. 60, p. 416; Zeitschr. Chem. 1860, S. 465. — ⁴¹⁸) Dana, System. S. 544. — ⁴¹⁹) Mitscherlich, Gmel.-Kraut's Handb. 3, S. 16. — ⁴²⁰) Debray, Bull. soc. chim. [2] 2, p. 14; Ann. ch. phys. [3] 61, p. 419; JB. 1860, S. 72. — ⁴²¹) Schindler, Mag. Pharm. 26, p. 62. — ⁴²²) Heintz, Ann. Chem. 143, S. 356. — ⁴²³) Graham, Ebend. 29, S. 23. — ⁴²⁴) Wenzel s. Gmel.-Kraut's Handb. 3, S. 16. — ⁴²⁵) Gentele, Ebend. 3, S. 524; Skey, Chem. News 22, p. 61. — ⁴²⁶) Demel, Ber. 1879, S. 1171. — ⁴²⁷) Debray, Compt. rend. 59, p. 40; JB. 1864, S. 130. — ⁴²⁸) Bette, Ann. Chem. 15, S. 129. — ⁴²⁹) Heintz, Ebend. 143, S. 156. — ⁴³⁰) Schweikert, Ebend. 145, S. 57. — ⁴³¹) Rother, Ebend. 143, S. 356. — ⁴³²) Scheffer, Ebend. 145, S. 53. — ⁴³³) Lenssen, Ebend. 114, S. 113. — ⁴³⁴) Haeffely, Phil. Mag. [4] 10, p. 290; JB. 1855, S. 395. — ⁴³⁵) Reynoso, J. pr. Chem. 54, S. 261. — ⁴³⁶) Reissig, Ann. Chem. 98, S. 339. — ⁴³⁷) Girard, Compt. rend. 54, p. 468. — ⁴³⁸) Scheibler, Ber. 1886, S. 1883. — ⁴³⁹) Jensch, Ber. 1886, S. 3093. — ⁴⁴⁰) Grandeau, Compt. rend. 100, p. 1134; Ann. ch. phys. [6] 8,

Zweidrittel-gesättigtes Salz, Dibariumphosphat PO_4BaH . Aus dem Natriumsalz und Chlorbariumlösung [Berzelius³⁵⁾, Skey³⁶⁾, Ludwig], oder beim Kochen des normalen Salzes mit Phosphorsäure (Erlenmeyer³⁷⁾). Löslich nach Malaguti in 10000 Thln. Wasser; nach Bischof in 20570 Thln. Leicht löslich in Wasser, welches Ammoniumsalze [Rose, Brett³⁵⁾, Wittstein³⁸⁾] oder Chlorbarium oder Kochsalz enthält (Ludwig). Nicht vollständig löslich in kohlensaurem Wasser (Setschenow³⁸⁾). Leicht löslich in Phosphorsäure und verdünnter Salpetersäure, besonders zehnfach verdünnter (Bischof). Die Lösung in Wasser nimmt schweflige Säure auf (Gerland³⁹⁾). Beim Kochen der Lösung des Salzes mit Alkalicarbonaten wird ein Theil zersetzt, umgekehrt liefert Bariumcarbonat mit Natriumphosphatlösung beim Kochen zum Theil Bariumphosphat (Malaguti³⁵⁾). Wird die Lösung des Salzes mit Phosphorsäure und Weingeist vermischt, so fallen weisse Flocken nieder (Berzelius).

Saures oder primäres Salz, Monobariumphosphat $\text{P}_2\text{O}_5\text{H}_4\text{Ba}$. Aus der Lösung des zweidrittel-gesättigten Salzes in wässriger Phosphorsäure (Berzelius). Weisse, anscheinend triklinische Krystalle. Bei Glühhitze eine schwammartige Masse, dann ein Glas bildend (Erlenmeyer⁴⁰⁾). Mit viel Wasser zerfällt es in Phosphorsäure und zweidrittel-gesättigtes Salz (Berzelius). Primäres Natriumphosphat fällt Chlorbarium nur nach Zusatz von Ammoniak (Mitscherlich).

Phosphorsaures Barium-Bariumchlorid, Barytapatit $3\text{Ba}_2\text{P}_2\text{O}_8$. BaCl_2 [Rose⁴²⁾ 44), Ludwig⁴³⁾]. Durch Schmelzen von Bariumphosphat mit Chlorbarium. Glänzende hexagonale Prismen⁴¹⁾. Ein saures Salz 4BaHPO_4 . BaCl_2 scheidet sich aus der Lösung des Bariumphosphats in Salzsäure in harten Krystallen ab⁴⁰⁾. Andere Salze erhielten Rose und Ludwig.

Barium-Natriumphosphat $\text{PO}_4\text{NaBa} + 10\text{H}_2\text{O}$ (Rose, Guyton-Morveau, Berzelius⁴⁴⁾). Reguläre Tetraëder (de Schulten⁴⁵⁾).

Barium-Kaliumphosphat $\text{PO}_4\text{KBa} + 10\text{H}_2\text{O}$. Würfel (de Schulten). $\text{BaH}_4(\text{PO}_4)_2$. Spec. Gew. 2,911 bis 2,839 (Schröder).

Berylliumsalse. Das normale Salz $\text{Be}_3\text{P}_2\text{O}_8$ wird aus dem Dinatriumphosphat und einer Berylliumsalzlösung als weisser schleimiger Niederschlag erhalten. Ein saures Salz wird durch Auflösen des vorigen in Phosphorsäure dargestellt (Vauquelin⁴⁶⁾).

Beryllium-Ammoniumphosphat. Aus der mit Ammoniumphosphat in grossem Ueberschuss versetzten Lösung fällt auf Zusatz von Salzsäure, dann von Ammoniak bis zur Neutralisation und Kochen das Doppelsalz als krystallinisch werdender Niederschlag aus (Rössler⁴⁷⁾).

Bleisalze. Normales Salz, Tribleichphosphat $\text{P}_2\text{O}_5\text{Pb}_3$. Aus Dinatriumphosphat und essigsaurem Blei oder dem folgenden Bleisalze und Ammoniak. Weisses Pulver [Berzelius⁴⁸⁾, Mitscherlich]. Durch Vermischen von Chlorbleilösung mit Dinatriumphosphat entsteht nach Mitscherlich ein besonderes Phosphat, nach Heintz⁴⁹⁾ und Gerhardt⁵⁰⁾ aber eine Doppelverbindung von Bleiphosphat mit -chlorid. Durch Schmelzen von Pyromorphit entsteht Bleiphosphat (Haushofer^{50a)}). Aus Bleinitrat und Dinatriumphosphat entsteht nach Heintz ein Gemenge zweier Bleiphosphate. Die Verbindung $\text{P}_2\text{O}_5\text{H}_2\text{Pb}_2$ wird durch Füllen einer kochenden Bleinitratlösung mit Phosphorsäure erhalten (Heintz). 1 Thl. Bleiphosphat löst sich nach Bertrand in 782,9 Thln. verdünnter Essigsäure von 38,94 Proc. Essigsäurehydrat^{50b)}.

Bleichphosphat-Bleichlorid (Heintz, Gerhardt). Aus Chlorblei und Dinatriumphosphat oder Bleipyrophosphat, Chlorblei und Wasser bei 250° [Debray⁵³⁾, Manross⁵¹⁾, Deville und Caron⁵²⁾]. Natürlich als Pyromorphit. Hellgelbe, hexagonale Krystalle.

Aus Chlorblei und primärem Natriumphosphat erhielt Berzelius einen weissen Niederschlag, etwa 4 Mol. PbO auf 3 Mol. P_2O_5 enthaltend. Unter Mitwirkung der Luft löst sich Blei langsam in Phosphorsäure. Auch die Bleiphosphate lösen sich darin und die Lösung giebt beim Abdampfen Krystallkörnchen.

p. 193; Ber. 1886, Ref. S. 525; 1885, Ref. S. 371. — ⁴⁴¹⁾ Joly, Compt. rend. 103, p. 1071; Ber. 1887, Ref. S. 6. — ⁴⁴²⁾ Berthelot, Compt. rend. 103, p. 911; Ber. 1887, Ref. S. 2. — ⁴⁴³⁾ Joly, Compt. rend. 103, p. 1197; Ber. 1887, Ref. S. 36. — ⁴⁴⁴⁾ Cahen, D. Pat. Nr. 34010; Ber. 1886, Ref. S. 153. — ⁴⁴⁵⁾ Leuchs, D. Pat. Nr. 32898; Ber. 1885, Ref. S. 678; D. Pat. Nr. 35119; Ber. 1886, Ref. S. 274. — ⁴⁴⁶⁾ Kraut, D. Pat. Nr. 35533; Ber. 1886, Ref. S. 374. — ⁴⁴⁷⁾ v. Maltzan, D. Pat. Nr. 36366, 36374, 36380; Ber. 1886, Ref. S. 634, 635. — ⁴⁴⁸⁾ Imperatori, D. Pat. Nr. 35666, 35623, 34412; Ber. 1886, Ref. S. 190, 634. — ⁴⁴⁹⁾ v. Maltzan, D. Pat. Nr. 36364; Ber. 1886, Ref. S. 636. — ⁴⁵⁰⁾ Compt. rend. 102, p. 1017; Ber. 19, S. 387.

Cadmiumsalze. Tricadmiumphosphat $\text{Cd}_2\text{P}_2\text{O}_8$. Durch Fällung einer Cadmiumsalzlösung durch Dinatriumphosphat. Weisses Pulver, in der Weissgluth zu einem Glase schmelzend (Stromeyer⁵⁴). Dicalciumphosphat CdHPO_4 wird durch Erhitzen von pyrophosphorsaurem Cadmium mit Wasser als gummiartige Masse erhalten.

Cadmium-Ammoniumsalz $4\text{Cd}(\text{NH}_4)\text{PO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (Drewsen⁵⁵). Aus Ammoniumphosphat und einem Cadmiumsalz. Seidenglänzende, in Ammoniak lösliche Schuppen.

Calciumsalze der Orthophosphorsäure finden sich vielfach im Mineralreiche. Rein als Isoklas und als Ornithit im Sombroeroguan, mit Fluorcalcium resp. Chlorcalcium verbunden im Apatit, mit Calciumcarbonat und Fluorcalcium im Phosphorit. Die Asche von Fischrückständen, welche in Neapel als Dünger verkauft werden, bestand ausschliesslich aus Calciumphosphat (Rossi⁵⁶). Die Mineralsubstanz der Knochen, der Zahnschmelz, enthält Calciumphosphat. $\frac{2}{3}$ -gesättigtes Calciumphosphat ist im Brushit und Metabrushit (im Guano), in den Belugensteinen (Harnsteine des Hausens und Störs) gefunden worden. Auch Krystallabscheidungen in Pflanzen und kranken Thierkörpern bestehen öfter aus Phosphaten des Calciums. In neuester Zeit verarbeitet man die beim Thomas-Gilchristprocess der Eisenentphosphorung abfallende Schlacke auf Phosphate des Calciums⁴³⁸. Die Schmelzbarkeit von Gemischen aus Kalk und Phosphorsäure prüfte Bischof⁵⁷. Das Verhalten von Calciumphosphat und anderen Phosphaten zu Kaliumsulfat bei höherer Temperatur untersuchte Grandeau⁴⁴⁰. Bei dieser Reaction bilden sich Doppelsalze der Phosphorsäure neben krystallisirten Oxyden.

Basische Salze. Durch Glühen von 6 bis 9 Thln. normalem Phosphat mit 1 Thl. Calciumcarbonat entsteht ein Salz $5(\text{PO}_4)_2\text{Ca}_3 + \text{CaO}$. Beim Glühen des aus heisser Chlorcalciumlösung und ungenügendem Dinatriumphosphat erhaltenen Niederschlages, welcher etwa $4(\text{PO}_4)_2\text{Ca}_3 + \text{CaCl}_2$ ist, mit $\frac{1}{6}$ bis $\frac{1}{10}$ Calciumcarbonat, entsteht unter Kohlensäureaustritt ebenfalls obige Verbindung (Wibel⁵⁸).

Frisch gefälltes, normales Calciumphosphat giebt beim stundenlangen Kochen an öfter erneuertes Wasser saures Phosphat ab, und es hinterbleibt die Verbindung $3(\text{PO}_4)_2\text{Ca}_3 + \text{Ca}(\text{OH})_2$ (Warrington⁵⁹). Ueber basische Phosphate s. auch Müller⁶⁰ und Erlenmeyer⁶¹.

Ein Tetracalciumphosphat $\text{P}_2\text{O}_9\text{Ca}_4$ soll in der Thomas-Schlacke krystallisiert enthalten sein (Hilgenstock). Jensch versuchte aber vergeblich eine derartige Verbindung aus Tricalciumphosphat und Kalk direct herzustellen⁴³⁹.

Normales Salz $(\text{PO}_4)_2\text{Ca}_3$. Aus der Lösung der Knochen in Salz- oder Salpetersäure fällt Ammoniak normales Calciumphosphat, ebenso wenn Chlorcalciumlösung durch normales Natriumphosphat oder eine Mischung von Dinatriumphosphat und Ammoniak gefällt wird. Ebenso durch Eintropfen von Dinatriumphosphat in ammoniakalisches Chlorcalcium (Warrington, Berzelius⁶²). Natürliches Calciumphosphat befreit L'Hôte⁶³ von beigemengtem Calciumcarbonat durch Glühen im Wasserdampfstrom und Ausziehen mit Salzsäure von 10^B. Amorphes weisses Pulver. Bei sehr starkem Glühen zu einer porzellanartigen Masse schmelzend (Saussure⁶²). Der aus ammoniakalischem Chlorcalcium durch Dinatriumphosphat gefällte Niederschlag enthält nach Wittstein⁶⁴) 5 Mol. H_2O , nach Ludwig⁶⁵) $5\frac{1}{2}$ Mol. H_2O . Normales Calciumphosphat gewinnt man nach Cahen⁴⁴⁴) aus Phosphoriten oder Knochen durch Digestion mit unter hohem Druck gesättigtem kohlensäurehaltigem Wasser. Hierbei geht Calciumcarbonat und -phosphat in Lösung. Wird letztere nach dem Abziehen von den gebliebenen Rückständen unter geringeren Druck gesetzt, so fällt Calciumcarbonat aus, während saures Calciumphosphat noch gelöst bleibt. Erhitzt man während des Entweichens der Kohlensäure auf 100°, so fällt Calciumcarbonat und normales Calciumphosphat aus. Die bei dem Process verwendete Kohlensäure wird stets wieder von Neuem benutzt.

Leuchs⁴⁴⁵) extrahirt die Phosphorite oder Thomasschlacken mit Alkalicarbonatlösung und fällt das gelöste Calciumphosphat durch Kalk.

Durch Glühen mineralischer Phosphate mit Kalk oder Calciumcarbonat mit oder ohne Zusatz von kohlensauen oder schwefelsauren Alkalien werden die Phosphate nach Kraut⁴⁴⁶) in einen Zustand übergeführt, in welchem sie von Säuren, Atmosphärrillen oder citronensaurem Ammonium leichter aufgeschlossen werden.

von Maltzan⁴⁴⁷) macht den Kalk oder kohlensauen Kalk, welcher das Phosphat begleitet, durch schweflige Säure oder Schwefelwasserstoff bei Luftzutritt unschädlich, wodurch Calciumsulfat entsteht. In einem anderen Patent wird vorgeschlagen, die Bophosphate bei 400° mit schwefliger Säure zu behandeln, dann

die eine Hälfte des Productes mit Mineralsäure zu zersetzen, so dass alle Phosphorsäure in Lösung geht, und nun die andere Hälfte zuzufügen, wodurch alle Phosphorsäure in Dicalciumphosphat übergeht.

Die Darstellung des Calciumphosphats als officinelles Präparat beschrieben Stöder^{65a}) und Hirschsohn^{65b}).

Das frisch gefällte Phosphat wird durch anhaltendes Kochen mit Wasser zersetzt (s. oben); diese Zerlegung in basisches und saures Salz beginnt schon in der Kälte und beeinflusst die Löslichkeit in Wasser⁵⁹). 11 kaltes Wasser löst in sieben Tagen 31 mg geglähtes, 79 mg frisch gefälltes Phosphat (Völcker⁶⁶). Die wässrige Lösung wird durch Ammoniak nicht gefällt, wohl aber durch oxalsaures Ammonium, Silber-, Uran-, Eisenoxyd- und Bleisalze [Warrington⁶⁹), Phillips⁶⁷]. Nach dem Eindampfen reagirt die Lösung sauer (Warrington). Die Löslichkeit wird bedeutend vergrößert durch kleine Mengen von Alkalisalzen, z. B. Kochsalz, Natriumnitrat [Lassaigne⁶⁸), Liebig⁶⁹), Thomson⁷⁰), Völcker⁶⁶]. Ebenso wirken Ammoniumsalze [Wöhler⁷¹), Wittstein, Liebig⁷²), Fresenius, Neubauer und Luck⁷³), Hünfeld⁷⁴), Delkeskamp⁷⁵), Morveau⁷⁶]). Auch Stärkemehl, Thierleim und andere organische Substanzen erhöhen die Löslichkeit des Calciumphosphats in Wasser [Vauquelin⁷⁶), Wöhler⁷⁷), Hayes⁷⁸]. Die Löslichkeit in Ammoniumsalzen bestimmten Terrell⁷⁹) und Erlenmeyer⁸⁰). Kohlensäurehaltiges Wasser löst das Phosphat und lässt beim Stehen Calciumcarbonat und Dicalciumphosphat auskrystallisiren [Lassaigne, Liebig⁸¹), Warrington⁸²) Dusart und Pelouze⁸³]. Beim Erwärmen auf 80° scheidet sich plötzlich ein Niederschlag aus (Warrington⁸²). Ueber Löslichkeit der Knochenasche und des Phosphorits s. Warrington⁸⁴), Williams⁸⁵).

Normales Phosphat wird durch Natriumcarbonat beim Schmelzen nur unvollständig umgesetzt [Wöhler⁸⁶), Berthier⁸⁷]), ebenso beim Kochen mit Sodaaflösung (Rose⁸⁹); frisch gefälltes Phosphat verhält sich ebenso [Fresenius, Neubauer und Luck⁷³), Malaguti⁸⁹]. Oxalsaures Ammonium verwandelt dagegen leicht in oxalsaures Calcium (Liebig, Fresenius, Neubauer und Luck⁷³).

Die Löslichkeit in alkalischer und saurer Ammonnitratlösung prüfte Lloyd⁹⁰) (s. Phosphorsäure, Erkennung und Bestimmung). Beim Weissglühen mit Kohle und Kieselsäure liefert das Phosphat resp. die Knochenasche Phosphor, Kohlenoxyd und Calciumsilicat (Berthier⁹¹), s. bei Phosphor S. 321.

Beim Glühen in Kohlenoxydgas wird nach Schlösing⁹²) und Anderson⁹³) aller Phosphor frei; auch wenn man Calciumphosphat mit Kohle vermischt im Salzsäuregas glüht, wird ebenfalls Phosphor abgeschieden. Chlor wirkt nur bei Anwesenheit von Kohle wie Salzsäure; bei zu wenig Kohle entsteht Phosphorpentoxyd (Montrand⁹⁴).

Mit Natrium, Kalium oder Magnesium gegläht liefert Calciumphosphat Phosphormetall (Vauquelin und Thénard⁹⁵). Mit Schwefelnatrium gegläht soll Calciumphosphat nach Knapp⁹⁶) eine tiefblaue Masse geben. Wässrige schweflige Säure löst normales Phosphat [Gerland⁹⁷), Aldret⁹⁸]. Die Lösung scheidet beim Stehen, Erwärmen oder im Vacuum, oder bei Zusatz von Alkohol Dicalciumphosphat und schwefligsaures Calcium ab. Reactionen dieser Lösung s. Gerland. Beim raschen Erhitzen zum Kochen scheidet sich $(\text{PO}_4)_2\text{Ca}_2\text{H}_2 + \text{SO}_3\text{Ca} + \text{H}_2\text{O}$ als weisser, aus hexagonalen Kryställchen bestehender Niederschlag aus. Rotondi¹⁰⁰) erhielt so nur ein Gemenge der beiden Salze.

Verdünnte Schwefelsäure scheidet aus normalem Calciumphosphat allen Kalk aus, während Phosphorsäure in Lösung geht (Döbereiner, Berzelius, Kolb, Millot⁹⁹). Bei Anwendung von 1 bis 2 Mol. H_2SO_4 auf 1 Mol. Phosphat und so viel Wasser, dass ein Brei entsteht, bildet sich primäres Calciumphosphat und Gyps, bei 1 Mol. H_2SO_4 bleibt die Hälfte des Tricalciumphosphats unzersetzt (Millot¹⁰¹). Piccard¹⁰²) fand, dass bei 2 Mol. Schwefelsäure bis zu 95,5 Proc. der genannten Phosphorsäure löslich war, beim Stehen dagegen die Menge der gelösten Säure abnahm in Folge der Bildung von Dicalciumphosphat. Nach Kolb¹⁰³) enthält das Gemisch, so lange es noch warm ist, freie Phosphorsäure. Bringt man zu einem Gemisch aus primärem und normalem Calciumphosphat eine geringe Menge Schwefelsäure, so wird ersteres zersetzt, letzteres nicht angegriffen [Kolb, Millot, Joulie¹⁰⁴), Crum¹⁰⁵]. Wird Knochenasche mit unzureichender verdünnter Schwefelsäure gekocht, so geht freie Phosphorsäure, nicht primäres Calciumphosphat in Lösung [Weber¹⁰⁶), Post¹⁰⁷]. Trocknet man dieses Gemisch bei 100° ein, so enthält es Dicalciumphosphat (Erlenmeyer¹⁰⁸).

Schwefelwasserstoff zerlegt das in Wasser suspendirte Tricalciumphosphat unvollständig (Béchamp¹⁰⁹).

Salzsäure (4 Mol.) löst (1 Mol.) Tricalciumphosphat auf; schüttelt man mit der

Hälfte jener Säure und filtrirt rasch, so ist die Hälfte der Phosphorsäure gelöst; lässt man stehen, so verschwindet bald, rascher noch in der Wärme, alle lösliche Phosphorsäure unter Bildung von auskrystallisirendem Dicalciumphosphat (Piccard). 100 Thle. stark verdünnte Salzsäure lösen 198 bis 225 Thle. Tricalciumphosphat (Crum s. auch Bischof¹¹⁰). Salpetersäure löst ebenfalls und die Löslichkeit nimmt mit der Verdünnung zu (Bischof).

Die Lösung in Salzsäure liefert beim Verdunsten Verbindungen von Chlorcalcium mit Calciumphosphat (Erlenmeyer). Die Lösung in nicht überschüssiger Salzsäure trübt sich beim Kochen (Birnbäum und Packard¹¹²), beim Vermischen mit Weingeist (Piccard¹¹¹) und mit essigsaurem Natrium unter Fällung von Dicalciumphosphat.

Aus der Lösung in Salpetersäure soll nach Persoz¹¹³ durch Eisessig primäres Calciumphosphat gefällt werden. Nach Crum lösen Essigsäure, Milchsäure, Aepfelsäure und Weinsäure in gleichem Verhältnisse wie Schwefelsäure.

Aus der Lösung des Tricalciumphosphats in Salzsäure oder aus sauren Mischungen von Dinatriumphosphat und Kalksalzen fällt borsaures Natrium die gallertartige Verbindung $P_2O_5 \cdot 8CaO \cdot H_2O$ [Tissier¹¹⁴, Warington¹¹⁶]. Beim Glühen hinterbleibt $3P_2O_5 \cdot 8CaO$ (Berzelius¹¹⁵).

Aus Chlorcalcium und überschüssiger ammoniakalischer Phosphorsäurelösung wird dieselbe Verbindung erhalten (Berzelius s. auch Warington). Ebenso wenn die sauren Phosphate oder ihre Lösungen in Säuren durch Ammoniak gefällt werden und Phosphorsäure im Ueberschuss ist (s. dagegen Fuchs¹¹⁷). Mit Kochsalz geschmolzen liefert Tricalciumphosphat Apatit und Wagnerit [St. Claire-Deville und Caron¹¹⁸, Ditte¹¹⁹].

Calciumsilicophosphat $P_2O_5Ca_2 \cdot SiO_2Ca_2$. In Schlacken von der Roheisenentphosphorung enthalten (Carnot und Richard¹²⁰).

Dicalciumphosphat, einfach saures Salz, $\frac{2}{3}$ -gesättigtes Salz $P_2O_5H_2Ca_2$. Bildet sich beim Vermischen der Lösungen von Dinatriumphosphat und überschüssigem Chlorcalcium, doch verunreinigt durch ein wenig des vorigen Salzes (Berzelius). Tropft die Chlorcalciumlösung in überschüssiges Dinatriumphosphat, so geht das zuerst gebildete Dicalciumphosphat in das vorige Salz über (Berthollet, Berzelius). Daher wird die Flüssigkeit bald sauer [Warington, s. dagegen Kraut¹²⁰], welcher die saure Reaction der Bildung von Monocalciumphosphat zuschreibt].

Auch Ammoniumnatriumphosphat fällt Dicalciumphosphat aus Chlorcalcium (Davis¹²¹). Krystallinisch wird es erhalten, wenn die beiden Lösungen sich langsam vermischen durch eine Thonzelle oder poröse Membran (Vohl¹²²), oder eine Wasserschicht (Drevermann¹²³). Ebenso aus Kalkstein und Ammoniumphosphat unter Mitwirkung von Kohlensäure (Becquerel¹²⁴), oder aus gepulvertem Calciumcarbonat und wässriger Phosphorsäure (Debray¹²⁵). Krystallinisch wird das Salz ferner erhalten durch Stehenlassen oder Eindunsten einer Lösung des amorphen Phosphats in wenig schwacher Säure [Bödecker¹²⁶, Baer¹²⁷, Vorbringer¹²⁸]. Durch Einleiten von Kohlensäure in Wasser, in welchem das frisch gefällte Phosphat suspendirt ist [Percy¹²⁹, Reichardt¹³⁰]. Auch aus der Lösung von Tricalciumphosphat in kohlensäurehaltigem Wasser scheidet es sich ab, jedoch mit Calciumcarbonat vermengt (Warington, Dusart und Pelouze¹³⁵). Aus der Lösung des normalen Phosphats in schwächerer Säure wird es ebenfalls durch Fällung mit Weingeist erhalten. Häufig bildet es sich als Zersetzungsproduct des Monocalciumphosphats und wird aus einem Gemisch von Chlorcalcium und Phosphorsäure, oder aus der Lösung der Knochenasche in Salzsäure durch Weingeist gefällt (Piccard).

Das bei niedriger Temperatur dargestellte Dicalciumphosphat enthält 2 Mol. Wasser bei 100° getrocknet (Delattre¹³³), mit Ausnahme des durch Weingeist gefällten, welches ebenso wie das durch Kochen des sauren Phosphats mit Wasser gewonnene wasserfrei auftritt. Analysen von Berzelius, Bödeker und Baer¹³²).

Das wasserfreie Phosphat bildet kleine, sehr glänzende Krystalle, welche beim Glühen in Calciumpyrophosphat übergehen.

Das wasserhaltige kommt als Brushit in der Natur vor (monoklin). Das künstlich hergestellte ist ein perlglänzendes krystallinisches Pulver, welches das Krystallwasser bei 100° erst in 150 Stunden verliert (Bödeker), rascher im Luftstrome oder beim Kochen mit Wasser. Beim längeren Kochen mit Wasser zerfällt es in Mono- und Tricalciumphosphat (Delattre, Erlenmeyer). Das Salz mit 5 Mol. Wasser verliert dasselbe über 115°. 1 Mol. entweicht auch beim Aufbewahren (Millot¹³⁴). Vor dem Löthrohre schmilzt es schwierig zu einem Glase (Baer).

Phosphate mit anderem Wassergehalt: Mit 1 Mol. H_2O auf 3 Mol. Phosphat s. Vorbringer¹³⁵); mit 1 Mol. H_2O auf 1 Mol. Phosphat s. Gerland¹³⁶) und Millot; mit 3 Mol. H_2O auf 1 Mol. Phosphat s. Raewsky, Skey¹³⁷) (Metabrushit); mit 5 Mol. H_2O s. Dusart und Pelouze, dagegen Debray und Warington.

Dicalciumphosphat wird durch längeres Schütteln mit Wasser, besonders kochendem, rasch zersetzt unter Bildung einer sauren Flüssigkeit [Reichard¹³⁸), Bökeler, Birnbaum, Dusart und Pelouze, Liebig¹³⁹]. In kochender Salmiaklösung langsam, aber vollständig löslich (Kraut¹⁴⁰). Leicht löslich in schwefliger Säure (Gerland¹⁴¹). Salzsäure und Salpetersäure lösen leicht, Essigsäure schwieriger [Berzelius¹⁴²), Baer]. Verdünnte Essigsäure löst reichlicher als concentrirte, essigsaures Natrium löst ebenfalls, aber die Lösung trübt sich beim Kochen (Birnbaum). Kochen mit Alkalicarbonat zersetzt auch (Malaguti¹⁴³).

Monocalciumphosphat. Saures, $\frac{1}{3}$ -gesättigtes oder primäres Salz $(\text{PO}_3)_2\text{H}_2\text{Ca} + \text{H}_2\text{O}$. Bildet sich beim Eindampfen der Lösung des vorigen Salzes mit Phosphorsäure oder Salpetersäure neben Schwefelsäure (Berzelius, Birnbaum). Salzsäure liefert eine Doppelverbindung von Chlorcalcium mit saurem Calciumphosphat. Dicalciumphosphat zerfällt beim Kochen mit Wasser in Mono- und Tricalciumphosphat [Erlenmeyer¹⁴⁴), Delattre¹⁴⁵]. Dünne rhombische Tafeln, welche bei 100° 1 Mol. Wasser verlieren, bei 200° ein Gemisch aus Pyrophosphat und Metaphosphorsäure hinterlassen (Birnbaum). Spec. Gew. = 2,020 (Schröder¹⁴⁶). Zerfließen an der Luft (Birnbaum). In 100 Thln. Wasser klar löslich, mit 10 bis 40 Thln. Wasser übergossen zersetzen sie sich unter Ausscheidung der vorigen Verbindung (Erlenmeyer, Birnbaum). Nach Warington¹⁴⁸) dagegen wird saures Phosphat durch Wasser nur ganz unerheblich zersetzt. Joly bestimmte die Menge des zersetzten Salzes, welche von der Concentration abhängt¹⁵¹). Erhitzen mit Wasser auf 280° bewirkt Zerfallen in Phosphorsäure und krystallisirtes normales Phosphat (Reynoso¹⁴⁷). Kochen mit Chlorcalcium (Debray), Neutralisirung mit Calciumcarbonat (Dusart und Pelouze), Digeriren mit normalem Phosphat und Weingeist oder Kochen nur mit Weingeist (Erlenmeyer), oder Zusatz von essigsauren Salzen (Vorbringer) bewirkt aus der Lösung des Monocalciumphosphats die Fällung von Dicalciumphosphat. Essigsäure verhindert die Fällung durch essigsaures Natrium (Birnbaum). Zersetzung durch Natriumcarbonat s. Frebault und Destrem¹⁶¹).

Das primäre Calciumphosphat bildet den wesentlichsten Bestandtheil des als wichtiges Düngemittel verwendeten sogenannten Superphosphats (s. dieses), welches durch Aufschliessen von Knochenasche, Phosphorit, Guano etc. mittelst Schwefelsäure gewonnen wird. Verschiedene Bestandtheile des Bodens und des Superphosphats veranlassen, dass früher oder später ein Theil der ursprünglich als Monocalciumphosphat in löslicher Form vorhanden gewesenen Phosphorsäure in unlösliche Verbindungen übergeführt und somit weit schwieriger von den Pflanzen aufgenommen wird. Diese Umwandlung der löslichen Phosphate in unlösliche nennt man das „Zurückgehen“ der Phosphorsäure. (Näheres s. im Art. Phosphorsäure, Erkennung und Bestimmung. In citronsäurem Ammonium lösliche Phosphate.)

Superphosphat wurde auch zur Reinigung des Leuchtgases von Ammoniak empfohlen, welches von jenem absorbirt wird (Bolton, Wanklyn und Bunte¹⁴⁹).

Primäres Calciumphosphat $(\text{PO}_3)_2\text{Ca} + \text{H}_2\text{O}$ krystallisirt nach Haushofer¹⁵⁰) asymmetrisch mit monosymmetrischem Habitus.

Giesst man nach Joly¹⁵¹) in verdünnte Phosphorsäure so viel Kalk- oder Barytwasser, dass die Flüssigkeit gleiche Aequivalente Säure und Basis enthält, so reagirt die Lösung auf Lackmus sauer, aber auf Helianthin neutral. Reibt man dann die Gefäßwände mit einem Glasstabe, so entsteht ein Niederschlag von einfach-saurem Phosphat, während die Flüssigkeit auf Helianthin sauer reagirt, also freie Phosphorsäure enthält. Diese Zersetzung des primären Phosphats ist schon von Debray und Erlenmeyer nachgewiesen worden, Joly giebt eine Erklärung über die Störung des Gleichgewichtes in den betreffenden Lösungen.

Calciumphosphat-Calciumchlorid (Manross¹⁵²). Apatit enthält diese Bestandtheile neben Calciumfluorid. Künstlich aus phosphorsaurem Calcium durch Schmelzen mit Kochsalz (Forchhammer¹⁵³) oder Erhitzen mit Chlorcalciumlösung auf 250° (Debray¹⁵⁴). Chlorapatit $3\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8 \cdot \text{CaCl}_2$ entsteht aus glühendem Kalk und Phosphorchloriddampf [Daubrée¹⁵⁵), Deville und Caron¹⁵²).

Durch Zusammenschmelzen von Knochenasche mit Chlorcalcium erhielten Letztere Kryställchen, welche mit Kalkwagnerit $\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8 \cdot \text{CaCl}_2$ identisch sind.

Aus den Lösungen des normalen Calciumphosphats in Salzsäure erhielt Erlen-

meyer¹⁵⁷) verschiedene Doppelverbindungen von saurem Calciumphosphat mit Chlorcalcium.

Calciumphosphat-Calciumfluorid. Apatit. Künstlich durch Zusammenschmelzen von Natriumphosphat, Calciumfluorid und -chlorid (Manross, Briegler¹⁵⁸), oder aus Knochenasche und Fluorcalcium (Deville und Caron). Hexagonal.

Calcium-Ammoniumphosphat $\text{PO}_4\text{Ca}(\text{NH}_4) + x\text{H}_2\text{O}$. Fällt aus einer concentrirten Lösung von Dicalciumphosphat in Ammoniumcitrat auf Zusatz von Ammoniak (Herzfeld und Feuerlein¹⁵⁷).

Calcium-Kaliumphosphat $(\text{PO}_4)_2\text{CaK}$. Durch Glühen von pyrophosphorsaurem Calcium mit Kaliumcarbonat [Rose¹⁵⁹], s. auch Saussure¹⁶⁰].

Calcium-Lithiumphosphat PO_4CaLi (Rose¹⁶³) entsteht beim Glühen von pyrophosphorsaurem Lithium mit Lithiumcarbonat.

Calcium-Natriumphosphat $(\text{PO}_4)_2\text{CaNa}$. Der Kaliumverbindung analog zu erhalten (Rose¹⁵⁹). Beim Veraschen von Pflanzen entstehen unlösliche Calcium-Natriumdoppelphosphate (Bunge¹⁶²).

Chromsalze. 1) Violettes $\text{P}_2\text{O}_5\text{Cr}_2 + 12\text{H}_2\text{O}$. Aus Dinatriumorthophosphat und überschüssiger Chromalaunlösung. Dunkelvioletter, allmählig krystallinisch werdender Niederschlag (Rammelsberg¹⁶⁸). Verliert bei 100° 7 Mol. Wasser und wird grün. Auch concentrirte Salpetersäure, Schwefelsäure oder Phosphorchlorür verwandeln ihn in ein grünes Product (Etard¹⁶⁹).

2) Grünes $\text{P}_2\text{O}_5\text{Cr}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$. Aus Chromalaun und überschüssigem Dinatriumphosphat. Grüne Chromoxydsalzlösungen geben erst nach einiger Zeit einen voluminösen Niederschlag (Rose). Nach dem Glühen blauschwarz, Pulver grünbraun (Vauquelin¹⁷¹). Löslich in Mineralsäuren (nicht in Essigsäure) und Alkalilösungen, aus letzteren durch Kochen abscheidbar (Dowling und Plunkett¹⁷⁰), doch bleibt die Phosphorsäure gelöst (Kämmerer¹⁷²). Mit Alkalisulfat geglüht liefert Chromphosphat Alkalichromat (Grandeau¹⁷³).

Grünes Chromphosphat erhält man nach Ad. Carnot¹⁷⁴) durch Füllen eines schwach angesäuerten Chromsalzes mit phosphorsaurem und essigsaurem Natrium oder aus Kaliumdichromatlösung bei gleichzeitigem Zusatz von Natriumthiosulfat. Wegen der schön grünen Farbe könnte dieses Phosphat vielleicht in der Färberei Anwendung finden.

Krystallisirte Phosphate des Chroms erhielten Hautefeuille und Margottet neben Metaphosphaten (s. d.).

Chrom-Calciumphosphat. Der Hauptbestandtheil des von Dingler¹⁶⁴) und Plessy¹⁶⁶) dargestellten Chromgrüns s. auch Köthe¹⁶⁶).

3) Saures Chromhydroxyd löst sich in Phosphorsäure zur grünen unkrystallisirbaren Flüssigkeit (Vauquelin). Das Salz $(\text{PO}_4)_4\text{H}_6\text{Cr}_2 + 16\text{H}_2\text{O}$ ist nach Haushofer asymmetrisch¹⁵⁰).

4) Chromoxydulsalz $(\text{PO}_4)_2\text{Cr}_3 + \text{H}_2\text{O}$. In Chromchlorürlösung erzeugt Dinatriumorthophosphat einen blauen, in Säuren löslichen, an der Luft schnell grün werdenden Niederschlag (s. auch Moissan¹⁷⁵).

Eisensalze. 1) Oxydulsalze. Normales krystallwasserhaltiges Phosphat kommt als Vivianit (Eisenblau, Blauseisenerde) in der Natur vor und bildet sich nach Becquerel¹⁷⁶), wenn eine Kupfervitriollösung mit eingetauchtem Kupferstab durch eine Thonschicht von einer Natriumphosphatlösung, in welcher ein Eisenstab steht, getrennt ist und die beiden Metallstäbe leitend verbunden werden. Weisse, sich an der Luft bläuende Krystallwarzen.

Mit Fluoreisen bildet es den Eisenapatit (Rammelsberg¹⁷⁸) und entsteht bei der Verwesung von Knochen bei Gegenwart von Eisen.

Das normale Salz $(\text{PO}_4)_2\text{Fe}_3 + \text{H}_2\text{O}$ entsteht durch Erhitzen des $\frac{2}{3}$ -gesättigten Salzes auf 250°. Tiefgrüne Krystallkörner (Debray¹⁷⁹).

$(\text{PO}_4)_2\text{Fe}_3 + 8\text{H}_2\text{O}$ (Vivianit). Durch Füllen von Eisenvitriol mit überschüssigem Dinatriumphosphat und achttägiger Digestion bei 60° bis 80°. Kleine, fast farblose, an der Luft sich bläuende Krystalle (Debray¹⁸⁰). Monokline Krystalle (Rammelsberg¹⁸¹). Vorkommen und Bildung des Vivianits aus Knochen und faulenden organischen Substanzen bei Gegenwart von Eisen s. Gmel.-Kraut's Handb. Bd. III, S. 325.

Saures Salz entsteht beim Auflösen von Eisen in Phosphorsäure. Später setzt sich eine grauweisse Materie ab (Scheele¹⁷⁷). Ammoniak giebt mit der Lösung einen grünlichen Niederschlag, der in überschüssigem Ammoniak löslich ist (Vogel¹⁷⁷).

$\frac{2}{3}$ -gesättigtes Salz $(\text{PO}_4)_2\text{H}_2\text{Fe}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$. Aus Eisen und siedender Phosphorsäurelösung oder Eisenvitriol und phosphorsaurem Magnesium (Debray).

Saures Ferrophosphat versuchte Erlenmeyer zunächst ohne Erfolg aus der Lösung des Eisens in Phosphorsäure zu isoliren. Die grüne Lösung trübt sich mit Wasser und oxydirt oder zersetzt sich beim Abdampfen. Es wurde ein rosafarbenes Pulver annähernd $(\text{PO}_4\text{H})_5(\text{Fe}_2)_2 \cdot (\text{PO}_4\text{H}_2)_2$ und nicht ganz reines Triferriphosphat $(\text{PO}_4)_2\text{Fe}_3 + 4\text{H}_2\text{O}$ als grauweisses Pulver erhalten. Debray's Angabe ist somit wahrscheinlich falsch. Nur in einem luftfreien Apparate lässt sich Monoferriphosphat $(\text{PO}_4\text{H}_2)_2\text{Fe}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$ gewinnen und in einer Kohlen-säureatmosphäre aufbewahren. Weisses Krystallmehl. An der Luft geht es in ein Ferriphosphat $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{P}_2\text{O}_5 + 8\text{H}_2\text{O}$ über; mit absolutem Alkohol gekocht erzeugt es das Ferriphosphat $(\text{Fe}_2)_3(\text{PO}_4\text{H})_3(\text{PO}_4)_4 + 12\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$.

Dinatriumorthophosphat fällt Eisenoxydsalze bei Luftabschluss weiss. Die Lösung wird sauer (Rammelsberg). An der Luft wird der Niederschlag rasch blaugrün. Der Niederschlag giebt an Alkalien die meiste Phosphorsäure ab und ist leicht löslich in verdünnten Säuren und Ammoniak. Letztere Lösung ist schmutzig gelb und nimmt an der Luft eine grünliche, dann bräunliche Trübung an (Wittstein¹⁷⁷).

Lea empfahl phosphorsaures Eisen in Ammoniumoxalat oder -citrat gelöst als Entwickler für photographische Trockenplatten.

Oxyduloxysalze. Der Vivianit ist meist theilweise oxydirt. Das aus Eisenvitriol und phosphorsaurem Natrium unter verschiedenen Umständen erhaltene Phosphat zeigt nicht stets die gleiche Zusammensetzung. Analysen dieser Producte s. Rammelsberg¹⁸¹), Wittstein¹⁸²) und Jenzsch¹⁸³).

Eisenoxydul-Ammoniumphosphat $\text{PO}_4\text{FeNH}_4 + \text{H}_2\text{O}$. Aus Eisenoxydsalzen und Dinatriumphosphat und Ammoniak oder Ammoniumphosphat bei Luftabschluss. Weisses Niederschlag, eventuell silbergrüne Blättchen [Otto¹⁸⁴), Debray¹⁸⁰)].

2) Eisenoxydsalze. Ein basisches Salz bleibt beim Kochen des normalen mit Kalilauge als rothbraunes Pulver zurück (Fourcroy und Vauquelin, Rammelsberg). Baseneisenstein (Sumpf- oder Wiesenerz, Limonit) enthält dieses Phosphat. Ein basisches Salz $(\text{PO}_4)_2\text{Fe}_2 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ erhielt Wittstein aus normalem Salz durch Lösen in Salzsäure, Füllen mit Ammoniak und Glühen. Nach Rammelsberg wird so die Verbindung $2\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{Fe}_2\text{O}_3$ erhalten. Dufrenit ist $\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Kakoxenit $\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. Andere Phosphate sind Grüneisenstein, Beraunit, Melanchlor, Karphosiderit etc.

Normales Salz $(\text{PO}_4)_2\text{Fe}_2$. Aus Ferrichlorid fällt Dinatriumphosphat einen weissen flockigen Niederschlag. Bei 50° getrocknet enthält er 8 Mol. H_2O (Wittstein), bei 100° getrocknet nur 4 Mol. H_2O . Durch Glühen wird er wasserfrei. Auch durch Oxydation einer Lösung von phosphorsaurem Eisenoxydul an der Luft entsteht jenes Phosphat (Debray, Rammelsberg, Wittstein). Nach Winkler¹⁸⁸), Heydenreich¹⁸⁷) und Struve¹⁸⁹) ist das aus neutraler Lösung gefällte Salz, nach Wackenroder und Ludwig¹⁹⁰) und nach Mohr¹⁸⁶) das aus essigsaurer Lösung gefällte das normale Phosphat, während Fresenius und Will¹⁹¹) letzterem die Formel $3\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{Fe}_2\text{O}_3$ geben. Durch Füllen von essigsaurem Eisenoxyd mit Phosphorsäure wird ebenfalls normales Phosphat erhalten, welches durch Natronlauge rothbraun wird unter Entziehung der Phosphorsäure. Ammoniak verhält sich gleich, doch löst es bei Anwesenheit überschüssigen Natriumphosphats den Niederschlag mit braunrother Farbe wieder auf (Döbereiner^{190a}). Aus der ammoniakalischen Lösung fällt Ferrocyankalium kein Eisen, wohl aber nach dem Ansäuern (Rose). Durch Abdampfen scheidet sich das Salz aus der ammoniakalischen Lösung aus (Döbereiner). Auch Ammoncarbonat löst den Niederschlag (Berzelius). Zersetzt sich etwas beim Auswaschen (Mohr). Natriumcarbonat färbt Ferriphosphat rothbraun und löst es theilweise (Rose).

Löslich in 1500 Thln. kochendem Wasser und leicht in verdünnten Säuren (Bergmann). Unlöslich in kalter Essigsäure und wässrigen Ammoniumsalzen (Wittstein). Frisch gefällt löst es sich in wässriger schwefeliger Säure oder schwefeligaurem Ammonium unter Reduction zu Oxydulsalz (Berthier). Leicht löslich in Citronensäure (Heydenreich), Weinsäure oder in den Ammoniumsalzen derselben. Ueber Analyse dieser Verbindung resp. Bestimmung der sogenannten „zurückgegangenen Phosphorsäure“ in der Ackererde und den Düngemitteln s. Art. Phosphorsäure, Erkennung und Bestimmung.

Saures Salz. Die Lösung des Phosphats in wässriger Phosphorsäure gab bei einjährigem Stehen glasglänzende farblose Würfel (Winckler). Ihre Analyse stimmt nur entfernt annähernd zu dem Verhältniss $\text{Fe}_2\text{O}_3 : 2\text{P}_2\text{O}_5 + 8\text{aq}$.

Erlenmeyer erhielt Monoferriphosphat $(\text{PO}_4\text{H}_2)_2\text{Fe}_2$ aus gefälltem Eisenhydroxyd und Phosphorsäure durch rasches Verdampfen als rosaroths Krystallmehl. Ueber Schwefelsäure eingedunstet entsteht dagegen das von Winkler^{190b}) darge-

stellte Monodiferriphosphat $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{P}_2\text{O}_5)_2 + 8\text{H}_2\text{O}$, ebenso beim Stehen des ersten Salzes an feuchter Luft. Wasser zersetzt das Monoferriphosphat und liefert schliesslich Triferriphosphat $(\text{PO}_4)_3\text{Fe}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$. Dasselbe entsteht beim Lösen von Eisenhydroxyd in 48 proc. Phosphorsäure bis ein weisses Pulver sich abscheidet (Erlenmeyer). Nach Waine hat der aus Dinatriumphosphat und Eisenchlorid erhaltene Niederschlag constant die Formel $(\text{PO}_4)_2\text{Fe} + 5\text{H}_2\text{O}$ ¹⁵⁶). Im Boden setzen sich die Phosphate des Eisens mit Calciumcarbonat um und erzeugen Calciumphosphat. Hierbei soll zunächst das Wasser im Stande sein, das Eisenphosphat in Eisenoxyd und Phosphorsäure zu zerlegen [Kostitscheff ¹⁸) und R. Wagner ¹⁸⁶)]. Die Löslichkeit des Eisenphosphats in Ammoniumcitrat- und Citronensäurelösung bestimmte Erlenmeyer ^{186a}). Krystallisierte Phosphate des Eisens erhielten Hautefeuille u. Margottet neben Metaphosphaten (s. d.)

Kaliumsalze. Primäres oder zweifach-saures Salz, Monokaliumphosphat PO_4KH_2 . Aus Kaliumcarbonat oder einem der beiden anderen Phosphate und so viel Phosphorsäure, dass Lackmuspapier geröthet wird, aber nach dem Trocknen wieder blau erscheint. Neutralisirt man genau, so entstehen beim Eindampfen Krystalle des primären Salzes und eine alkalische Mutterlauge bleibt zurück (Mitscherlich ¹⁹²).

Farblose, pyramidale, tetragonale Krystalle, welche selbst bei 204° noch glänzend bleiben. Schmilzt in der Glühhitze zu Metaphosphat. Leicht löslich in Wasser, nicht in Weingeist (Vauquelin, Mitscherlich, Brooke). Krystallform [Mitscherlich ¹⁸⁶), Senarmont ¹⁸⁸), Topsoë ¹⁸⁴) und Christiansen]. Spec. Gew. 2,298 bis 2,35 (Schiff ¹⁹⁶), 2,403 (Buignet ¹⁹⁷), 2,342 (Schröder, Dichtigkeitsmessungen. Heidelberg 1873, S. 13). Analyse von Schwarzenberg ¹⁹⁸) und Tobisch ¹⁹⁹).

Einfach-saures Salz, Dikaliumphosphat $\text{PO}_4\text{K}_2\text{H}$. Lässt sich nicht krystallisirt erhalten (Graham ¹⁹²). Thomson erhielt Krystalle, welche dieses Salz wahrscheinlich nicht waren. Setzt sich mit Ammoniumchlorid oder -sulfat um (Funke ¹⁹²).

Normales Salz, Trikaliumphosphat PO_4K_3 . Durch Glühen des vorigen Salzes mit Kalihydrat, oder des aus Phosphorsäure und überschüssigem Kaliumcarbonat erhaltenen Gemenges. Weisse Masse. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in kochendem. Beim Erkalten scheidet das Salz sich in Körnern ab (Darracq).

Nach Graham giebt das nach der zweiten Methode dargestellte Product kleine Nadeln, die sehr leicht in Wasser löslich sind. Die Analyse des Salzes hat Sausure ausgeführt.

Mit Fluorkalium verbindet sich Kaliumphosphat nicht (Briegleb ²⁰⁰). Kalium-Ammoniumphosphat konnte Schwarzenberg ¹⁹⁸) nicht erhalten.

Kobaltsalze. Normales Salz, Trikobaltophosphat. Kobaltoxydulsalze geben mit Dinatriumorthophosphat einen violetten flockigen Niederschlag, welcher 3 Mol. Kobaltoxydul auf 1 Mol. Säure zu enthalten scheint (Rose ²⁰¹). Wird durch Erhitzen violett (Salvetat ²⁰²). Löslich in Phosphorsäure und Ammoniak, wenig in Ammoniumsalzen.

Ein Krystallwasser enthaltendes Salz $(\text{PO}_4)_2\text{Co}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ entsteht durch Erhitzen des $\frac{2}{3}$ -gesättigten Salzes auf 250° mit Wasser oder mit salpetersaurem Kobalt in verschlossenen Röhren (Debray ²⁰³), oder wenn Kobaltammoniumphosphat $\text{PO}_4(\text{NH}_4)\text{Co} + 6\text{H}_2\text{O}$ mit Wasser zum Kochen erhitzt wird (Chancel ²⁰⁴).

Ein noch wasserreicheres Salz $(\text{PO}_4)_2\text{Co}_2 + 8\text{H}_2\text{O}$ wird durch Füllen des sauren Salzes mit Weingeist erhalten (Reynoso ²⁰⁵), Reitler ²⁰⁶).

$\frac{2}{3}$ -gesättigtes Salz, Dikobaltophosphat. 1) $\text{PO}_4\text{HCo} + 3\text{H}_2\text{O}$ entsteht durch Kochen von kohlensaurem Kobaltoxydul mit Phosphorsäurelösung oder Kochen der Lösung eines Kobaltsalzes mit primärem Calciumphosphat (Debray ²⁰⁷).

2) $\text{PO}_4\text{HCo} + 5\text{H}_2\text{O}$. Durch Füllen von Kobaltchlorürlösung mit überschüssigem Dinatriumphosphat; Auflösen der einen Hälfte des Niederschlages in möglichst wenig Salzsäure und Digeriren der Lösung mit der anderen Hälfte des Niederschlages. Der lilafarbene Niederschlag geht beim Stehen in violettrothe, kugelig gruppirte Krystallblätter über (Bödeker ²⁰⁷).

Saures Salz, Monokobaltophosphat $(\text{PO}_4)_2\text{H}_4\text{Co}$. Durch Erhitzen von pyrophosphorsaurem Kobaltoxydul mit Wasser auf 280°. Gummiartig (Reynoso).

Kobaltoxydul-Ammoniumsalz $\text{PO}_4\text{CoNH}_4 + \text{H}_2\text{O}$ entsteht bei der Digestion eines Kobaltsalzes mit überschüssigem phosphorsauren Ammoniak bei 80°. Perlglänzende Krystalle.

$\text{PO}_4\text{Co}(\text{NH}_4) + 6\text{H}_2\text{O}$ fällt in der Kälte als blauvioletter gallertartiger Niederschlag. Geht beim Digeriren mit saurem phosphorsauren Ammoniak in

ein Salz $\text{PO}_4\text{CoNH}_4 \cdot \text{PO}_4\text{NH}_4\text{H}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$ über. Rosenrothe, ziemlich grosse unlösliche Krystalle²⁶³. Purpurner Niederschlag²¹⁰.

Luteokobaltoxyd-orthophosphat $(\text{PO}_4)_2\text{Co}_2(\text{NH}_3)_{12} + 8\text{H}_2\text{O}$ und $4\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 3[\text{Co}_2\text{O}_3 \cdot (\text{NH}_3)_{12}] + 14\text{H}_2\text{O}$ [Gibbs und Genth²⁰⁸, Braun²⁰⁹]. Beide Verbindungen bilden goldgelbe Nadeln, die bei 100° das Wasser verlieren.

Luteokobaltoxyd-orthometaphosphat aus Natriumpyrophosphat. Röthlichgelber Krystallniederschlag; in Wasser und Ammoniak fast unlöslich. [Gibbs und Genth²⁰⁸, Braun²⁰⁹].

Kobaltoxyd-Ammoniumphosphat-Kobaltchloridammoniak. Hinterbleibt beim Verdunsten der Mutterlauge des vorigen Salzes. Gelbe, in Wasser leicht lösliche prismatische Krystalle (Braun).

Kobaltphosphat-Luteokobaltphosphat $[\text{Co}_2(\text{PO}_4)_2]_2 \cdot \text{Co}_2(\text{NH}_3)_{12}(\text{PO}_4)_2$. Durch Erhitzen der Pyrophosphate des Roseokobaltamins mit Wasser auf 175° . Blaue, rechtwinkelige Tafeln.

Kobaltoxydul-Ammoniumphosphat $\text{PO}_4\text{CoNH}_4 + \text{H}_2\text{O}$. Wie das vorige Salz, aber bei 225° gebildet. Violette Krystalle.

Roseokobaltaminphosphat $(\text{PO}_4)_2\text{Co}_2(\text{NH}_3)_{10}$. Durch Reduction der an der Luft oxydirten ammoniakalischen Lösung des vorigen Salzes. Ziegelrothe Krystalle.

Kobaltoxyd-Roseokobaltaminphosphat. Aus der vorigen Verbindung durch Erhitzen in zugeschmolzenen Röhren. Blaue Krystalle (Porumbaru²¹¹).

Kupfersalze. Basische Kupferphosphate finden sich vielfach in der Natur als Mineralien. Phosphorchalcit oder Pseudomalachit enthalten 5 bis 6 Mol. CuO auf 1 Mol. P_2O_5 nebst verschiedenen Wassermengen. Analysen s. Dana²¹².

Libethenit ist $\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 4\text{CuO} \cdot \text{H}_2\text{O}$. Künstlich durch Erhitzen von normalem Phosphat mit Wasser in zugeschmolzenen Röhren auf 100° bis 150° . Oder aus Kupfernitrat und $\frac{2}{3}$ -gesättigtem Calciumphosphat bei über 100° (Debray¹⁷⁹). Rhombisch.

Tagilit $\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 4\text{CuO} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Monoklin.

Normales Salz, Trikupferphosphat $(\text{PO}_4)_2\text{Cu}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$. Durch Füllen einer Kupferoxydsalzlösung mit wenig Dinatriumorthophosphat (Mitscherlich²¹³). Bei Ueberschuss an letzterem entstehen kupferreichere Niederschläge (Rammelsberg²¹⁴). Ein Phosphat mit 8 CuO auf 3 P_2O_5 erhielt Metzner²¹⁵ aus 3 Mol. Kupfersulfat und 2 Mol. Natriumphosphat. Normales Salz entsteht auch aus Kupfercarbonat und verdünnter Phosphorsäure bei 70° oder durch Erhitzen von Kupfernitrat mit $\frac{2}{3}$ -gesättigtem Calciumphosphat bei 100° (Debray). Blaues bis blaugrünes Pulver. Mit Wasser in zugeschmolzener Röhre erhitzt, zerfällt es in Libethenit und Phosphorsäure (Debray), weshalb das von Reynoso²¹⁶ beschriebene kein normales Phosphat sein kann (Jørgensen²¹⁸).

$\frac{2}{3}$ -gesättigtes Phosphat wollte Rose aus Kupfersalzen und Dinatriumphosphat erhalten haben, aber Rammelsberg's Untersuchungen bestreiten dies (s. oben). — Fleitmann giebt an, dass beim Eindampfen von Kupferoxyd oder Kupfernitrat mit Phosphorsäure sich vorübergehend tiefblaues $\frac{2}{3}$ -gesättigtes Phosphat abscheide, aber bald wieder löse.

Saures Phosphat bildet sich beim Eindampfen des normalen mit Phosphorsäure. Grüne gummiartige Masse.

Kupferoxydammoniumsals $\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{CuO} \cdot 4\text{NH}_3$. Aus Kupferphosphat und Ammoniak. Krystallinische grünblaue Masse (Schiff²¹⁷). $3\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{CuO} \cdot 20\text{NH}_3 + 21\text{H}_2\text{O}$. Himmelblaue, monokline Krystalle (Metzner²¹⁵).

Das Phosphat des sogenannten Cuprammoniums ist nach Maumené $\text{P}_2\text{O}_7[(\text{NH}_3)_2\text{Cu}]_2(\text{NH}_3)_4$ ²¹⁹.

Kupferoxyd-Natriumsalz. Weineck²¹⁸ erhielt aus Kupfersulfat und Dinatriumphosphat einen natriumhaltigen Niederschlag (vergl. Kupferphosphat).

Lithiumsals. Normales Salz $\text{PO}_4\text{Li}_3 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ oder H_2O (?). Durch Erhitzen einer Lösung von Dinatriumphosphat mit derjenigen eines Lithiumsalses, wobei die Flüssigkeit sauer wird. Oder aus essigsauerm Lithium, phosphorsaurem Ammonium und Ammoniak (Mayer²²⁰). Berzelius²²⁴ hatte früher angegeben, dass nach der ersten Methode ein Doppelsalz erhalten werde (s. dagegen Mayer und Fresenius²²³). Nach Rammelsberg²²¹ sind die Metalle Natrium und Lithium isomorph und können sich vertreten. Nach Kraut's²²⁵ Versuchen scheint Berzelius pyrophosphorsaures Natrium angewandt zu haben. Die saure Flüssigkeit giebt auf Zusatz von Natronlauge oder Ammoniak noch einen weiteren Niederschlag von Lithiumphosphat (Mayer). Rammelsberg²²⁶ hat jedoch wiederholt constatirt, dass der durch phosphorsaures Natrium gefällte Niederschlag im Gegen-

satz zu Mayer nicht das normale Lithiumphosphat, sondern ein in der Zusammensetzung wechselndes Gemenge zweier verschiedener Lithiumphosphate ist, so dass das Lithium durch Natriumphosphat nicht quantitativ bestimmt werden kann. Neuerdings theilt er mit, dass bei Anwendung von Natron statt des Ammoniaks natriumhaltiges Phosphat erhalten wird.

Das Trilithiumphosphat scheint 1 Mol. H_2O zu enthalten.

Schweres weisses Krystallpulver. Bei 100° tritt das Krystallwasser aus. Löslich bei mittlerer Temperatur in 2539 Thln. reinem und 3920 Thln. ammoniakhaltigem Wasser. In Wasser, welches Ammoniumsalze enthält, ist es viel leichter löslich.

Primäres Phosphat $\text{PO}_4\text{H}_2\text{Li}$ bildet sich beim Auflösen des vorigen oder von Lithiumcarbonat und -acetat in Phosphorsäure. Kleine undeutliche Krystalle. Ein saures Phosphat $(\text{PO}_4)_2\text{H}_2\text{Li} + \text{H}_2\text{O}$ bildet zerfliesende Krystalle. Ein Doppelsalz des Di- und Trilithiumphosphats hat die Zusammensetzung $\text{PO}_4\text{Li}_3 + 2\text{PO}_4\text{HLi}_2$ mit 1 oder 2 H_2O (Rammelsberg).

Lithium-Natriumsalz. Existenz fraglich. Berzelius, Rammelsberg Mayer und Fresenius erhielten kein Doppelsalz.

Magnesiumsalze. Normales Salz $(\text{PO}_4)_2\text{Mg}_3$. Findet sich in den Getreidekörnern. Mit Fluormagnesium verbunden als Wagnerit. Scheidet sich zuweilen aus dem Harn aus (Stein und Tollens²²⁷).

Durch Kochen des $\frac{2}{3}$ -gesättigten Salzes mit Wasser zerfällt jenes in pulveriges normales Salz und freie Phosphorsäure (dagegen Riffault²²⁸). Das Salz hat nach Schaffner²²⁶ 7 Mol., nach Rammelsberg²²⁹ 5 Mol. Wasser.

Der aus Magnesiumlösungen und Alkaliphosphat erhaltene, bei 100° getrocknete Niederschlag ist nach Graham ebenfalls $(\text{PO}_4)_2\text{Mg}_3 + 5\text{H}_2\text{O}$ (Gregory²³⁰). Stein und Tollens²²⁷ setzen Natriumdicarbonat, Kraut Borax zu.

Krystallform: monosymmetrisch. Messungen von Haushofer²³⁵.

Löslichkeit in Wasser: 1 l Wasser löst in 7 Tagen 0,1 g geglähtes und 0,205 g frisch gefälltes Phosphat (Völker²³⁶). 1 l Wasser und 2 g NaCl löst 0,758 g, mit 3 g Natriumnitrat löst es 0,619 g (Liebig²³⁷). Die Löslichkeit in citronensaurem Ammonium und in Citronensäure bestimmte Erlemeyer²³⁴.

Wässrige schweflige Säure löst das Salz (Gerland²³⁸), aber nach Rotondi²³³) unter Zersetzung.

Ammoniak oder Ammoniumsalze zersetzen das Trimagnesiumphosphat und liefern Ammoniummagnesiumphosphat und Magnesiumhydroxyd (Rotondi²³³).

Aus Magnesiumsulfat und Dinatriumphosphat scheiden sich Krystalle mit 6 Mol. H_2O ab, wenn die Temperatur 36° oder höher war, bei niedriger Temperatur entstandene Krystalle enthalten 14 Mol. Krystallwasser (Riffault, Graham, Schaffner, Reischauer). Aus sehr verdünnten Lösungen kann normales Salz erhalten werden, desgleichen wenn der aus concentrirten Lösungen entstandene Niederschlag mit Magnesiumsulfat gekocht wird [Rose²³⁹, Fresenius²⁴⁰]. Die Lösung des normalen Salzes in schwefiger Säure scheidet beim Abdunsten $\frac{2}{3}$ -gesättigtes Salz mit 6 Mol. H_2O ab.

Das aus concentrirten Lösungen amorph gefällte Salz mit 14 Mol. H_2O wird beim Einleiten von Kohlensäure in Krystalle verwandelt (Percy²⁴¹). Die Krystalle mit 14 Mol. H_2O gehen beim Aufbewahren auch in geschlossenen Gefässen (wobei sie feucht werden) in das Salz mit 6 Mol. H_2O über. Im Exsiccator verliert das Salz mit 14 Mol. H_2O davon 11 Mol. (Reischauer²⁴²). Bei 175° wird es wasserfrei (Graham).

Bei mehrtägigem Zusammenstehen mit kaltem Wasser löst sich 1 Thl. Salz in 322 Thln. Wasser. Bei 40° trübt sich die Lösung und ist bei 100° milchig. Die kochende Flüssigkeit enthält nur noch 1 Thl. Salz in 498 Thln. Wasser (Graham). Bei längerem Kochen findet Spaltung des Salzes in normales und saures statt (Schaffner). Verhalten des gefällten Salzes zu Ammoniak s. Lesieur²⁴³, Pavesi und Rotondi²⁴⁴ und Lutschak²⁴⁵. Leicht löslich in Wasser, das Spuren von Essigsäure oder Oxalsäure enthält (Graham).

Die Wirkung der Magnesia als Entphosphorungsmittel sowie die Schmelzbarkeit von Magnesiumphosphat ist von Bischoff²⁴⁷ untersucht worden.

$\frac{2}{3}$ -gesättigtes Salz, Dimagnesiumphosphat PO_4MgH . Durch Auflösen von *Magnesia alba* in Phosphorsäure werden Krystalle von der Formel $2\text{PO}_4\text{MgH} + 9\text{H}_2\text{O}$ erhalten (Bergmann²³¹), sechsheitige Säulen (Fourcroy²³¹). Die abfiltrirte Flüssigkeit liefert bei 100° kleine Kryställchen von der Formel $\text{PO}_4\text{MgH} + 6\text{H}_2\text{O}$ (Debray²³²). Zersetzt Ammoniumsalze (Rotondi). Ein Salz mit 7 H_2O ist nach Haushofer monosymmetrisch²⁷⁸). Bei 100° giebt das Salz 8 Mol. Wasser ab. 6 Mol. Wasser enthält auch der Niederschlag aus concentrirten

Magnesium- und Natriumphosphatlösungen (Rammelsberg). Aus überschüssigem Magnesiumsalz und Ammoniumphosphatlösung entsteht ein Niederschlag von der Formel $2\text{PO}_4\text{MgH} + \text{H}_2\text{O}$ (Debray).

Saures Phosphat, Monomagnesiumphosphat $(\text{PO}_4)_2\text{MgH}_4$ entsteht beim Auflösen von *Magnesia alba* in überschüssiger Phosphorsäure, oder Kochen des vorigen Salzes mit Wasser. Zähne saure Masse (Schaffner). Zerlegt auch Ammoniumcarbonat, nicht andere Ammoniumsalze (Rotondi²³³).

Phosphorsaures Magnesium-Chlormagnesium $(\text{PO}_4)_2\text{Mg}_3\cdot\text{MgCl}_2$ (Chlorwagnerit). Durch Schmelzen von Ammoniumphosphat und Chlormagnesium (Deville und Caron²⁴⁷).

Phosphorsaures Magnesium-Fluormagnesium (Wagnerit). Bildet sich analog bei Anwendung von Fluormagnesium²⁴⁷. Findet sich nach Pellet in den Pflanzen²⁴⁶.

Magnesium-Ammoniumphosphat PO_4MgNH_4 . Ein Salz mit 6 Mol. Wasser scheidet sich stets aus, wenn Magnesiumsalze mit Orthophosphorsäure und Ammoniak zusammenkommen. Bei Mangel an Ammoniak bleibt ein Theil gelöst [Graham²⁴⁸, Riffault²⁴⁸]. Natrium-Ammoniumphosphat fällt beim Erhitzen sofort Magnesiumsalzlösungen; bei Anwendung von Dinatriumphosphat und nachherigem Ammoniakzusatz wird der Niederschlag erst durch Ammoniakaufnahme krystallinisch [Mohr²⁴⁹, Gibbs²⁵⁰]. Auch Magnesiumhydrat oder -carbonat liefert mit Ammoniumphosphat $\frac{2}{3}$ -gesättigtes Magnesiumphosphat, mit Ammoniak, Ammoniumcarbonat oder -hydrosulfid jenes Salz (Lesieur²⁵¹). Ebenso normales Magnesiumphosphat (Stein und Tollens²⁵²). Bei zu wenig Phosphorsäure ist dem Niederschlag Magnesiumhydroxyd oder basisches Sulfat beigemischt [Kubel²⁵³, Kissel²⁵⁴, Brunner²⁵⁵]. Nach Berzelius²⁵⁶ ist Ueberschuss an Natriumphosphat nöthig, nach Fresenius vervollständigt Ammoniaküberschuss die Fällung, nach Kissel ausserdem überschüssiges Magnesiumsalz, nach Heintz²⁵⁷ überschüssiges Natriumphosphat neben Ammoniak. Setzt sich an den vom Glasstabe berührten Stellen der Glaswand vorzugsweise ab (Wollaston). Grössere Krystalle sind durch Trennung der Flüssigkeiten durch eine Membran zu erhalten [Vohl²⁵⁸, Nonier²⁵⁹, s. auch Millot²⁶⁰ und Millot und Maquenne²⁶¹]. Aus Trimagnesiumphosphat (s. dieses).

Rhombisch, hemimorph, oft hemiëdrisch (Dana's Syst. 8. 551). Alkalisch (Stolba²⁶²). Verliert an der Luft Ammoniak (Pfaß), im Vacuum Ammoniak und Wasser (Wach). Bei 100° nur 5 Mol. Wasser (Graham).

Bei stärkerem Erhitzen hinterbleibt unter Erglimmen Magnesiumpyrophosphat. Berzelius und Fourcroy erklärten das Erglimmen als bedingt durch den Uebergang des Orthophosphats in Pyrophosphat, Popp²⁶³ durch die Umwandlung des krystallinischen in den amorphen Zustand, da keine Gewichtsänderung eintritt. Kochen mit Wasser (Griessmayer²⁶⁴), mit *Magnesia* [Märcker²⁶⁵, Rotondi²³³], Alkalicarbonaten (Rose²⁶⁶), Salmiak (Kraut²⁶⁷) veranlasst Austreibung von Ammoniak.

Die Löslichkeit des Niederschlages in Ammoniak, salmiakhaltigen etc. Lösungen wurde von Fresenius²⁶⁸, Ebermayer²⁶⁹, Liebig²⁷², Völcker²⁷⁰, Kissel²⁷¹ geprüft. Die Löslichkeit in schwefliger Säure von Gerland²⁷³, in anderen Säuren von Millot²⁷⁴, in citronsauren Salzen von Ville²⁷⁵.

Berzelius hatte früher nach Analysen von Lindbergson auch ein magnesiumärmeres Doppelsalz angenommen, was indess Wach widerlegte.

In Harnsteinen von Pferden fand Roster²⁷⁶ circa 90 Proc. Ammonium-Magnesiumphosphat.

Magnesium-Calciumphosphat - Calciumchlorid - Fluorid $\text{PO}_4(\text{MgCa})_2\cdot(\text{MgCa})(\text{FCl})_2$. Durch Zusammenschmelzen von Magnesiumphosphat, Fluorcalcium und Chlorcalcium (Deville und Caron²⁸¹).

Magnesium-Kaliumphosphat PO_4KMg . Aus pyrophosphorsaurem Magnesium und Kaliumcarbonat durch Glühen (Rose²⁷⁷). Zersetzt sich beim Waschen mit ammoniakalischem Wasser.

Wasserhaltiges Salz mit 6 Mol. H_2O . Rhombisch. Krystallmessung von Haushofer²⁷⁸. Bei Zusatz von Kaliumcarbonat zu Bier krystallisirt dieses Doppelsalz (Metz²⁷⁹). Durch Eintragen von *Magnesia* in ammoniakalische Phosphorsäurelösung. Wird durch Wasser zersetzt (Schröcker und Violet²⁸⁰).

Magnesium-Kaliumphosphat $(\text{PO}_4)_2\text{HKMg}_2 + 15\text{H}_2\text{O}$. Asymmetrisch. Krystallmessung von Haushofer²⁷⁸.

Magnesium-Natriumphosphat PO_4NaMg . Analog dem vorigen Salze (Rose). *Magnesia* schmilzt mit Phosphorsalz zu einer weissen Masse (Morveau, Berzelius). Wasserhaltiges Salz mit 9 H_2O bildet sich analog dem Kaliumsalz (Schröcker und Violet). Asymmetrisch. Krystallmessung von Haushofer²⁷⁸.

Mangansalze. Phosphorsaures Mangan findet sich vielfach im Mineralreiche. Brush und Dana²⁸⁴) entdeckten eine ganze Reihe natürlicher Manganphosphate: Eosphorit, Triplöidit, Dickinsonit etc. bei Brancheville, Connecticut.

Normales Salz, Trimanganphosphat $(\text{PO}_4)_2\text{Mn}_3$. Das wasserfreie Salz entsteht beim Glühen des wasserhaltigen, sowie beim Weissglühen von pyrophosphorsaurem Manganoxydul im Wasserstoffstrome (Struve²⁸²). Der beim Erhitzen des 3 Mol. Wasser enthaltenden Salzes mit Wasser auf 250° bleibende Rückstand enthält noch 1 Mol. Wasser (Debray²⁸³).

Das Salz mit 3 Mol. Wasser findet sich natürlich als Reddingit, entsteht beim Erhitzen des $\frac{2}{3}$ -gesättigten Phosphats mit Wasser schon unter 100° , schneller bei 140° ; ferner durch Kochen von kohlensaurem Mangan mit überschüssiger Phosphorsäure (Debray), dagegen erhielten Erlenmeyer und Heinrich²⁸⁵) in beiden Fällen nur das $\frac{1}{3}$ -gesättigte Salz. Das durch Fällen von Mangansulfat mit Dinatriumphosphat erhaltene Trimanganphosphat enthält 14 Mol. Wasser; von denen es die Hälfte über Schwefelsäure²⁸⁶), bei 100° noch ein weiteres Molekül Wasser verliert. Ein durch Zersetzung des Dimanganphosphats mit kaltem Wasser entstehendes krystallisiertes Trimanganphosphat verwittert an der Luft, und enthält dann 9 bis 11 Mol. Wasser; über Schwefelsäure geht es auch in das Salz mit 7 Mol. Wasser über.

Weisser amorpher Niederschlag [Berzelius²⁸⁶), Heintz²⁸⁷), Joulin²⁸⁸)]. Essigsäure und Mineralsäuren lösen ihn leicht, auch schweflige Säure (Gerland²⁸⁹), Salmiak und Ammonnitrat lösen theilweise (Brett); Ammoncarbonat löst in der Kälte etwas (Berzelius); bernsteinsäures und schwefelsäures Ammonium lösen theilweise (Wittstein²⁹⁰). Bleihyperoxyd färbt violettgrau; beim Erwärmen brauner Niederschlag (Braun²⁹¹). Die Löslichkeit in Ammoniumcitrat und in Citronensäure bestimmte Erlenmeyer²⁹²).

$\frac{5}{8}$ -gesättigtes Salz, Di-Trimanganphosphat $(\text{PO}_4)_2\text{Mn}_3 \cdot (\text{PO}_4)_2\text{Mn}_2\text{H}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$. Durch Kochen von $\frac{2}{3}$ -gesättigtem Salz mit Wasser. Rosaroth monokline Prismen²⁸⁶). Krystallmessung von Haushofer²⁹³).

$\frac{2}{3}$ -gesättigtes Salz, Dimanganphosphat $(\text{PO}_4)_2\text{HMn} + 3\text{H}_2\text{O}$. Aus Mangansulfat und wenig überschüssigem Dinatriumphosphat, Zufügen von Salpeter- oder Salzsäure zur einen Hälfte der Flüssigkeit bis der Niederschlag sich eben wieder löst und Zufügen der anderen Hälfte [Bödecker²⁹⁴), Erlenmeyer und Heinrich]. Nach Heintz²⁹⁵) bildet es sich aus Mangansulfat mit Essigsäure und Dinatriumphosphat bis zum Entstehen eines bleibenden Niederschlages; oder beim Kochen des 7 Mol. Wasser haltenden normalen Phosphats mit wenig Phosphorsäure (Heintz). Das $\frac{1}{3}$ -gesättigte saure Salz zerfällt an der Luft unter Abscheidung des $\frac{2}{3}$ -gesättigten Salzes, ebenso bei Zusatz von Wasser (Erlenmeyer und Heinrich). Das $\frac{1}{3}$ -gesättigte Salz geht bei Behandlung mit Weingeist in das $\frac{2}{3}$ -gesättigte über (Heintz, Debray). Es entsteht auch beim Erwärmen von Mangancarbonat mit Phosphorsäure (Debray).

Blassrothe oder fast farblose, sechsseitige Tafeln. Krystallmessung von Haushofer. Zersetzt sich langsam mit kaltem Wasser, wobei dasselbe saure Reaction annimmt. Leicht löslich in schwefliger Säure (Gerland).

$\frac{1}{3}$ -gesättigtes, saures Phosphat, Monomanganphosphat $(\text{PO}_4)_2\text{H}_2\text{Mn} + 2\text{H}_2\text{O}$. Entsteht durch starkes Erhitzen von Manganoxyd mit Phosphorsäure (Heintz), oder durch Auflösen von 7 Mol. Wasser enthaltendem normalen Phosphat oder von Schwefelmangan in Phosphorsäure und Verdunstenlassen. Kleine, verwachsene, vierseitige Prismen (Erlenmeyer und Heinrich). Löst sich leicht in Wasser unter Zersetzung zu $\frac{2}{3}$ -gesättigtem Salz und Phosphorsäure; ebenso wirkt Weingeist (Heintz, Debray).

Manganoxydulphosphat-Manganchlorür $(\text{PO}_4)_2\text{Mn}_3 \cdot \text{MnCl}_2$. Durch Glühen der Bestandtheile, $3(\text{PO}_4)_2\text{Mn}_3 \cdot \text{MnCl}_2$, durch Schmelzen von Ammoniumphosphat mit Chlormangan und Fluormangan (Deville und Caron³⁰³). Analog entsteht beim Glühen von Phosphorsäure mit Eisenchlorür und Manganchlorür Eisen-Manganoxydulphosphat-Manganchlorür $(\text{MnFe})_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{MnCl}_2$, bei Anwendung von Manganfluorür ein entsprechendes Manganfluorürdoppelsalz $(\text{MnFe})_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{MnFl}_2$ ³⁰³).

Manganoxydul-Ammoniumphosphat $\text{PO}_4\text{MnNH}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Aus Manganchlorür oder -sulfat, Dinatriumphosphat und Ammoniak [Otto³⁰⁴), Heintz²⁹⁵), Gibbs³⁰⁵)]. Aus Mangansalz und Ammonium-Natriumphosphat (Braun³⁰⁶). Perlglänzende, weisse Schuppen.

Manganoxysalz. Die Oxyde des Mangans, auch mangansäures und übermangansäures Kalium liefern beim Erhitzen mit Phosphorsäure auf 100° bis 110° (Laspeyres³⁰⁰) bis gegen die Glühhitze violette Massen, welche mit Wasser eine colominrothe Lösung geben [Gmelin³⁰²), Hermann³⁰¹), Rose²⁹⁶), Barrewill²⁹⁷),

Kobell²⁹⁶]). Absorptionsspectrum s. Höpfe-Seyler²⁹⁹). Die rothe Lösung setzt allmählig braunrothe Körner von wechselnder Zusammensetzung ab (Hermann³⁰¹). Aus der rothen Lösung scheidet sich beim Eindampfen ein grünlichgraues Pulver ab. Dasselbe mit syrpdicker Phosphorsäure erhitzt liefert amethystrothe Krystalle, deren Mutterlauge beim Eindampfen und Erhitzen ein honiggelbes Glas, beim starken Glühen graue Krystallnadeln liefert (Laspeyres).

Manganoxdphosphat $(\text{PO}_4)_2\text{Mn}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$. Durch Erhitzen von Manganiacetat mit Eisessig und Phosphorsäure oder aus Orthophosphorsäure, 3 Thln. kochendem Wasser und einer concentrirten Lösung von Manganonitrat erhalten. Grünlichgrauer Niederschlag (Christensen³⁰⁷).

Natriumsalze. Normales Salz, Trinatriumphosphat PO_4Na_3 . Wasserfrei zu erhalten durch Erhitzen des wasserhaltigen (Graham³¹⁴) von 1 Mol. Dinatriumphosphat mit 1 Mol. Natriumhydroxyd, oder durch Glühen von 2 Mol. Dinatriumphosphat oder 1 Mol. Pyrophosphat mit 1 Mol. Natriumcarbonat (Mitscherlich). Spec. Gew. bei 12°: 2,511, bei 17,5°: 2,536 (Clarke).

Thomson³¹⁴)³¹⁵) beschrieb es als phosphorkohlensaures Natron. Es ist Nichtleiter der Elektrizität (Burckhard³¹⁶).

Das wasserhaltige, 12 Mol. Wasser enthaltende Salz wird beim Eindampfen der mit überschüssiger Natronlauge versetzten Lösung des $\frac{2}{3}$ -gesättigten Salzes erhalten.

Sechseckige Säulen, löslich in 2 Thln. Wasser von 15°; sie schmelzen bei 77° in ihrem Krystallwasser. Spec. Gew. 1,618 (Schiff³¹⁸). Die Lösung absorbiert an der Luft Kohlensäure und die schwächsten Säuren entziehen dem Salze $\frac{1}{3}$ der Basis.

Ein Salz mit 10 H_2O beobachtete Rammelsberg³¹⁷) in einem Fabriknebenprodukt. Farblose reguläre Octaëder.

Das letzte Wassermolekül geht sehr schwierig weg und wird vom wasserfreien Salz unter Erhitzung wieder aufgenommen, weshalb Gerhard³²⁰) es zur Formel rechnet. Das krystallisirte Salz zerfließt in Schwefligsäuregas, indem es dasselbe aufnimmt (Gerland³²¹). Mit Wasser und Schwefel gekocht geht es in Dinatriumphosphat und später in Trinatriumdiphosphat über [Filhol und Sanderens³²²]. Specif. Gewicht der wässrigen Lösung bei 15°: 1,0218 : 5 Proc., 1,0445 : 10 Proc., 1,0681 : 15 Proc., 1,0925 : 20 Proc. $\text{PO}_4\text{Na}_3 + 12\text{H}_2\text{O}$ (Schiff³²³).

Mit Lösungen von Magnesiumsulfat und -chlorid, Barium-, Strontium-, Calcium- und Manganchlorid setzt sich Trinatriumphosphat um, wobei Anfangs Wärmeabsorption, dann wohl in Folge des Krystallinischwerdens des Niederschlages Wärmeentwicklung eintritt. Mit Salmiak entsteht beträchtliche Wärmeabsorption, was auf der Bildung von Ammoniumphosphat und Dissociation des letzteren beruhen dürfte (Berthelot⁴⁴²).

$\frac{2}{3}$ -gesättigtes Salz. Dinatriumphosphat. Gewöhnliches phosphorsaures Natrium. Einfach-saures Phosphat $\text{PO}_4\text{HNa}_2 + 12\text{H}_2\text{O}$. Malaguti³²⁹) nahm 13 Mol. Krystallwasser an, Fresenius³³⁰) und Marchand³³¹) fanden nur 12 Mol. Findet sich im Harn der Fleischfresser. Krystallisiert aus, wenn wässrige Phosphorsäure mit einem kleinen Ueberschuss an Natriumcarbonat vermischt wird. War die Phosphorsäure kalkhaltig, so wird der Kalk bei der Neutralisirung abgeschieden (Berzelius³²⁴). Etwa vorhandene arsenige oder Arsensäure fällt ebenfalls vollständig mit dem Kalk nieder (Anthon³²⁴).

Vorschläge zur directen Gewinnung des Salzes: Aufschliessen der Knochenasche mit Salzsäure, Füllen mit Glaubersalz und Neutralisiren mit Soda (Neustadt³²⁸), Glühen von Phosphoreisen mit Glaubersalz im Flammofen (Boblique³²⁶), Glühen von phosphorsaurem Kalk mit Glaubersalz und Kohle (F. Jean³²⁷), Zersetzen von saurem Calciumphosphat mit Glaubersalz und Neutralisiren mit Soda (Way³²⁵). Zersetzung von Eisen-, Calcium-, Aluminiumphosphaten durch Erhitzen mit Kochsalz und Kohle im überhitzten Dampfstrom (Williams³³²). Drevermann³³³) gab ein Verfahren an, die in Roheisenschlacken, Phosphoriten etc. enthaltene Phosphorsäure in Alkaliphosphate überzuführen.

Alkaliphosphate lassen sich nach einem Patente von Imperatori⁴⁴⁸) durch Schmelzen von Thomasschlacken oder anderen Kalkphosphaten mit Alkalisulfaten und Kohle und nachheriges Behandeln der Schmelze mit Kohlensäure oder Natriumbicarbonat und Kohlensäure erhalten. Beim Auslaugen gehen Dinatriumphosphat und Soda in Lösung und werden durch Krystallisation getrennt.

Aus Phosphoreisen gewinnt Imperatori Natriumphosphat durch Schmelzen desselben mit Alkalicarbonat, Chlorid oder Sulfat in einer Bessemerbirne unter Luftzufluss. Sobald die Reaction beendet ist, wird zuerst das Natriumphosphat und dann das Eisen abgestochen.

Alkaliphosphate stellt v. Maltzan⁴⁴⁹) aus Calciumphosphaten dar durch Be-

handeln mit Alkalisulfatlösung und schwefliger Säure oder Salzsäure, und befreit die Lösung von einem Eisen- und Mangangehalt durch Eindampfen, Glühen des Rückstandes in überhitztem Wasserdampf event. bei Luftzutritt und Auslaugen der Schmelze, wobei eine reine Lösung von Trialkaliphosphat gewonnen wird.

Schiefe, rhombische, farblose Säulen; krystallisiren am besten aus sodahaltiger Lösung. Leicht verwitternd und dabei 5 Mol. H_2O verlierend. Spec. Gew. bei 16° nach Stolba 1,5235, nach Schiff 1,525, nach Buignet 1,55, nach Kopp³³⁵) bei 0° nach dem Schmelzen und Wiedererstarren: 1,586. Schmelzpunkt $34,6^\circ$ (Per-son), 35° (Kopp), 40° bis 41° [Mulder³³⁶), Marx³³⁴].

Löslichkeit in Wasser. 100 Thle. Wasser lösen wasserfreies Salz

bei 0° . . .	2,5 Thle.	bei 40° . . .	63,9 Thle.	bei 80° . . .	96,6 Thle.
" 5° . . .	2,8 "	" 45° . . .	74,8 "	" 85° . . .	97,2 "
" 10° . . .	3,9 "	" 50° . . .	82,5 "	" 90° . . .	97,8 "
" 15° . . .	5,8 "	" 55° . . .	87,7 "	" 95° . . .	98,4 "
" 20° . . .	9,3 "	" 60° . . .	91,6 "	" 99° . . .	98,8 "
" 25° . . .	15,4 "	" 65° . . .	93,8 "	" 100° . . .	99,4 "
" 30° . . .	24,1 "	" 70° . . .	95,0 "		
" 35° . . .	39,3 "	" 75° . . .	95,8 "		

(Mulder³³⁴). Die gesättigte Lösung siedet bei 105° , bei $106,5^\circ$ (Legrand) und gefriert bei $-0,45^\circ$ (Rüdorff³⁴⁴). Andere vereinzelte Angaben s. Ferein³³⁷), Neese³³⁸), Müller³³⁹), Mulder³³⁶), Poggiale³⁴⁰), Griffith³⁴³). Selbst wenn die Krystallisation bei 0° erfolgt, entsteht kein wasserreicheres Salz. Specif. Gewicht der Lösung nach Schiff³⁴⁶) bei 19° : 1,0083 : 2 Proc., 1,0166 : 4 Proc., 1,0250 : 6 Proc., 1,0332 : 8 Proc., 1,0418 : 10 Proc., 1,0503 : 12 Proc. $PO_4Na_3H + 12H_2O$.

Nach Michel u. Krafft bei 15° gesättigt: 1,0469 spec. Gew., nach Stolba³⁴⁵) bei 16° gesättigt: 1,0511.

Absorbt Chlorwasserstoff, was Thomas³⁴¹) durch die Bildung von saurem Phosphat und Chlornatrium erklärt.

Verhalten übersättigter Lösung s. Thomson³⁴²).

Das krystallisirte Salz wird im Vacuum neben Vitriolöl oder beim Erhitzen auf 100° wasserfrei [v. Blücher³⁴⁶), Mulder, Clark]. Das wasserfreie schmilzt in der Glühhitze zu Pyrophosphat (Rose). Durch Abdampfen mit Salz- oder Salpetersäure und Erhitzen auf 150° wird ein Gemenge aus halbgesättigtem Pyrophosphat mit Natriumchlorid resp. -nitrat erhalten. Beim starken Glühen entsteht Metaphosphat (Fresenius³⁴⁷).

Aus der wässerigen Lösung des Phosphats krystallisirt bei 33° ein Salz mit 7 Mol. Krystallwasser. Luftbeständige monokline Krystalle (Clark).

Krystallmessungen des gewöhnlichen, 12 Mol. Wasser enthaltenden Phosphats [Mitscherlich³⁴⁸), Brooke³⁴⁹), Rammelsberg³⁵⁰), Sénarmont³⁵¹].

Tension des Wasserdampfes beim Erwärmen des Salzes s. Debray³⁵³), Horstmann³⁵³), Pfaundler³⁵⁴). Die Volumänderung beim Schmelzen untersuchte Wiedemann³⁵⁵).

Das verwitterte Salz nimmt an feuchter Luft 7 Mol. Wasser auf (v. Blücher); zerfliesst (Mulder). Das wasserfreie Salz löst sich unter Wärmeentwicklung in Wasser, die wasserhaltigen unter Wärmebindung (Pfaundler, Rüdorff³⁵⁶).

Die Lösung des Salzes zersetzt Salmiak (Rose³⁵⁷) und greift beim Kochen das Glas an, dabei seidenglänzende Blättchen des gewöhnlichen Salzes erzeugend (Graham³⁵⁷).

Die Lösung nimmt Kohlensäure auf [Pagenstecher³⁵⁸), Liebig³⁵⁹), Heidenhain und L. Meyer³⁶⁰), Marchand³⁶¹]. Mit Schwefel gekocht liefert sie Trinatriumdiphosphat neben Thiosulfat und Natriumpolysulfuret (Filhol und Senderens³⁶²).

Die beim Vermischen der Lösung des Dinatriumphosphats mit Chlorcalcium, Chlorbarium, Chlorstrontium und Chlormangan eintretenden thermischen Erscheinungen und die Reaction der Flüssigkeit hat Joly⁴⁴³) näher untersucht.

Ein Trinatriumdiphosphat $(PO_4)_2Na_3H_3 + 1\frac{1}{2}H_2O$ erhielten Filhol und Senderens³⁶²) durch genaues Neutralisiren von Natronlauge mit Phosphorsäure und Eindunsten im Vacuum, oder Kochen von Dinatriumphosphatlösung mit Schwefel. Schiefe rhombische Prismen. Im Luftstrom eingedampft lieferte die Lösung Krystalle mit $15H_2O$. Der geringste Ueberschuss an Säure oder Basis veranlasst die Bildung des gewöhnlichen Dinatriumphosphats. Entsprechende Kalium- und Ammoniumsalze konnten nicht erhalten werden. Dagegen liess sich ein

Natrium-Kaliumphosphat von der Formel $(PO_4)_4K_3Na_3H_6 + 22H_2O$ (nadelförmige Prismen) und ein Natrium-Ammoniumphosphat von der Formel $(PO_4)_4(NH_4)_3Na_3H_6 + 3H_2O$ ³⁶³) darstellen. Letzteres zersetzt sich leicht mit Wasser

$\frac{1}{3}$ -gesättigtes Salz, primäres oder saures Natriumphosphat, Mononatriumphosphat $\text{PO}_4\text{NaH}_2 + \text{H}_2\text{O}$ bildet sich auf Zusatz von so viel Phosphorsäure zu der Lösung des vorigen Salzes, bis das Gemisch Chlorbariumlösung nicht mehr fällt (Mitscherlich, Berzelius³⁶³).

Durch Zufügen von Alkohol zu der Lösung des $\frac{2}{3}$ -gesättigten Salzes in Salpetersäure scheidet sich saures Salz in Krystallen aus (Schwarzenberg³⁶⁴). Dimorph, in Säulen von $93^\circ 54'$ und in solchen von $78^\circ 30'$. Beide Formen zum rhombischen System gehörig [Mitscherlich³⁶⁵], Scacchi³⁶⁶). Spec. Gew. 2,040 (Schiff). Die Lösung reagirt sauer.

Bei 100° tritt das Krystallwasser aus; bei 190° bis 204° geht es in halbgesättigtes Pyrophosphat über, bei 204° bis 294° in Monometaphosphat. Nach dem Glühen hinterbleibt Hexametaphosphat. Unlöslich in Weingeist, leicht löslich in Wasser (Graham).

$\text{NaH}_2\text{PO}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$ scheidet sich beim Erkalten einer concentrirten Mononatriumphosphatlösung ab, welche mehr als 1,5 spec. Gew. hat. Bei 100° zerfällt dieses Salz im geschlossenen Gefässe in das Salz mit 2 Mol. H_2O und Wasser³⁶⁸).

Die Lösungswärme verschiedener Phosphate des Natriums hat Thomson³⁶⁹ bestimmt. Graham und Berthelot³⁶⁸) untersuchten die Bildungswärme verschiedener Phosphate.

Diffusionsversuche mit Lösungen verschiedener Natrium- und Natriumammoniumphosphate hat van Bemmelen³¹⁰) ausgeführt. Das normale Salz ist hienach in Lösung ein wenig dissociirt, das secundäre und primäre Salz dagegen nicht. Gleiches beobachtete Kossel³¹¹). Nach Hinteregger³¹²) diffundirt das primäre Salz rascher als das secundäre. Das Verhalten der Alkaliphosphate zu einigen Indicatoren (Lackmus, Phenolphthalein, Cochenilletinctur) besprach Tobias³¹³).

Natriumphosphat-Fluornatrium $2\text{PO}_4\text{Na}_3 + \text{NaFl} + 19\text{H}_2\text{O}$ und $2\text{PO}_4\text{Na}_3 + \text{NaFl} + 22\text{H}_2\text{O}$ [Baumgarten³⁷⁰], Thorpe³⁷¹]). Octaëdrische Krystalle, durch Zusammenkrystallisiren der einzelnen Salze zu gewinnen. Das erste Salz wurde aus den Mutterlaugen der Rohsoda erhalten. $\text{PO}_4\text{Na}_3 + \text{NaFl} + 12\text{H}_2\text{O}$ wird beim Zusammenschmelzen von Trinatriumphosphat mit Flussspath, sowie beim Digeriren von Kryolith mit Natriumphosphat und Natronlauge erhalten [Briegleb³⁷²], Rammelsberg³⁷³]).

Natrium-Ammoniumsalz $(\text{PO}_4)_2\text{Na}(\text{NH}_4)_5 + 6\text{H}_2\text{O}$. Aus dem sogenannten Phosphorsalz (s. unten) durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser. Körnige Kryställchen (Uelsmann) $\text{PO}_4\text{Na}(\text{NH}_4)_3 + 4\text{H}_2\text{O}$. Aus Phosphorsalz und Ammoniak. Perlgänzende Blättchen. Geht an der Luft oder in wässriger Lösung in Phosphorsalz über (Uelsmann). Das Salz $\text{PO}_4\text{Na}_2\text{NH}_4 + 12\text{H}_2\text{O}$ scheidet sich nach Herzfeld und Feuerlein³⁷⁴) beim Einleiten von Ammoniak in eine concentrirte Lösung von Dinatriumphosphat aus.

Natrium-Ammoniumphosphat, Phosphorsalz, *Sal microcosmicum* $\text{PO}_4\text{NaH}_2\text{NH}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$. Findet sich im Guano als Stercorit und scheidet sich aus faulem Menschenharn aus. Zur Darstellung löst man 5 Thle. krystallisirtes Dinatriumphosphat und 2 Thle. $\frac{2}{3}$ -gesättigtes Ammoniumphosphat in Wasser unter Zusatz von etwas Ammoniak und lässt in der Kälte krystallisiren, oder man löst 6 bis 7 Thle. des Natriumphosphats und 1 Thl. Salmiak in heissem Wasser und kühlt ab (Berzelius). Die zweite Methode liefert ein kochsalzhaltiges Product, das noch durch Krystallisation zu reinigen ist (Wittstein).

Grosse, wasserhelle, monokline Säulen. Krystallmessungen von Mitscherlich. Specif. Gewicht nach Schiff 1,554; des Stercorits 1,6159 (Herapath). Geschmack salzig und frisch (Proust). Verwittert an der Luft, wobei ausser sämmtlichem Ammoniak auch 4 Mol. Wasser austreten, so dass primäres Natriumphosphat zurückbleibt (Graham). Bei stärkerem Erhitzen hinterbleibt zuletzt glasartiges hexametaphosphorsaures Natrium, welches als Löhrohrperle dient.

Leicht löslich in Wasser. Die Lösung giebt beim Stehen Ammoniak ab. Beim Verdunsten der Lösung wurde zufällig ein Salz $\text{PO}_4\text{NaH}_2\text{NH}_4 + 5\text{H}_2\text{O}$ erhalten (Uelsmann). Lösungswärme bei 800 Mol. Lösungswasser = - 10750 bei 18° (Thomsen³⁷⁶). Thermoelektrisches Verhalten der Lösung s. Gore³⁷⁷). Wallroth stellte durch Zusammenschmelzen von Phosphorsalz mit vielen Metalloxyden krystallinische Doppelposphate her, in einzelnen Fällen entstanden auch natriumfreie Phosphate oder Pyrophosphate³⁶⁷).

Natrium-Kaliumphosphat $\text{PO}_4\text{NaHK} + 7\text{H}_2\text{O}$. Durch Neutralisirung von primärem phosphorsauren Kalium durch Natriumcarbonat (Mitscherlich). Auch durch Neutralisiren von Phosphorsäure mit Kali und Zusatz von Kochsalz (Liebig). Monokline Krystalle. Messungen von Mitscherlich. Spec. Gew. 1,671 (Schiff). Verwittert nicht an der Luft.

Die übersättigte Lösung wird durch Eintauchen von Krystallen der Componenten nicht zum Krystallisiren gebracht (Thomson u. Poppellwell, Bloxam³⁷⁸).

Natrium-Kobaltoxydulphosphat $(\text{PO}_4)_2\text{Co}_2 \cdot 2\text{PO}_4\text{Na}_2\text{H} + 8\text{H}_2\text{O}$. Durch Fällen eines Kobaltsalzes mit Natriumphosphat und 14 tägiges Digeriren des Niederschlages mit Natriumphosphatlösung. Abgeplattete blaue Krystalle (Debray³⁸⁹).

Natrium-Ferriphosphat $(\text{P}_2\text{O}_7)_2\text{Fe}_2\text{Na}_2$. Aus Eisenoxyd und Phosphorsalz (Jörgensen³⁷⁹).

Nickelsalz. Normales Salz $(\text{PO}_4)_2\text{Ni}_3 + 7\text{H}_2\text{O}$. Aus einem Nickelsalz und $\frac{2}{3}$ -gesättigtem orthophosphorsäuren Natrium. Grüne Flocken oder Körner. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Säuren. Beim Glühen wasserfrei und dabei gelb bis braun werdend [Rammelsberg³⁸⁰, Struve³⁸¹]. Concentrirte Phosphorsäure greift Nickel nicht an, wohl aber verdünnte, in der Wärme unter Wasserstoffentwicklung.

Nickeloxydul-Ammoniaksalz. Durch Kochen der Lösung des Nickeloxydulphosphats in Ammoniak; oder Zufügen von Weingeist zu dieser Lösung. Grüner Niederschlag. [Tupputi³⁸², Erdmann³⁸², Persoz³⁸³].

Nickeloxydul-Ammoniumsalz $\text{PO}_4\text{NiNH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$. Aus Nickelvitriol und überschüssigem Ammoniumphosphat. Weisslich-grüner Niederschlag, der beim Digeriren mit phosphorsäurem Ammoniak krystallinisch wird, indem er in das Salz $\text{PO}_4\text{NiNH}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$ übergeht [Debray³⁸⁴, Chancel³⁸⁵].

Nickeloxydul-Natriumsalz $\text{PO}_4\text{NiNa} + 7\text{H}_2\text{O}$. Aus Nickelsalzen und Dinatriumphosphat. Niederschlag, der bei mehrtägiger Digestion mit phosphorsäurem Natron krystallinisch wird (Debray).

Nickeloxydul-Magnesiumsalz. Aus Nickel- und Magnesiumsalzlösung bei Ammoniakzusatz. Niederschlag (Rose³⁸⁶).

Quecksilbersalze. Quecksilberoxydulsalz $(\text{PO}_4)_2\text{Hg}_6$. Durch Fällung von überschüssigem Dinatriumorthophosphat mit Quecksilberoxydulnitrat. Bei Ueberschuss an letzterem entsteht salpeterphosphorsaures Salz. Amorpher weisser Niederschlag (Gerhardt³⁸⁷).

Quecksilberoxydulphosphat-nitrat $(\text{PO}_4)_2\text{Hg}_6 \cdot (\text{NO}_3)_2\text{Hg}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$. Aus $\frac{2}{3}$ -gesättigtem Natriumphosphat und überschüssigem Quecksilberoxydulnitrat. Weisses Krystallpulver (Gerhardt³⁸⁸). Aeltere Angaben von Rose, Wittstein, Brett, Trommsdorff³⁸⁸ über sogenanntes phosphorsaures Quecksilberoxydul beziehen sich wahrscheinlich auf dieses Salz.

Quecksilberoxyduloxyposphat $2\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 7\text{Hg}_2\text{O} \cdot 14\text{HgO} + 20\text{H}_2\text{O}$. Aus gepulvertem Quecksilberoxyduloxynitrat und concentrirter Dinatriumphosphatlösung. Schwärzt sich beim Kochen (Brooks³⁸⁸).

Quecksilberoxydsalz $(\text{PO}_4)_2\text{Hg}_6$. Durch schwaches Glühen des Oxydulsalzes oder Füllen von überschüssigem Dinatriumphosphat durch salpetersaures Quecksilberoxyd. Bei Ueberschuss an letzterem entsteht eine Doppelverbindung [Gerhardt³⁸⁹ dagegen, Jörgensen³⁸⁹]. Weisser, beim Erhitzen gelb werdender Niederschlag [Trommsdorff³⁸⁹, Gerhardt]. Etwas löslich in Ammoniak (Wittstein³⁹⁰). Salzsäure zerlegt; frisch gefällt löst es sich in Kochsalzlösung (Liebig³⁹¹). Unlöslich in Wasser und Weingeist (Brandes).

Quecksilber-Oxydimercuriammoniumphosphat $\text{PO}_4\text{HgNH}_2\text{Hg}_2\text{O}$. Aus Quecksilberoxyd und Diammoniumphosphat. Blassgelbes Pulver (Hirzel³⁹²).

Silbersalze. Normales Salz, Trisilberphosphat PO_4Ag_3 . Aus Silberoxyd und Dinatriumphosphat (Wetzlar³⁹⁴), oder Silbernitrat und letzterem, oder einem normalen Alkaliphosphat. Der Niederschlag reist etwas Silbernitrat mit nieder (Graham). Gelbes Pulver, beim Erhitzen rothbraun werdend (Berzelius). Schmilzt in der Löthrohrflamme (Stromeyer). Schwärzt sich am Licht. Leicht löslich in Phosphorsäure, Salpeter- und Essigsäure, in Ammoniak und in Ammoniumcarbonat; schwieriger in anderen Ammoniumsalzen (Süersen, Skey³⁹⁵). Chloride zersetzen das Salz beim Digeriren (Lassaigne³⁹⁶).

$\frac{2}{3}$ -gesättigtes Salz, Disilberphosphat PO_4HAg_2 . Aus der Lösung des vorigen Salzes in Phosphorsäure, oder letzterer und Silbernitrat [Berzelius³⁹⁷, Hurtzig und Geuther³⁹⁸, Schwarzenberg³⁹⁹]. Weisses Krystallblättchen, welche nach Joly⁴⁴¹ dem hexagonalen System angehören. Die Bildung dieses Salzes tritt nur ein, wenn die Phosphorsäurelösung mehr als 40 Thle. P_2O_5 auf 100 Thle. Wasser enthält. Anderenfalls krystallisirt Trisilberphosphat aus.

Strontiumsalze. Normales Salz, Tristrontiumphosphat $(\text{PO}_4)_2\text{Sr}_3$. Analog dem Calciumsalz zu erhalten. Die Lösung in Phosphorsäure scheidet beim Erwärmen ein unlösliches Salz ab. Die Lösung in Salzsäure liefert kein Doppelsalz analog der Natriumverbindung (Erlenmeyer⁴⁰³).

$\frac{2}{3}$ -gesättigtes Salz, Distrontiumphosphat $\text{PO}_4\text{H}_2\text{Sr}$. Aus Strontiumchlorid oder -nitrat und dem betreffenden Natriumsalz. Weisses Pulver (Skey⁴⁰⁴). Wird von Alkalilauge nicht zerlegt (Berzelius⁴⁰⁶).

Kochende Sodalösung setzt in Carbonat um (Malaguti⁴⁰⁶). Löslich in Säuren (Vauquelin) und in Ammoniaksalzen; Ammoniak fällt vollständig wieder aus (Brett, Wittstein⁴⁰⁵).

Strontiumphosphat-Strontiumchlorid $3[(\text{PO}_4)_2\text{Sr}_2] + \text{SrCl}_2$ (Deville und Caron⁴⁰⁷).

Strontium-Kaliumphosphat $(\text{PO}_4)_2\text{Sr}_2\text{K}_2$. Durch Glühen von pyrophosphorsaurem Strontium und Kaliumcarbonat (Rose, Weber⁴⁰⁸). Krystallinisches Pulver.

Strontium-Natriumphosphat $(\text{PO}_4)_2\text{Sr}_2\text{Na}_2$. Analog dem vorigen darzustellen (Rose, Weber).

Thalliumsalze, Oxydsalze. Normales Salz, Trithalliumphosphat PO_4Th_3 . Aus Thalliumnitrat, Phosphorsäure und Ammoniak (Crookes⁴⁰⁹), oder Thalliumoxydsulfat und Dinatriumorthophosphat (Lamy⁴¹⁰) und etwas Ammoniak (Rammelsberg), oder durch Zusammenschmelzen von Thalliumcarbonat mit metaphosphat (Lamy), oder durch Füllen der weniger gesättigten Salze mit Alkali (Lamy).

Weisse seidenartige Masse oder längere Nadeln. Die Lösung reagirt alkalisch. Unlöslich in Alkohol, aber leicht löslich in Ammoniaksalzen (Carstanjen⁴¹¹).

$\frac{2}{3}$ -gesättigtes Salz, Dithalliumphosphat PO_4HTl_2 . Aus Phosphorsäure und kohlensaurem Thalliumoxydul (Lamy). Krystallisiert mit 1 Mol. H_2O in rhombischen Krystallen; wird bei 200° wasserfrei. Krystallmessungen von Descloizeaux⁴¹² und Rammelsberg⁴¹³. Nach neuerer Untersuchung von Rammelsberg⁴¹⁴ existirt Lamy's Dithalliumphosphat nicht. Lamy's Salz $\text{PO}_4\text{HTl}_2 + \text{H}_2\text{O}$ ist ein Doppelsalz $\text{PO}_4\text{HTl}_2 \cdot 2\text{PO}_4\text{H}_2\text{Th}$.

$\frac{1}{2}$ -gesättigtes Salz, Monothalliumphosphat $\text{PO}_4\text{H}_2\text{Th}$. Aus den Lösungen der vorigen Salze und Phosphorsäure. Perlglanzende, monokline Blätter oder Nadeln (Lamy). Krystallmessung s. oben (Rammelsberg).

Oxydsalze. Basisches Salz $\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{Th}_2\text{O}_3 + 5\text{H}_2\text{O}$. Aus dem normalen Salz und Ammoniak (Willm⁴¹⁵). Normales Salz $(\text{PO}_4)_2\text{Th}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$. Aus salpetersaurem Thalliumoxyd und Phosphorsäure (Willm, Strecker⁴¹⁵).

Thalliumoxydul-Ammoniumsalz. Aus $\frac{2}{3}$ -gesättigtem Thalliumphosphat und Ammoniak (Lamy, Rammelsberg). Quadratisch. Krystallmessungen von Descloizeaux. Ueber isomorphe Mischungen von Thallium- und Ammoniumphosphat s. Rammelsberg.

Wismuthsalz. Aus Phosphorsäure und Wismuthhydroxyd oder einem Wismuthsalz. Weisses Pulver [Wenzel⁴¹⁶, Chancel⁴¹⁷].

Zinksalze. Normales Salz $(\text{PO}_4)_2\text{Zn}_3 + 4\text{H}_2\text{O}$. Als Hopeit vorkommend (Dana⁴¹⁸). Scheidet sich aus beim Vermischen der Lösung eines Zinksalzes mit $\frac{2}{3}$ -gesättigten Alkaliphosphaten gallertartig, dann krystallinisch [Mitscherlich⁴¹⁹, Schindler⁴²¹, Debray⁴²⁰]. Scheidet sich auch aus essigsauren Lösungen ab (Heintz⁴²²) und fällt ferner durch Kochen einer Lösung von kohlensaurem Zink in Phosphorsäure nieder (Heintz). Das Filtrat liefert bei 250° das Salz mit 1 Mol. H_2O . Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Säuren, Ammoniak und Ammoniumsalzen. Graham⁴²³ und Schindler beobachteten ein Salz mit 2 Mol. H_2O , dagegen Heintz. Ein Salz mit 6 Mol. H_2O erhielt Reynoso.

Ein saures Phosphat wird durch Auflösen von Zink oder Zinkcarbonat oder -phosphat in Phosphorsäure erhalten. Gummiartige Masse (Wenzel⁴²⁴).

Zweifach-saures Zinkphosphat $(\text{PO}_4)_2\text{ZnH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$. Aus Zinkoxyd und Phosphorsäure (Demel⁴²⁵). Grosse, trikline Krystalle. Wasser zersetzt unter Ausscheidung eines krystallinischen Pulvers.

Zink-Ammoniumsalz PO_4ZnNH_4 . Aus Zinksulfat und überschüssiger Ammoniumphosphatlösung bei 80° (Debray⁴²⁷). Mit 1 Mol. H_2O bei gewöhnlicher Temperatur [Bette⁴²⁸, Heintz⁴²⁹]. Ein Salz $\text{PO}_4\text{H}_2\text{Zn} \cdot \text{PO}_4\text{H}_2\text{NH}_4 + \text{H}_2\text{O}$ scheidet sich beim Verdunsten von Chlorzink- mit Ammoniumphosphatlösung ab (Debray).

Das Salz $3\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 6\text{ZnO} \cdot 8\text{NH}_3 + 4\text{H}_2\text{O}$ scheidet sich aus einer mit ammoniakalischer Phosphorsäurelösung versetzten ammoniakalischen Zinksulfatlösung ab (Schweikert⁴³⁰). Gleichzeitig entstand in der Winterkälte ein Salz $\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{ZnO} \cdot 3\text{NH}_3 + 8\text{H}_2\text{O}$ (Rother⁴³¹).

Zink-Natriumsalz PO_4ZnNa . Durch Zusammenschmelzen von Natriumammoniumphosphat und Zinkoxyd. Weisses Pulver (Scheffer⁴³²).

Zink-Kobaltoxydulphosphat $[(\text{PO}_4)_2\text{Zn}]_2 + (\text{PO}_4)_2\text{Co}_2 + 12\text{H}_2\text{O}$ (Gentile ¹²⁶). Aus Zinksulfat, Kobaltsulfat und Dinatriumphosphat. Dunkelblauer Niederschlag. Dient als Porzellanfarbe.

Zinnsalze. Oxydulsalz $\text{P}_4\text{O}_{15}\text{Sn} + 4\text{H}_2\text{O}$. Aus Zinnchlorür und mit Essigsäure angesäuerter Dinatriumphosphatlösung. Weisses Niederschlag (Lennsen ⁴⁵⁵).

Oxydsalz $\text{P}_2\text{O}_5\text{Sn}_2 + 10\text{H}_2\text{O}$. Aus Zinnoxid und Phosphorsäure (Haefelly ⁴⁵⁶). Unlöslich in Salpetersäure, daher zur Bestimmung der Phosphorsäure in salpetersauren Lösungen benutzbar (Reynoso ⁴⁵⁸), Reissig ⁴⁵⁹, Girard ⁴⁵⁷).

Verbindungen der Phosphorsäure mit Titansäure, Zinnsäure und Zirconerde, welche die Zusammensetzung $\text{P}_2\text{O}_5 \cdot \text{TiO}_2$, resp. $\text{P}_2\text{O}_5 \cdot \text{SnO}_2$ und $\text{P}_2\text{O}_5 \cdot \text{ZrO}_2$ besitzen, erhielten Hautefeuille und Margottet ⁴⁶⁰ durch Erhitzen von Phosphorsäuretrihydrat mit den betreffenden Oxyden.

b. Pyrophosphorsäure-Salze. Pyrophosphate.

Aluminiumsalz $(\text{P}_2\text{O}_7)_3\text{Al}_4$. Durch Fällung des Natriumsalzes durch Aluminiumchlorid. Weisses amorphes Niederschlag; löslich in Ammoniak, pyrophosphorsaurem Natrium und in Mineralsäuren. Ammoniak fällt wieder aus, doch ist der entstehende Niederschlag nicht in Ammoniak löslich (Schwarzenberg ¹). In der Lösung in pyrophosphorsaurem Natrium bewirkt Ammoniak keine Fällung [Rose ², Wittstein ³].

Aluminium-Natriumsalze [Persoz ⁴, Pahl ⁵]. Farblose, sehr leicht lösliche Masse, deren Lösung sich beim Concentriren leicht zersetzt.

Ammoniumsalze. Normales Salz $\text{P}_2\text{O}_7(\text{NH}_4)_4$. Aus Pyrophosphorsäure und überschüssigem Ammoniak. Auf Zusatz von Weingeist krystallisiert das Salz aus. Kleine Blättchen von alkalischer Reaction. Liefert beim Erwärmen mit Ammoniak Orthophosphat, beim Kochen der Lösung für sich entsteht

Halbgesättigtes Salz $\text{P}_2\text{O}_7\text{H}_2(\text{NH}_4)_2$. Auch durch Zusatz von Essigsäure und Weingeist aus der Lösung des vorigen Salzes darstellbar. Perlgänzende Blättchen von saurer Reaction (Schwarzenberg ⁷).

Bariumsalze. Normales Salz $\text{P}_2\text{O}_7\text{Ba}_2$. Aus Chlorbarium und normalem Natriumpyrophosphat oder Pyrophosphorsäure in Barytwasser [Hesse ⁶, Schwarzenberg ⁹]. Amorphes weisses Pulver, unlöslich in Essigsäure. Die Lösung in Salzsäure wird durch essigsaures Natrium jedoch nicht gefällt (Birnbäum ¹⁰). Die bei 100° getrocknete Verbindung verliert beim Glühen 1 Mol. Wasser (Schwarzenberg); beim Weissglühen im Wasserstoffstrom tritt Phosphorwasserstoff auf (Struve ¹¹). Mit Alkalicarbonat entsteht beim Schmelzen Orthophosphat (Rose ¹²).

Pyrophosphorsäure-Salze: ¹) Schwarzenberg, Ann. Chem. 65, S. 147. — ²) Rose, Ann. Phys. 76, S. 16. — ³) Wittstein, Repert. 63, S. 224. — ⁴) Persoz, Ann. Chem. 65, S. 170. — ⁵) Pahl, Bull. soc. chim. [2] 22, p. 122. — ⁶) Gladstone, Ann. Chem. 76, S. 82. — ⁷) Schwarzenberg, Ebend. 65, S. 141. — ⁸) Hess, Ann. Phys. 18, S. 71. — ⁹) Schwarzenberg, Ann. Chem. 65, S. 143. — ¹⁰) Birnbäum, Zeitschr. Chem. [2] 7, S. 139. — ¹¹) Struve, J. pr. Chem. 79, S. 348. — ¹²) Rose, Ann. Phys. 76, S. 20. — ¹³) Baer, Ebend. 75, S. 166. — ¹⁴) Stromeyer, Schwarzenberg, Gerhardt s. Gmel.-Kraut's Handb. 5. Aufl. 3, S. 121. — ¹⁵) Gerhardt, Ann. ch. phys. [3] 22, p. 506; JB. 1847/1848, S. 350. — ¹⁶) Schwarzenberg, Ann. Chem. 65, S. 153. — ¹⁷) Rose, Ann. Phys. 76, S. 16, 20, 230. — ¹⁸) Baer, Ebend. 75, S. 155. — ¹⁹) Schwarzenberg, Ann. Chem. 65, S. 145. — ²⁰) Wibel, Ber. 7, S. 220. — ²¹) Reynoso, Compt. rend. 34, p. 795. — ²²) Pahl, Ber. 7, S. 478. — ²³) Baer, Ann. Phys. 75, S. 159. — ²⁴) Shepard, Sill. Am. J. [3] 15, p. 49; JB. 1878, S. 1227. — ²⁵) Schwarzenberg, Ann. Chem. 65, S. 149. — ²⁶) Persoz, Ebend. 65, S. 170; Ann. ch. phys. [3] 20, p. 315. — ²⁷) Schwarzenberg, Ann. Chem. 65, S. 153. — ²⁸) Gladstone, Chem. Soc. J. [2] 5, p. 435; Chem. Centr. 1868, S. 276. — ²⁹) Graham s. Gmel.-Kraut's Handb. 2, S. 32. — ³⁰) Schwarzenberg, Ann. Chem. 65, S. 133. — ³¹) Gladstone, Chem. Soc. J. [2] 5, p. 435; JB. 1867, S. 148. — ³²) Reynoso, Compt. rend. 34, p. 795; JB. 1852, S. 318. — ³³) Schwarzenberg, Ann. Chem. 65, S. 137. — ³⁴) Braun, Zeitschr. anal. Chem. 3, S. 468. — ³⁵) Stromeyer s. Gmel.-Kraut's Handb. 3, S. 463. — ³⁶) Braun, Ammoniak-Kobaltverb. Göttingen 1862, S. 39; s. auch Gmel.-Kraut's Handb. 3, S. 463. — ³⁷) Schwarzenberg, Ann. Chem. 65, S. 156. — ³⁸) Stromeyer u. Gladstone s. Gmel.-Kraut's Handb. 3, S. 615. — ³⁹) Schwarzenberg, Ann. Chem. 65, S. 133. — ⁴⁰) Schiff, Ann. Chem. 123, S. 1. — ⁴¹) Persoz, Ann. ch. phys. [3] 22, p. 315; JB. 1847/1848, S. 345; Fleitmann u. Henneberg,

Barium-Natriumsalz (Baer¹⁵). Aus Chlorbarium und überschüssigem Natriumpyrophosphat in der Siedhitze. Amorpher Niederschlag. Leicht löslich in Säuren.

Bleisalz $P_2O_7Pb_2$. Aus dem Natriumsalz und Bleisalzlösung. Weisses amorphes Pulver, unlöslich in Essigsäure und in Ammoniak; löslich in Salpetersäure. Zersetzt sich beim Kochen [Stromeyer¹⁴, Schwarzenberg]. Löslich in einem Ueberschuss von Alkalipyrophosphat (Gerhardt¹⁵).

Bleinatriumsalz $P_2O_7PbNa_2$. Durch Kochen von Bleipyrophosphat mit überschüssiger Natriumpyrophosphatlösung. Körnige, in heissem Wasser lösliche Masse (Gerhardt).

Cadmiumsalsz. Aus dem Natriumsalz und Cadmiumsulfat. Weisses Pulver löslich in Ammoniak und Säuren (Schwarzenberg¹⁶).

Calciumsalze. Normales Salz $P_2O_7Ca_3 + 4H_2O$. Natürlich, mit Magnesiumpyrophosphat gemeinsam als Pyrophosphorit in Westindien gefunden (Shepard). Aus Chlorcalcium und pyrophosphorsaurem Natrium, oder Pyrophosphorsäure und Kalkwasser. In viel überschüssigem Natronsalz löslich (Rose¹⁷); unlöslich bei Ueberschuss an Chlorcalcium. Amorph. Verliert bei 120° 14,81 Proc. Wasser (Baer¹⁸). Aus der Lösung in Essigsäure (Baer) oder schwefeliger Säure (Schwarzenberg¹⁹) scheidet er sich beim Stehen oder Erhitzen in Krystallkrusten wieder ab. Das lufttrockne Salz verliert beim Glühen 21,5 bis 22,8 Proc. Wasser (Baer); das bei 100° getrocknete 9,64 Proc., das bei 110° ge-

Ann. Chem. 65, S. 387; Persoz, Ann. ch. phys. [3] 20, p. 315; JB. 1847/1848, S. 353. — ⁴²) Rammelsberg, Naturw. Mitth. d. Berl. Acad. d. Wiss. 1883, S. 18. — ⁴³) Merling, JB. 1879, S. 1043. — ⁴⁴) Rose, Ann. Phys. 76, S. 16, 20. — ⁴⁵) Schwarzenberg, Fourcroy, Wach s. Gmel.-Kraut's Handb. 2, S. 448. — ⁴⁶) Weber, Ann. Phys. 73, S. 137. — ⁴⁷) Luck, Zeitschr. anal. Chem. 13, S. 255. — ⁴⁸) Popp, Zeitschr. Chem. [2] 6, S. 305. — ⁴⁹) Pavesi u. Rotondi, Ber. 7, S. 818. — ⁵⁰) Struve, J. pr. Chem. 79, S. 349. — ⁵¹) Fresenius, Quantitative Analyse 6. Aufl. 1, S. 159. — ⁵²) Campbell, Phil. Mag. [4] 24, p. 380; JB. 1862, S. 134. — ⁵³) Persoz, Ann. Chem. 65, S. 169. — ⁵⁴) Schwarzenberg, Ebend. 65, S. 148. — ⁵⁵) Beer, Ann. Phys. 75, S. 168. — ⁵⁶) Schwarzenberg, Ann. Chem. 65, S. 133. — ⁵⁷) Heintz, Bödeker, Debray, Otto s. Gmel.-Kraut's Handb. 2, S. 475. — ⁵⁸) Talbot, Sill. Am. J. [2] 50, p. 244. — ⁵⁹) Lewis, Ebend. [3] 14, p. 281. — ⁶⁰) Struve, Petersb. Acad. Bull. 1, p. 470; JB. 1860, S. 78. — ⁶¹) Rose, Ann. Phys. 76, S. 18. — ⁶²) Pahl, Oevers. of Sv. Vet. Ak. Förh. 1873, Nr. 7, 45, 33. — ⁶³) Braun, Zeitschr. anal. Chem. 7, S. 340. — ⁶⁴) Otto, J. pr. Chem. 2, S. 418. — ⁶⁵) Laspeyres, JB. 1877, S. 254. — ⁶⁶) Christensen, J. pr. chem. [2] 28, S. 1. — ⁶⁷) Clark, Edinb. J. of Soc. 7, p. 298; Schweigg. J. 57, S. 421. — ⁶⁸) Burckhard, Jen. Zeitschr. f. Med. u. Naturw. 5, S. 393; JB. 1870, S. 157. — ⁶⁹) Struve, J. pr. Chem. 79, S. 350. — ⁷⁰) Rose, Ann. Phys. 74, S. 575. — ⁷¹) v. Blücher, Ebend. 50, S. 542. — ⁷²) Rammelsberg, Krystall. Chem. S. 136. — ⁷³) Haidinger, Edinb. phil. J. 7, p. 314; Ann. Phys. 16, S. 510. — ⁷⁴) Handl, Wien. Acad. Ber. 32, S. 250. — ⁷⁵) Scacchi, Ann. Phys. 109, S. 365. — ⁷⁶) Poggiale, J. pharm. [3] 44, p. 273; JB. 1863, S. 181. — ⁷⁷) Stromeyer s. Gmel.-Kraut's Handb. 2, S. 169. — ⁷⁸) Graham, Ebend. — ⁷⁹) Winkler, Repert. 36, S. 100. — ⁸⁰) Uelsmann, Arch. Pharm. [2] 99, S. 143. — ⁸¹) Wallroth, Bull. soc. chim. [2] 39, p. 316; Ber. 1883, S. 3059. — ⁸²) Schwarzenberg, Ann. Chem. 65, S. 139. — ⁸³) Fleitmann u. Henneberg, Ebend. 65, S. 328. — ⁸⁴) Rammelsberg, Berl. Acad. Ber. 1883, S. 21; Ann. Phys. [2] 20, S. 943. — ⁸⁵) Bayer, J. pr. Chem. 106, S. 501. — ⁸⁶) Fleitmann u. Henneberg, Ann. Chem. 65, S. 390. — ⁸⁷) Persoz, Ann. ch. phys. [3] 20, p. 315; JB. 1847/1848, S. 353. — ⁸⁸) Rieckher, N. Jahrb. Pharm. 23, S. 1. — ⁸⁹) Gladstone, Chem. Soc. J. [2] 5, p. 435. — ⁹⁰) Milck, Russ. Zeitschr. Pharm. 4, S. 54; Chem. Centr. 1868, S. 277; JB. 1865, S. 283. — ⁹¹) Prinvalet, Compt. rend. 74, p. 1249. — ⁹²) Schwarzenberg, Ann. Chem. 65, S. 142, 140. — ⁹³) Schwarzenberg, Ebend. 65, S. 158. — ⁹⁴) Reynoso, Compt. rend. 34, p. 795. — ⁹⁵) Rose, Liebig s. Gmel.-Kraut's Handb. 3, S. 754, 755. — ⁹⁶) Schwarzenberg, Ann. Chem. 65, S. 133. — ⁹⁷) Reynoso, Compt. rend. 34, p. 795. — ⁹⁸) Clark, Stromeyer s. Gmel.-Kraut's Handb. 3, S. 919. — ⁹⁹) Hurtzig u. Geuther, Ann. Pharm. 111, S. 160. — ¹⁰⁰) Schwarzenberg, Ann. Chem. 65, S. 144. — ¹⁰¹) Baer, Ann. Phys. 75, S. 166. — ¹⁰²) Lamy, Gmel.-Kraut's Handb. 3, S. 177. — ¹⁰³) Descloizeaux, Ann. ch. phys. [4] 17, p. 329. — ¹⁰⁴) Stromeyer, s. Gmel.-Kraut's Handb. 5. Aufl. 2, S. 832. — ¹⁰⁵) Schwarzenberg, Ann. Chem. 65, S. 151. — ¹⁰⁶) Gladstone, Gmel.-Kraut's Handb. 3, S. 16. — ¹⁰⁷) Bette, Ann. Chem. 15, S. 129. — ¹⁰⁸) Duffet, Compt. rend. 102, p. 1327; Ber. 1886, Ref. S. 481. — ¹⁰⁹) JB. 1870, S. 359; 1871, S. 323.

trocknete 6,91 Proc. = 1 Mol. Wasser (Schwarzenberg). Das geglühte Salz treibt beim Glühen mit Kreide Kohlensäure aus (Wibel²⁰). Wasser zersetzt bei 280° in Phosphorsäure und normales Orthophosphat (Reynoso²¹). Wird durch Kochen mit Sodalösung oder Schmelzen mit Alkalicarbonat nur unvollständig zersetzt (Rose).

Monocalciumpyrophosphat. Halbgesättigtes Salz $P_2O_7CaH_2 + 2H_2O$. Aus dem vorigen Salz durch Zersetzung mit wenig Oxalsäure (Pahl).

Calcium-Natriumsalz $P_2O_7CaNa_2 + 4H_2O$. Aus Natriumpyrophosphat und Chlorcalcium (Baer²³). Krystallinischer Niederschlag, leicht löslich in Säuren.

Chromsalz $(P_2O_7)_3(Cr_2)_3$. Aus Chromalaun und Natriumpyrophosphat. Schmutzig rother Niederschlag, beim Kochen blaugrün. Wird bei 100° dunkler grün, beim Glühen unter Wasserverlust heller. Löslich in Natriumpyrophosphat, in Mineralsäuren, schwefliger Säure und in Kalilauge (Schwarzenberg²⁵). Die Lösung in Natriumpyrophosphat wird durch Schwefelammonium nicht gefällt (Persoz²⁶).

Eisensalze. Oxydulsalz. Eisenoxydulsalze geben mit pyrophosphorsaurem Natrium einen weissen, amorphen, an der Luft sofort grün, dann braun werdenden Niederschlag (Schwarzenberg²⁷). Durch Glühen von normalem Eisenoxyd-Orthophosphat im Wasserstoff (Struve).

Oxydsalz $(P_2O_7)_3(Fe_2)_3 + 9H_2O$. Aus säurefreiem Ferrichlorid und Natriumpyrophosphat. Schwach gelbliches Pulver. Wird beim Erhitzen dunkler gelb. Löslich in den stärkeren Mineralsäuren, Ammoniak und Natriumpyrophosphat. Nicht löslich in Essigsäure.

Salzsäurehaltiges Ferrichlorid giebt mit pyrophosphorsaurem Natrium orthophosphorsaures Eisenoxyd (Schwarzenberg). Ein allotropisches Salz erhielt Gladstone²⁸ durch Erhitzen der Lösung dieses Salzes in verdünnter Schwefelsäure.

Natrium-Eisenoxydulsalz. Nur in Lösung bekannt (Persoz²⁷).

Natrium-Eisenoxydsalz. Durch Kochen der Lösungen von Natrium- und Eisenoxydpyrophosphat (Fleitmann und Henneberg²⁹). Farblos und leicht löslich. Nicht krystallinisch zu erhalten [Persoz²⁷], Rieckher²⁸), Gladstone²⁹]. Nach Milck³⁰) bildet die Verbindung gelbliche Schuppen. Ihre Lösung besitzt nicht den Geschmack der Eisensalze. Wurde zur Darstellung von Stahlwasser empfohlen.

Kaliumsalze. Neutrales $P_2O_7K_4$. Durch Glühen von Dikaliumorthophosphat zu erhalten; auch kann das aus schwach überschüssiger Phosphorsäure und alkoholischer Kalilauge erhaltene Gemisch von primärem und secundärem Orthophosphat geglüht werden, worauf das Pyrophosphat durch Wasser vom unlöslichen Metaphosphat getrennt wird. Aus Phosphoroxychlorid und Kalilauge (Gladstone³¹). Das im Wasser gelöste Salz soll sich nach Graham³²) beim Abdampfen unter Wasseraufnahme wieder in Dikaliumorthophosphat zurückverwandeln. Nach Schwarzenberg tritt diese Umwandlung beim Kochen der Lösung nicht ein [doch bei 280° (Reynoso³³)], wohl aber bei Gegenwart von Kalilauge. Die syrupdicke Lösung des Salzes erstarrt über Schwefelsäure zu einer weissen strahligen Masse. Bei 100° tritt 1 Mol. Wasser aus, bei 300° wird das Salz wasserfrei. Analysen von Schwarzenberg.

Saures Salz $P_2O_7H_2K_2$. Aus dem normalen Salz durch Zusatz von Essigsäure und Weingeist. Der sich ausscheidende Syrup erstarrt nach dem Waschen mit Weingeist über Schwefelsäure zu einer weissen zerfliesslichen Masse. Die Lösung reagirt sauer und verändert sich beim Kochen nicht (Schwarzenberg³³).

Kalium-Ammoniumsalz $2P_2O_7K_2(NH_4)H + H_2O$ (Schwarzenberg). Weisses zerfliessliches Salz. Verliert beim Kochen Ammoniak.

Kobaltsalz. In Dinatriumphosphatlösung auflöslicher Niederschlag, aus jenem Salz und Kobaltsalzlösungen zu erhalten (Stromeyer³⁵).

Pyrometaphosphat $P_4O_{13}Co_3$. Durch Glühen von phosphorsaurem Luteokobaltoxyd. Violettes Pulver. Die Verbindung $P_{10}O_{31}Co_6$ bildet sich neben dem vorigen Salz. Smalteblaues Pulver, durch Natron roth werdend [Braun³⁶ 34)]. Luteokobaltchlorid und Natriumpyrophosphat giebt Orthometaphosphat. Röthlich-gelber Krystallniederschlag. Reaction auf Pyrophosphate (Braun).

Kupfersalz. Normales $P_2O_7Cu_2 + 2H_2O$. Aus Kupfersalzlösungen und nicht überschüssigem pyrophosphorsaurem Natrium. Amorphes, grünlichweisses Pulver. Krystallinisch wird es gefällt durch Kochen seiner Lösung in schwefliger Säure. Bei 100° getrocknet ist es blau. Löslich in Mineralsäuren, Ammoniak

und in pyrophosphorsaurem Natrium [Schwarzenberg³⁷], s. auch Stromeyer³⁸) und Gladstone]. Das bei 100° getrocknete Salz enthält noch 2 Mol. Wasser, welche beim Glühen austreten.

Ein allotropisches Kupfersalz erhielt Gladstone beim Erhitzen der Lösung des gewöhnlichen in wenig verdünnter Schwefelsäure, wobei es sich in Flocken abscheidet.

Kupferoxyd-Ammoniaksalze [Schwarzenberg³⁹], Schiff⁴⁰]. Kupferpyrophosphat giebt mit Ammoniak eine sich leicht zersetzende dunkelblaue Lösung, aus welcher sich grüne blumenkohlartige Warzen absetzen.

Kupfer-Kaliumsalz. Vielleicht $P_2O_7K_2Cu$ (Persoz⁴¹). Aeusserst leicht löslich.

Kupferoxyd-Natriumsalze. Blaue Krystalle mit verschiedenem Wassergehalt (Fleitmann und Henneberg, Persoz).

Lithiumsalz $P_2O_7Li_4 + 2H_2O$ [Rammelsberg⁴², Merling⁴³] scheidet sich aus der essigsauren Lösung des durch Fällen von Chlorlithium mit pyrophosphorsaurem Natrium erhaltenen Niederschlages auf Alkoholzusatz aus.

Magnesiumsalz $P_2O_7Mg_2 + 3H_2O$. Aus Magnesiumsulfat und Natriumpyrophosphat (Rose⁴⁴), oder Auflösen von Magnesia in saurem Natriumpyrophosphat und Erhitzen der Lösung. Hierbei scheidet es sich gallertartig ab, wird aber krystallinisch (Schwarzenberg⁴⁵). Auch wasserfrei durch Schmelzen von phosphorsaurem Ammonium-Magnesium darzustellen (Wach). Hinterbleibt beim Erhitzen des $\frac{2}{3}$ -gesättigten Orthophosphats und des orthophosphorsauren Ammonium-Magnesiums.

Durch Lösen in schwefeliger Säure wird das Salz krystallinisch (Schwarzenberg). Ebenso unter der Fällungslöslichkeit (Popp⁴⁶). Wird bei 100° wasserfrei. Erglüht bei Rothglühhitze und wird amorph (Popp). Nimmt aus Ammoniaklösungen kein Ammoniak auf (Pavesi und Rotondi⁴⁹). Schmilzt bei starker Gluth zu farblosem Glase (Fourcroy). Verhalten zu Wasserstoff s. Struve⁵⁰. Mit Soda geschmolzen entsteht Orthophosphat (Rose). Ebenso wirkt Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure (Weber⁴⁶). Leicht löslich in Salz- und Salpetersäure (Fresenius⁵¹). Ammoniak fällt nur unvollständig (Weber, Fresenius).

Magnesium-Natriumsalz. Gallertartige Masse aus Magnesiumsulfat und überschüssigem Natriumpyrophosphat [Persoz⁵²], Schwarzenberg⁵⁴], Beer⁵⁵]. Löslich in Magnesiumphosphat und in Natriumpyrophosphatlösung; ebenso in Ammoniumcarbonat und in wässriger schwefeliger Säure.

Mit Salpetersäure zur Trockne verdampft, hinterbleibt ein weisses oder gelbes, beim Erhitzen braun werdendes Pulver von der Zusammensetzung $P_2O_7Mg_2H_2 + NO_2$ [Luck⁴⁷], Campbell⁵³].

Mangansalz. Normales Salz $P_2O_7Mn_2$. Das wasserfreie Salz entsteht beim Glühen des wasserhaltigen (Schwarzenberg⁵⁶), $\frac{2}{3}$ -gesättigten Manganoxydulorthophosphats [Heintz⁵⁷], Bödeker, Debray, Talbot⁵⁸], oder des phosphorsauren Manganoxydul-Ammoniums (Otto). Weisses Pulver. Specif. Gewicht bei 20° 3,5847, bei 28° 3,5742 (Lewis⁵⁹). Wasserstoff reducirt es bei Weissgluth nicht, sondern giebt normales Orthophosphat. Kohle reducirt zu Phosphormangan (Struve⁶⁰).

Das Salz mit 3 Mol. H_2O bildet sich beim Fällen eines Manganoxydulsalzes mit pyrophosphorsaurem Natrium. Weisses amorphes Pulver. Verliert bei 120° 1 Mol. Wasser (Schwarzenberg). Unlöslich in Mangansulfat (Rose⁶¹), löslich in pyrophosphorsaurem Natrium, leichter in Kaliumsalz (Pahl).

Bleihyperoxyd färbt grauviolett, Salzsäure löst das Gemenge mit blauvioletter Farbe (Braun⁶²). Aus wässriger schwefeliger Säure krystallisiren Blättchen (Pahl).

Saures Pyrophosphat $P_2O_7H_2Mn_2 + 4H_2O$. Aus der Lösung des normalen Salzes in Oxalsäure oder schwefeliger Säure (?) (Pahl). Mikroskopische rhombische Prismen. Löslich in Wasser, unschmelzbar bei Rothgluth.

Manganoxydul-Kaliumsalz $P_2O_7MnK_2 + 4H_2O$ und $P_2O_7Mn_2 \cdot 2P_2O_7K_4 + 10H_2O$ (Pahl). Aus Manganoxydulsulfat und überschüssigem Kaliumpyrophosphat. Ersteres Doppelsalz bildet hexagonale Schuppen, letzteres mikroskopische spitze Krystalle.

Manganoxydul-Natriumsalz $3P_2O_7Mn_2 \cdot 2P_2O_7Na_4 + 24H_2O$ und $P_2O_7Mn_2 \cdot P_2O_7Na_4 + 9H_2O$ (Pahl, Rose). Ersteres Doppelsalz entsteht aus den Componenten. Sehr schwer lösliche krystallinische Masse, die beim Glühen schmilzt und ein rothes Glas liefert. Das Salz mit 9 H_2O scheidet sich aus der Lösung von pyrophosphorsaurem Natrium in überschüssiger Mangansulfatlösung allmählig in mikroskopischen Prismen aus.

Manganoxysalz $(P_2O_7)_2 Mn_2H_2$. Aus normalem Orthophosphat und Phosphorsäure bei 170^0 bis 190^0 (Christensen⁶⁶). Penséefarbiger Niederschlag.

Manganoxyd-Natriumpyrophosphat $(P_2O_7)_2 Mn_2Na_2 + 10 H_2O$. Aus Manganiacetat und Natriumpyrophosphat (Christensen). Röthliches Krystallpulver.

Manganoxydul-Ammonium-Natriumsalz $P_2O_7 MnNaNH_4 + 3 H_2O$ (Otto⁶⁴). Aus Natriumpyrophosphat, Mangansulfat und Ammoniak. Gelblich-weisses Krystallmehl. Unlöslich in Wasser und Weingeist, leicht löslich in verdünnten Säuren.

Natriumsalze. Normales Salz $P_2O_7 Na_4$. Bildet sich beim Glühen des $\frac{2}{3}$ -gesättigten Orthophosphats. Durchsichtiges Glas, beim Erkalten weisse Masse (Clark⁶⁷). Elektrolyse s. Burckhard⁶⁸. Weissglühen im Wasserstoffstrome liefert Phosphorwasserstoff und Orthophosphat (Struve⁶⁹). Glühen mit Salmiak giebt Monometaphosphat und Chlornatrium (Jamieson), auch Phosphorchlorid (Rose).

Wasserhaltiges Salz mit 10 Mol. H_2O . Krystallisirt aus der Lösung des vorigen Salzes (Clark, v. Blücher⁷¹). Monokline Krystalle [Rammelsberg⁷², Haidinger⁷³, Handl⁷⁴, Scacchi⁷⁶, Duffet¹⁰⁸].

100 Thle. Wasser lösen nach Poggiale⁷⁰:

	Wasser- freies Salz	Wasser- haltiges Salz		Wasser- freies Salz	Wasser- haltiges Salz
bei 0^0 . . .	3	5,41	bei 60^0 . . .	21,83	44,07
" 10^0 . . .	3,95	6,81	" 70^0 . . .	25,82	52,11
" 20^0 . . .	6,23	10,92	" 80^0 . . .	30,04	63,40
" 30^0 . . .	9,95	18,11	" 90^0 . . .	35,11	77,47
" 40^0 . . .	13,50	24,97	" 100^0 . . .	40,26	93,11
" 50^0 . . .	17,45	33,25			

Krystallisirt unverändert aus einer mit Salmiak (Winkler) oder Ammoniak (Uelsmann) versetzten Lösung.

Die Lösung reagirt alkalisch (Clarke). Beim Kochen der Lösung mit Säuren entsteht Orthophosphat (Stromeyer⁷⁷).

$\frac{1}{2}$ -gesättigtes Salz $P_2O_7 H_2 Na_2$. Entsteht beim Erhitzen von $\frac{1}{2}$ -gesättigtem Orthophosphat auf 190^0 bis 204^0 (Graham⁷⁸), oder auf Zusatz von Weingeist zu der essigsauren Lösung des normalen Pyrophosphats (Schwarzenberg⁸²). Kleine Kryställchen. Die Lösung reagirt sauer. Beim Glühen entsteht $\frac{2}{3}$ -gesättigtes tetraphosphorsaures Salz $2 P_2O_5 \cdot 2 Na_2O \cdot H_2O$ (Fleitmann und Henneberg⁸³).

Wasserhaltig mit 6 Mol. H_2O wird es aus der wässerigen Lösung in hexagonalen Säulen krystallisirt erhalten [Bayer⁸⁵, Rammelsberg⁸⁴]. Nach Duffet¹⁰⁸ krystallisirt es klinorhombisch.

Natrium-Ammoniumsalz $P_2O_7 Na_2(NH_4)_2 + 5 H_2O$ (Schwarzenberg⁸²). Mit 6 H_2O (Rammelsberg). Aus halbgesättigtem Natriumpyrophosphat und Ammoniak durch Verdunsten der Flüssigkeit. Anscheinend monokline Prismen. Leicht löslich in Wasser.

Natrium-Kaliumsalz $P_2O_7 Na_2K_2 + 12 H_2O$. Feine Nadeln (Schwarzenberg). Ein Doppelsalz des sauren und des normalen Salzes $(P_2O_7)_2 Na_4H_2 \cdot 2 H_2O$ erhielt Rammelsberg. Durch Zusammenschmelzen von Phosphorsalz mit Metalloxyden erhielt Wallroth⁸¹ krystallinische Doppelpyrophosphate. Beschrieben sind die Verbindungen des Natriumphosphats mit Pyrophosphaten des Cadmiums, Mangans, Zinks, Calciums, Magnesiums, Kobalts, Nickels, Berylliums, Kupfers, Wisnuths, Chroms, Aluminiums, Cers, Lanthans, Yttriums, Erbiums, Ytterbiums, Didyms, Thoriums und Zirkons. Zinn- und Titansalz hat Wunder¹⁰⁹ dargestellt.

Phosphorborsaures Natrium $P_2O_7 Na_4 + B_2O_3$. Durch Schmelzen von Pyrophosphat mit Borsäure entsteht eine wahrscheinlich vorstehende Zusammensetzung besitzende Masse, welche schon von Wasser zersetzt wird (Prinvault⁹¹).

Nickelsalz $P_2O_7 Ni_2$. Aus Nickelsulfat und Natriumpyrophosphat. Hellgrünes Pulver, löslich im Natriumpyrophosphat, in Ammoniak und Säuren. Aus der Lösung in schwefeliger Säure scheidet sich das Salz beim Kochen krystallinisch ab (vor etwa anwesendem Kobalt) (Schwarzenberg⁸⁹). Zerfällt mit Wasser auf 280^0 bis 300^0 erhitzt (Reynoso⁸⁴).

Quecksilberoxydsalz $P_2O_7 Hg_4 + H_2O$. Durch doppelte Zersetzung. Schweres weisses Pulver [Rose⁹⁰, Schwarzenberg⁹⁰].

Quecksilberoxydsalz $P_2O_7 Hg_2$. Aus pyrophosphorsaurem Natrium und

Quecksilberoxydnitrat. Weisser, später gelblichrother Niederschlag (Schwarzenberg). Löslich in Kochsalzlösung (Liebig). Quecksilberchlorid liefert mit Natriumpyrophosphat Quecksilberoxychlorid $\text{HgCl}_2 \cdot 4\text{HgO}$ (Reynoso⁹⁷).

Silbersalze. Normales Salz $\text{P}_2\text{O}_7\text{Ag}_4$. Aus Silbernitrat und Natriumpyrophosphat [Clark⁹⁸], Stromeyer]. Weisses Pulver. Spec. Gew. 5,306 bei 7,5°. Schmilzt unter der Glühhitze und röthet sich am Lichte. Mit $\frac{2}{3}$ -gesättigtem Natriumorthophosphat erzeugt es beim Kochen gelbes Silberorthophosphat. Löslich in Ammoniak, daraus durch Salpetersäure wieder fällbar.

$\frac{1}{2}$ -gesättigtes Salz $\text{P}_2\text{O}_7\text{H}_2\text{Ag}_2$. Aus dem vorigen Salz und Orthophosphorsäure bei 180°. Schwärzt sich auch am Lichte; zerlegt sich mit Wasser (Hurtzig und Geuther⁹⁹). Die Mutterlauge giebt beim Füllen mit Aether ein weisses Pulver von der Zusammensetzung $2\text{P}_2\text{O}_7\text{H}_2\text{Ag}_2 + \text{P}_2\text{O}_5\text{H}$.

Strontiumsalz $\text{P}_2\text{O}_7\text{Sr}_2$. Durch Glühen des $\frac{2}{3}$ -gesättigten Orthosalzes, oder aus Strontiumnitrat und Natriumpyrophosphat. Krystallpulver. Wenig löslich in Wasser, leicht in Mineralsäuren (Schwarzenberg¹⁰⁰).

Strontium-Natriumsalz. Analog dem Barium-Natriumsalz darzustellen. Amorpher, in Wasser wenig löslicher Niederschlag. Enthält 1 Mol. Natrium auf 9 Mol. Strontium (Baer¹⁰¹).

Thalliumsalz. Oxydulsalz. Normales Salz. Wird wasserfrei durch Erhitzen des wasserhaltigen Salzes erhalten, oder des $\frac{2}{3}$ -gesättigten Orthophosphats. Monokline Prismen (Descloizeaux¹⁰²). Spec. Gew. 6,786. Aus der wässrigen Lösung krystallisirt das Salz mit 2 Mol. H_2O , ebenfalls monoklin (Descloizeaux).

$\frac{1}{2}$ -gesättigtes Salz $\text{P}_2\text{O}_7\text{Ti}_2\text{H}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ entsteht nach Lamy¹⁰³ durch Erhitzen des primären Orthophosphats auf 250°, nach Rammelsberg auf 275°. Giebt mit Thalliumcarbonat das normale Salz.

Wismuthsalz. Aus Wismuthsalzen und Natriumpyrophosphat [Stromeyer¹⁰⁴], Schwarzenberg]. Weisser, krystallinisch werdender Niederschlag.

Zinksalz $\text{P}_2\text{O}_7\text{Zn}_2$. Durch Füllen einer Zinklösung mit Natriumpyrophosphat (Stromeyer¹⁰⁵). Weisses Pulver, löslich in Säuren, Alkalien und in Ammoniak (Schwarzenberg), auch in Natriumpyrophosphat (Gladstone¹⁰⁶).

Zink-Ammoniaksalz $3\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 6\text{ZnO} \cdot 4\text{NH}_3 + 9\text{H}_2\text{O}$. Aus Chlorzink, Salmiak, Natriumpyrophosphat und Ammoniak. Weisse Flocken (Bette¹⁰⁷).

c. Metaphosphorsäure-Salze, Metaphosphate.

Aluminiumsalz $(\text{PO}_3)_3\text{Al}_3$. Aus Thonerde und verdünnter Phosphorsäure durch Erhitzen des Abdampfrückstandes auf 316° (Maddrell¹). Krystallisirt beim Schmelzen mit Metaphosphorsäure und etwas Silberphosphat. Regulär.

Aluminium-meta-pyrophosphat $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{P}_2\text{O}_5$ (Hautefeuille und Margottet²). Klinorhombische Krystalle.

Ammoniumsalze. Dimetaphosphat $\text{P}_2\text{O}_6(\text{NH}_4)_2$. Aus dem Kupfersalz und ammoniakhaltigem Schwefelammonium. Die Lösung wird durch Alkohol gefällt. Monokline Säulen, löslich in 1,15 kaltem oder heissem Wasser. Bei 200° bis 250° geht es in Monometaphosphat $\text{PO}_3(\text{NH}_4)$ über (Fleitmann³).

Bariumsalze. Monometaphosphat? Die Lösung des Phosphorpentoxyds in Wasser fällt aus Bariumchlorid oder -hydrat einen weissen Niederschlag, dessen Lösung in Säure durch Ammoniak nicht wieder gefällt wird (Rose⁴). Bariumcarbonat, mit Phosphorsäure auf 316° erhitzt, liefert ein weisses, in verdünnten Säuren unlösliches Pulver $\text{P}_2\text{O}_6\text{Ba}$? [Maddrell⁷], Fleitmann⁵]. Die Lösung des metaphosphorsäuren Bariums in Salzsäure wird durch essigsaures Natrium gefällt (Birnbäum⁶). Die Fällung der Bariumsalze durch Schwefelsäure oder Ammoniumcarbonat ist bei Gegenwart von Metaphosphorsäure unvollständig (Scheerer⁴).

Metaphosphorsäure-Salze: 1) Maddrell, Ann. Chem. 61, S. 59. — 2) Hautefeuille u. Margottet, Compt. rend. 96, p. 849, 1042; Ber. 1883, S. 1360; JB. 1883, S. 320. — 3) Fleitmann, Ann. Phys. 76, S. 233, 338; Ann. Chem. 72, S. 236. — 4) Scheerer, J. pr. Chem. 75, S. 115. — 5) Birnbäum, Zeitschr. Chem. [2] 7, S. 139. — 6) Rose, Ann. Phys. 76, S. 5. — 7) Maddrell, Ann. Chem. 61, S. 61. — 8) Fleitmann, Ann. Phys. 73, S. 352. — 9) Fleitmann, Ebend. 78, S. 254. — 10) Fleitmann u. Henneberg, Ann. Chem. 65, S. 313; Fleitmann u. Henneberg, Berzelius s. Gmel-Kraut's

Dimetaphosphat $P_2O_6Ba + 2H_2O$. Aus Chlorbarium und dimetaphosphorsäurem Ammonium oder Natrium. Krystallniederschlag (Fleitmann⁹).

Trimetaphosphat $(P_3O_9)_2Ba_3 + 6H_2O$. Aus dem Natriumsalz und Chlorbarium. Schiefe rhombische Prismen [Fleitmann und Henneberg¹⁰, Lindbom¹¹].

Hexametaphosphat $P_6O_{18}Ba_3$? Aus Hexametaphosphorsäure und Chlorbarium oder Barytwasser, oder aus dem Natriumsalz und Chlorbarium [Rose, Graham¹², Wackenroder].

Tetraphosphat $P_4O_{13}Ba_2$. Durch Zusammenschmelzen des Natriumsalzes mit Chlorbarium. Schweres Krystallpulver. Unschmelzbar (Fleitmann und Henneberg).

Bleisalze. Bleinitrat giebt mit Metaphosphorsäure und Ammoniak versetzt einen weissen, in Ammoniak unlöslichen Niederschlag (Persoz¹³).

Dimetaphosphat P_2O_6Pb . Aus dem Natriumsalz und Bleinitrat. Kleine Kryställchen. Schmilzt in der Glühhitze. Das Ammoniumsalz giebt mit Bleisalzen sofort einen amorphen Niederschlag. Auch aus Bleioxyd und concentrirter Phosphorsäure durch starkes Erhitzen. Grosse Krystalle. Unlöslich in Wasser (Fleitmann¹⁴).

Blei-Ammoniumdimetaphosphat $(P_2O_6)_2Pb(NH_4)_2$. Aus den einzelnen Salzen oder aus Bleinitrat und Ammoniumdimetaphosphat. Krystallpulver. Schwer löslich (Fleitmann¹⁵).

- Handb. 2, S. 417. — ¹¹) Lindbom, Lund's Univers. Arsskrift. 1873, p. 10. — ¹²) Graham, Ann. Phys. 32, S. 68. — ¹³) Persoz s. Gmel.-Kraut's Handb. 5. Aufl. 3, S. 121. — ¹⁴) Fleitmann, Ann. Phys. 78, S. 253, 353. — ¹⁵) Fleitmann, Ebend. 78, S. 343. — ¹⁶) Persoz, Gmel.-Kraut's Handb. 5. Aufl. 3, S. 54. — ¹⁷) Rose, Ann. Phys. 76, S. 3. — ¹⁸) Liebig, Ann. Chem. 11, S. 262. — ¹⁹) Maddrell, Ebend. 61, S. 61. — ²⁰) Fleitmann, Ann. Phys. 78, S. 255. — ²¹) Scheerer, J. pr. Chem. 75, S. 113. — ²²) Fleitmann, Ann. Phys. 78, S. 344, 362; JB. 1849, S. 240. — ²³) Maddrell, Chem. Soc. Mem. 3, p. 273. — ²⁴) Maddrell, Ann. Chem. 61, S. 59; Gmel.-Kraut's Handb. 5. Aufl. 3, S. 207. — ²⁵) Graham, Darracq, Maddrell s. Gmel.-Kraut's Handb. 2, S. 32. — ²⁶) Clarke, Sill. Am. J. [3] 14, p. 281; JB. 1877, S. 43. — ²⁷) Müller, Ann. Phys. 127, S. 426. — ²⁸) Fleitmann, Ebend. 78, S. 250. — ²⁹) Prinvalet, Berl. Acad. Ber. 5, S. 435. — ³⁰) Fleitmann, Ann. Phys. 78, S. 344. — ³¹) Maddrell, Ann. Chem. 58, S. 61. — ³²) Braun, Ammoniakal. Kobaltverb. Göttingen 1862. — ³³) Rose, Traité de chim. analyt. 1, p. 535. — ³⁴) Maddrell, Ann. Chem. 61, S. 60. — ³⁵) Fleitmann, Ann. Phys. 78, S. 242, 355. — ³⁶) Rose, Traité de chim. anal. Paris 1859. 1, p. 534; Fleitmann, Ann. Phys. 78, S. 345. — ³⁷) Maddrell, Ann. Chem. 61, S. 62. — ³⁸) Fleitmann, Ann. Phys. 78, S. 352, 259. — ³⁹) Lindbom, Lund's Univers. Arsskrift, p. 10, 1874. — ⁴⁰) Graham, Wach s. Gmel.-Kraut's Handb. 5. Aufl. 2, S. 214. — ⁴¹) Fleitmann u. Henneberg, Ann. Chem. 65, S. 331. — ⁴²) Rose, Ann. Phys. 76, S. 3. — ⁴³) Wach, Schweigg. J. 59, S. 297. — ⁴⁴) Fleitmann, Ann. Phys. 78, S. 346. — ⁴⁵) Gregory, Maddrell s. Gmel.-Kraut's Handb. 2, S. 489. — ⁴⁶) Maddrell, Ann. Chem. 61, S. 58. — ⁴⁷) Fleitmann, Ann. Phys. 78, S. 349, 257. — ⁴⁸) Rose, Ebend. 76, S. 8. — ⁴⁹) Lindbom, Lund's Univers. Arsskrift 1874. — ⁵⁰) Otto, Rose, Ann. Phys. 76, S. 4; Gmel.-Kraut's Handb. 2, S. 477. — ⁵¹) Braun, Zeitschr. anal. Chem. 7, S. 340. — ⁵²) Fleitmann, Ann. Phys. 78, S. 346, 339, 361. — ⁵³) Fleitmann u. Henneberg, Rose s. Gmel.-Kraut's Handb. 2, S. 490. — ⁵⁴) Fleitmann, Ann. Phys. 78, S. 361. — ⁵⁵) Graham, Gmel.-Kraut's Handb. 2, S. 170. — ⁵⁶) Jamieson, Ann. Chem. 59, S. 350. — ⁵⁷) Maddrell, Ebend. 61, S. 63. — ⁵⁸) Fleitmann u. Henneberg, Ann. Chem. 65, S. 334. — ⁵⁹) Müller, Ann. Phys. 127, S. 428. — ⁶⁰) Fleitmann, Ebend. 78, S. 246. — ⁶¹) Fleitmann u. Henneberg, Ann. Chem. 65, S. 307. — ⁶²) Fleitmann, Ann. Phys. 78, S. 354. — ⁶³) Rose, Proust, Burckhard, Graham s. Gmel.-Kraut's Handb. 2, S. 172. — ⁶⁴) Maddrell, Ann. Chem. 61, S. 57. — ⁶⁵) Fleitmann, Ann. Phys. 78, S. 340, 361. — ⁶⁶) Maddrell, Ann. Chem. 61, S. 58, 56. — ⁶⁷) Rose, Traité de chim. anal. Paris 1859. 1, p. 535. — ⁶⁸) Hautefeuille u. Margottet, Compt. rend. 96, p. 849, 1052, 1142; JB. 1883, S. 319 ff. — ⁶⁹) Fleitmann u. Henneberg s. Gmel.-Kraut's Handb. 2, S. 754. — ⁷⁰) Rose, Ebend. — ⁷¹) Fleitmann, Ann. Phys. 78, S. 253, 359. — ⁷²) Fleitmann u. Henneberg, Berzelius, Graham s. Gmel.-Kraut's Handb. 3, S. 921. — ⁷³) Rose, Traité de chim. anal. Paris 1859. 1, p. 534. — ⁷⁴) Maddrell, Chem. Soc. Mem. 3, p. 273; Ann. Chem. 61, S. 61. — ⁷⁵) Rose, Ann. Phys. 76, S. 8. — ⁷⁶) Scheerer, J. pr. Chem. 75, S. 113. — ⁷⁷) Lamy, Gmel.-Kraut's Handb. 2, S. 177. — ⁷⁸) Persoz, Fleitmann s. Gmel.-Kraut's Handb. 5. Aufl. 2, S. 832. — ⁷⁹) Berzelius, Fleitmann s. Gmel.-Kraut's Handb. 3, S. 17. — ⁸⁰) Bette, Ann. Chem. 15, S. 129. — ⁸¹) Fleitmann u. Henneberg, Ebend. 65, S. 304.

Trimetaphosphat. Analog dem Dimetaphosphat dargestellt. Krystalle, welche 1 Mol. Wasser enthalten (Fleitmann und Henneberg¹⁰).

Cadmiumsalz. Aus Metaphosphorsäure, Ammoniak und Cadmiumnitrat. Weisses Niederschlag, der sich in viel Ammoniak auflöst (Persoz¹⁶).

Calciumsalze. Die durch Verbrennen erhaltene Phosphorsäure erzeugt mit Chlorcalcium erst bei Ammoniakzusatz einen Niederschlag (H. Rose¹⁷). Die Lösung von Kalk in überschüssiger Metaphosphorsäure trübt sich beim Uebersättigen mit Ammoniak erst in einigen Tagen in dem Maasse, als sich Orthophosphorsäure bildet (Liebig¹⁸). Durch Glühen von primärem orthophosphorsäurem Calcium entsteht Calciummetaphosphat als trübes unlösliches Glas.

Metaphosphorsaures Calcium (welches Salz?) zersetzt sich mit Wasser bei 280° wie Pyrophosphat (Reynoso).

Dimetaphosphat P_2O_6Ca (Maddrell¹⁹). Wasserhaltiges $P_2O_6Ca + 2H_2O$. Aus Alkalidimetaphosphaten und Chlorcalcium. Unlöslich in Wasser. Nicht merklich durch concentrirte Salz- oder Salpetersäure zersetzbar. Concentrirte Schwefelsäure zerlegt das Salz in der Wärme (Fleitmann²⁰).

Trimetaphosphorsaures Natrium fällt Chlorcalcium nicht (Rose). Wässerige Hexametaphosphorsäure fällt ebenfalls nicht, dagegen überschüssiges Kalkwasser.

Hexametaphosphorsaures Natrium giebt mit Chlorcalcium einen voluminösen Niederschlag, der in heisser Salzsäure, auch in überschüssigem Natriumsalz löslich ist, durch Ammoniak aber nicht wieder ausgefällt wird (Rose).

Metaphosphorsäure beeinträchtigt die Fällung der Kalksalze durch kohlen- saure und schwefelsaure Alkalien (Scheerer²¹).

Calcium-Ammoniumdimetaphosphat $(P_2O_6)_2Ca(NH_4)_2 + 2H_2O$ (aus Chlorcalcium und überschüssigem Ammoniumdimetaphosphat). Spiessige Krystall- blättchen, welche das Wasser bei 100° nicht verlieren. Schwer löslich in Wasser (Fleitmann²²).

Calcium-Ammoniumhexametaphosphat (?) fällt aus der Lösung des Natriumammoniumhexametaphosphats auf ungenügenden Zusatz von Chlorcalcium als käsiger Niederschlag.

Calcium-Natriumtrimetaphosphat P_3O_9CaNa . Analog dem Bariumsalz zu erhalten [Fleitmann und Henneberg¹⁰, Lindholm¹¹].

Calcium-Natriumhexametaphosphat. Das Natriumsalz löst Kalk beim Schmelzen vor dem Löthrohr (Berzelius¹⁰).

Chromsalz $(PO_3)_6Cr_2$. Durch Auflösen von Chromhydroxyd in verdünnter Phosphorsäure, Eindampfen und Erhitzen auf 316°. Grünes, wasserfreies Pulver; unlöslich in Wasser und concentrirten Säuren (Maddrell²³). In orthorhombischen Krystallen analog dem Aluminiumsalz zu erhalten (Hautefeuille und Margottet²).

Eisenoxysalz $(PO_3)_6Fe_2$. Ferrichlorid wird mit überschüssiger verdünnter Phosphorsäure abgedampft, worauf man den Rückstand auf 316° erhitzt. Weisses Pulver. Unlöslich in Wasser und verdünnten Säuren. Löslich in concentrirter Schwefelsäure (Maddrell²⁴). In orthorhombischen Krystallen analog dem Aluminiumsalz zu erhalten (Hautefeuille und Margottet²).

Kaliumsalze. Monometaphosphat $P_2O_6K_2$. Durch Erhitzen von primärem Orthophosphat wird das Salz halb geschmolzen (bei 204°) und theilweise in Wasser unlöslich. Bei Glühhitze wird es ganz unlöslich. Auch aus Metaphosphorsäure und Kalilösung kann es erhalten werden, ebenso durch Glühen von Chlorkalium (chlorsaurem Kalium) mit Phosphorsäure. Nicht krystallisirbares Pulver. Fast unlöslich in Wasser, löslich in verdünnten Säuren (Graham²⁵). Analyse von Maddrell, Darracq. Spec. Gew. 2,2639 und 2,2513 bei 14,5° (Clarke²⁶). Verhalten zu Schwefelkohlenstoffdampf (Müller²⁷).

Dimetaphosphat. Aus dimetaphosphorsaurem Kupfer und Schwefelkalium. Weisses Krystalle, in 1,2 Thln. kaltem oder heissem Wasser löslich. Bei 100° treten 2 Mol. Wasser aus (Fleitmann).

Phosphorsaures Kalium (Prinvault²⁸). Durch Erhitzen von phosphorsaurem Kali scheint ein solches Salz (etwa $2K_2O \cdot B_2O_3 \cdot P_2O_5$?) zu entstehen.

Kalium-Ammoniumdimetaphosphat (Fleitmann²⁰). Aus Chlorkalium und überschüssigem Ammoniumdimetaphosphat. Spiessige Krystalle.

Kobaltsalz $(PO_3)_2Co$. Durch Abdampfen von Kobaltoxydulsulfat mit Phosphorsäure und Erhitzen des Rückstandes auf 316°. Rosaroths Pulver, unlöslich in Wasser und verdünnten Säuren (Maddrell²¹). Krystallisirt zu erhalten wie das Aluminiumsalz (Hautefeuille und Margottet²).

Dimetaphosphat (P_2O_5) $_2$ Co $_2$. Durch Glühen des phosphorsauren Roseo-Kobaltoxyds. Lavendel- bis smalteblaues Pulver (Braun).

Hexametaphosphat. Aus dem Natriumsalz und Kobaltchlorür (nicht Sulfat). Rother Niederschlag, beim Schütteln Oeltropfen bildend (Rose⁵⁵).

Luteo-Kobaltoxydimetaphosphat (Braun). Aus Luteokobaltchlorid und Natriummetaphosphat. Braungelbe Krystalle.

Kobaltoxydul-Natriummonometaphosphat (Maddrell⁶⁴). Aus magnesia- und natronhaltiger Phosphorsäure und schwefelsaurem Kobaltoxydul durch Eindampfen und Erhitzen auf 316°. Rosafarbenes Salz, unlöslich in Wasser.

Kupfersalz (P_2O_5) $_2$ Cu $_2$. Dimetaphosphat. Durch Eindampfen der Lösung von Kupferoxyd oder Kupferniträt in Phosphorsäure und Erhitzen des Rückstandes auf 316° (Maddrell⁶⁴). Genauere Beschreibung gab Fleitmann⁸⁵. Bläulichweiss; unlöslich selbst in den meisten concentrirten Säuren und Alkalilaugen. Nur in concentrirter Schwefelsäure und in Ammoniak in der Hitze löslich.

Wasserhaltiges Salz (P_2O_5) $_2$ Cu $_2$ + 8H $_2$ O entsteht beim Eindunsten der vermischten Lösungen von Kupfervitriol und dimetaphosphorsaurem Natrium (Fleitmann). Hellblaues Krystallpulver.

Hexametaphosphat. Das entsprechende Natriumsalz fällt Kupferchlorid (Sulfat nicht) und erzeugt einen bläulichweissen Niederschlag (Rose⁸⁶).

Kupferoxyd-Ammoniumdimetaphosphat (Fleitmann). Aus Kupferchlorid, Ammoniumdimetaphosphat und Weingeist. Blaue verworrene Krystallnadeln. Sehr schwer löslich in Wasser.

Kupferoxyd-Natriumtetrametaphosphat (Fleitmann). Aus Kupferdimetaphosphat, Natriumdimetaphosphat und Metaphosphorsäure, Abdampfen und Erhitzen des Rückstandes auf 300°. Bläulichweisses Pulver.

Magnesiumsalze. Monometaphosphat (PO_3) $_2$ Mg. Durch Erhitzen von *Magnesia alba* mit Phosphorsäure auf 316° (Maddrell⁸⁷). Weisses Pulver.

Dimetaphosphat 2(P_2O_5)Mg + 9H $_2$ O (Fleitmann⁸⁸) und Trimetaphosphat (P_3O_9) $_2$ Mg $_3$ + 12H $_2$ O oder 15H $_2$ O (Lindbom³⁹) bilden sich bei Zusatz von Chlormagnesium zu den correspondirenden Ammoniumsalzen. Schwer lösliche Niederschläge. Ammoniakalische Lösung von Metaphosphorsäure giebt mit überschüssigem Magnesiumsulfat einen fadenziehenden, beim Trocknen glasartig werdenden Niederschlag von der Zusammensetzung 2(P_2O_5 ·2MgO·NH $_3$ + 9H $_2$ O (Wach⁴⁰).

Tetraphosphat P_4O_{13} Mg $_3$ (Fleitmann und Henneberg⁴¹). Aus tetraphosphorsaurem Natrium und Magnesiumsulfat durch Zusammenschmelzen oder Vermischen der Lösungen. Unschmelzbares weisses Krystallpulver. Wird durch starkes Erhitzen in Säuren unlöslich.

Hexametaphosphat. Klebriger Niederschlag (Graham⁴⁰). Magnesiumsulfat wird durch hexametaphosphorsaures Natrium nicht gefällt, auch nicht bei Ammoniakzusatz. Wässrige Säure fällt salmiakhaltige concentrirte Magnesiumsulfatlösung (Rose⁴²).

Magnesium-Ammoniaksalz 2(P_2O_5 ·2MgO·NH $_3$ + 9H $_2$ O). Fadenziehende Masse, nach dem Trocknen durchsichtig und spröde wie Glas werdend (Wach⁴³).

Magnesium-Ammoniumdimetaphosphat (P_2O_5) $_2$ Mg(NH $_4$) $_2$. Krystallisirt mit 6 Mol. Wasser oder weniger (Fleitmann⁴⁴). Schöne Krystalle, welche an der Luft verwittern.

Magnesium-Natriummetaphosphat (P_2O_5) $_4$ MgNa $_2$. Bei der Darstellung der Phosphorsäure als Zwischenproduct erhalten [Gregory⁴⁵, Maddrell].

Magnesium-Natriumtrimetaphosphat P_3O_{12} MgNa $_4$ + 5H $_2$ O. Aus Chlormagnesium und Natriumtrimetaphosphat. Bildet weisse Krystallrinden (Lindbom, Fleitmann und Henneberg⁵³).

Mangansalze. Dimetaphosphat (P_2O_5) $_2$ Mn $_2$. Wasserfrei durch Erhitzen eines Mangansalzes mit überschüssiger Phosphorsäure auf 316° [Maddrell⁴⁶, Fleitmann⁴⁷] oder durch Glühen des wasserhaltigen. Weisses oder röthlichweisses Pulver. Unlöslich in Wasser und verdünnten Säuren.

Wasserhaltiges Salz mit 8 Mol. H $_2$ O. Aus dimetaphosphorsaurem Ammonium und überschüssigem Manganchlorür. Röthlichweisse rundliche Kryställchen [Fleitmann⁵², 53].

Trimetaphosphat (P_3O_9) $_3$ Mn $_3$ + 11H $_2$ O. Aus Manganchlorür und trimetaphosphorsaurem Natrium (Lindbom⁴⁸). Mangansulfat wird nicht zerlegt (Rose⁴⁸). Farblose, trikline Prismen.

Hexametaphosphat. Bei analoger Darstellung entsteht ein weisser, öligler Niederschlag (Rose, Otto⁵⁰). Mit Bleihyperoxyd grau violett, Salzsäure färbt hierauf rothviolett (Braun⁵¹).

Manganoxydul-Ammoniumdimetaphosphat $(P_2O_6)_2Mn(NH_4)_2$ mit sechs oder weniger Wassermolekülen (Fleitmann).

Manganoxydul-Natriumtrimetaphosphat (Fleitmann, Rose) kristallisiert wie das Barium-Natriumtrimetaphosphat.

Natriumsalze. Monometaphosphat P_2O_5Na . Aus Natron mit wenig überschüssiger Phosphorsäure beim starken Erhitzen (Fleitmann⁶⁴). Halbgasättigtes Pyro- oder $\frac{1}{3}$ -gasättigtes Orthophosphat liefert beim Erhitzen auf 315° Monometaphosphat als Auflösungsrückstand. Bei stärkerem Erhitzen hinterbleibt nur jenes Salz (Graham⁶⁵). Bildet sich auch beim Rothglühen eines Gemenges aus normalem Pyrophosphat und Salmiak (Jamieson⁶⁶), oder von Natriumnitrat und syrpidicker Phosphorsäure (Maddrell⁶⁷). Weisses, in Wasser unlösliches Pulver. Säuren sind ohne Wirkung, Alkalien entziehen allmählig Phosphorsäure (Graham, Liebig). Beim Erhitzen mit Metaphosphorsäure wird kein Wasser ausgetrieben (Fleitmann und Henneberg⁶⁸); wird durch Glühen mit Schwefelkohlenstoff nicht verändert (Müller⁶⁹).

Dimetaphosphat $P_2O_5Na_2 + 2H_2O$. Aus dem Kupfersalz und Schwefelnatrium. Fällt auf Zusatz von Weingeist je nach der Concentration als Pulver oder in schönen Nadeln, welche bei 100° das Krystallwasser verlieren (Fleitmann⁶⁰).

Trimetaphosphat $P_3O_9Na_3 + 6H_2O$. Durch Erhitzen von orthophosphorsaurem Natrium-Ammonium, oder langsames Abkühlen von geschmolzenem Hexametaphosphat und Auslaugen mit Wasser. Triklone Prismen (Kopp) von kühlem salzigem Geschmack. Sie lösen sich in 4,5 Thln. Wasser mit neutraler Reaction, die aber beim Kochen in eine saure übergeht (Fleitmann und Henneberg⁶¹).

Tetrametaphosphat $P_4O_{12}Na_4$. Aus den correspondirenden Schwermetallsalzen und Schwefelnatrium. Durchsichtige, rissige Masse (Fleitmann⁶²).

Hexametaphosphat $P_6O_{18}Na_6$. Durch Glühen der übrigen Metaphosphate oder des $\frac{1}{3}$ -gasättigten orthophosphorsäuren Natriums, oder des orthophosphorsäuren Natrium-Ammoniums. Glasartige Masse. Löslich in Wasser mit kaum saurer Reaction (Rose); ebenso in Weingeist [Proust⁶³, Fleitmann, Burckhard, Graham]. Löst wie Boraxglas viele Metalloxyde in der Glühhitze und dient als Phosphorsalzperle deshalb zu Löthrohrproben.

Tetraphosphorsäures Natrium $P_4O_{13}Na_3$. Durch Schmelzen von Hexametaphosphat mit Pyrophosphat oder normalem Orthophosphat. Dünne Blättchen [Uelsmann⁶⁶⁷, Fleitmann und Henneberg⁶⁶⁸].

Dekaphosphorsäures Natrium $P_{10}O_{31}Na_{12}$. Durch Zusammenschmelzen von Pyro- und Hexametaphosphat. Glasige Masse.

Natrium-Ammoniumdimetaphosphat $P_2O_5NaNH_4 + H_2O$ (Fleitmann⁶⁶). Durch Eindunsten der gemischten Salzlösungen. Krystalle.

Natrium-Ammoniumhexametaphosphat? Fällt durch Weingeist aus der Lösung des Natriumhexametaphosphats und überschüssigen Salmiaks als Syrup. (Fleitmann).

Natrium-Kaliumdimetaphosphat $P_2O_5KNa + H_2O$ (Fleitmann). Durch Mischen der einfachen Salzlösungen. Krystallmehl, löslich in 24 Thln. Wasser.

Nickelsalz. Dimetaphosphat P_2O_5Ni . Aus Nickeloxydul und Phosphorsäure durch Erhitzen auf 316° . Grüngelbes Pulver (Maddrell⁶⁶). Krystallisiert zu erhalten wie das Aluminiumsalz (Hautefeuille und Margottet⁶⁹).

Hexametaphosphat. Aus dem Natriumsalz und Nickelchlorür, nicht -sulfat. Grünlichweisser Niederschlag (Rose⁶⁷).

Nickeloxydul-Natriummetaphosphat $3(P_2O_5)_2Ni \cdot P_2O_5Na$. Grünlichgelbes Pulver (Maddrell).

Quecksilbersalze. Tri- und hexametaphosphorsäures Natrium erzeugen mit salpetersaurem Quecksilberoxyd weisse Niederschläge [Fleitmann und Henneberg⁶⁹, Rose⁷⁰].

Silbersalze. Schmelzende Phosphorsäure greift Silbertiegel an (Bucholz).

Dimetaphosphat $(P_2O_5)_2Ag_4$. Aus Silbernitrat und Natriumdimetaphosphat. Krystallinischer Niederschlag (Fleitmann⁷¹).

Trimetaphosphat $(P_3O_9)_3Ag_6$. Analog darzustellen. Monokline Krystalle (Fleitmann und Henneberg⁷²).

Hexametaphosphat $(P_6O_{18})_2Ag_{12}$. Aus Silbernitrat und geglühter Phosphorsäure (Berzelius), oder Natriumhexametaphosphat (Graham), oder aus Silberoxyd und Phosphorsäure durch Zusammenschmelzen (Fleitmann). Weisses Pulver, schmilzt etwas über 100° zu einem Glas. Wird beim Kochen mit Wasser harzig (Rose⁷³). Die Lösung enthält dann ein saures Salz.

Tetraphosphorsaures Silber $4\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 6\text{Ag}_2\text{O}$. Durch Kochen des Hexametaphosphats mit Wasser, oder aus dem Natriumsalz und Silbernitrat (Berzelius⁴⁰⁰). Klebrige Masse.

Dekaphosphat $5\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 6\text{Ag}_2\text{O}$. Aus dem Natriumsalz und Silbernitrat [Fleitmann und Henneberg⁴⁰¹], Uelsmann⁴⁰²]. Sehr leicht löslich in überschüssigem Natriumphosphat.

Aluminium-Silberphosphat $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Ag}_2\text{O} \cdot 4\text{P}_2\text{O}_5$. Farblose, durchsichtige, orthorhombische Prismen.

Chrom-Silberphosphat $2\text{Ag}_2\text{O} \cdot 2\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{P}_2\text{O}_5$. Smaragdgrüne, klinorhombische, sphenartig gezeichnete Krystalle.

Eisen-Silberphosphat $2\text{Ag}_2\text{O} \cdot 2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{P}_2\text{O}_5$. Röthlich gefärbte, stark lichtbrechende, orthorhombische Krystalle bilden sich beim Zusammenschmelzen von Thonerde, Chromoxyd oder Eisenoxyd mit Metaphosphorsäure und Silberphosphat (Hautefeuille u. Margottet⁶⁸).

Strontiumsalze. Monometaphosphat $\text{P}_2\text{O}_5 \cdot \text{Sr}$. Analog dem Bariumsalz darzustellen (Maddrell⁷⁴). Unlöslich in Wasser und Säuren.

Trimetaphosphorsaures Natrium fällt Chlorstrontium nicht (Rose⁷⁵).

Hexametaphosphorsaures Natrium beeinträchtigt die Fällung der Strontiumsalze durch Sulfate oder Carbonate der Alkalien (Scheerer⁷⁶).

Thalliumsalz $\text{P}_2\text{O}_5 \cdot \text{Tl}$. Existirt in zwei Modificationen. Die eine wird durch Glühen des primären Orthophosphats, die andere auf gleiche Weise aus orthophosphorsaurem Ammonium-Thalliumoxydul erhalten. Ersteres Product ist schwer lösliches, letzteres ein sehr leicht lösliches Glas (Lamy⁷⁷).

Uranoxydsalz $(\text{PO}_3)_6 \cdot \text{U}_3$. Rectanguläre grüne Krystalle, analog dem Aluminiumsalz zu erhalten (Hautefeuille und Margottet⁶⁸).

Wismuthsalz. Aus Metaphosphorsäure, Wismuthnitratlösung und Ammoniak entsteht ein Niederschlag, unlöslich in überschüssigem Ammoniak (Persoz⁷⁸).

Tetrametaphosphat. Durch Schmelzen von Wismuthoxyd mit Phosphorsäure. Scheidet sich aus dem klaren Glase bald krystallinisch aus. Unlöslich in Wasser (Fleitmann).

Zinksalz. Metaphosphat bleibt beim Verbrennen von Schwefelzink-Schwefelphosphor zurück. Glasige Masse, löslich in Wasser (Berzelius⁷⁹).

Dimetaphosphat $\text{P}_2\text{O}_5 \cdot \text{Zn}$. Aus Zinkoxyd oder einem seiner Salze, dessen Säure flüchtig ist, durch Erhitzen mit Phosphorsäure auf 350° . Krystallpulver. Nur in kochender Schwefelsäure löslich (Fleitmann). Mit 4 Mol. Wasser entsteht es aus dimetaphosphorsurem Ammonium und Chlorzink. Kleine, farblose, durchsichtige Krystalle. Unlöslich in Wasser (Fleitmann).

Zink-Ammoniumsalz. Aus Zinksulfat, Salmiak und ammoniakalischer Natriummethaphosphatlösung. Weisser Niederschlag (Bette⁸⁰).

Zink-Natriumtrimetaphosphat $3\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{ZnO} \cdot \text{Na}_2\text{O}$ (Fleitmann und Henneberg⁸¹).

Auch mit Kieselsäure verbindet sich die Metaphosphorsäure nach Hautefeuille und Margottet⁶⁸ beim Schmelzen zu einer in Octaedern krystallisirenden Verbindung, welche unlöslich in Wasser ist, der Formel $\text{SiO}_2 \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ entsprechende Zusammensetzung zeigt und Glas ritzt. Hmn.

Phosphorsäure-Aether.

Die Orthophosphorsäure giebt als dreibasische Säure zur Bildung zahlreicher Ester und Estersäuren Veranlassung, während von der Pyro- und Metaphosphorsäure nur wenige Ester existiren.

a. Orthophosphorsäure-Aether.

Aethylphosphorsäure $\text{PO}_4\text{H}_3(\text{C}_2\text{H}_5)$. Bildet sich bei der Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf Weingeist oder von syrupdicker Phosphorsäure oder Phosphorpentoxyd auf Alkohol oder Aether [Pelouze, Schiff¹, Liebig², Vögeli³]. Wird dargestellt durch kurzes Erwärmen gleicher Theile Alkohol von 75 Proc. und syrupdicker Phosphorsäure auf 60° bis 80° . Man verdünnt dann mit Wasser und

Phosphorsäure-Aether: ¹) Pelouze, Ann. Chem. 6, S. 129; Schiff, Ebend. 101, S. 299. — ²) Liebig, Ebend. 6, S. 149. — ³) Vögeli, JB. 1847—1848, S. 694. — ⁴) Church,

neutralisirt mit Bariumcarbonat, wobei Bariumäthylphosphat in Lösung geht. Syrupdicke Flüssigkeit, welche sich beim Erhitzen zersetzt.

Bariumsalz $\text{PO}_4\text{C}_2\text{H}_5\text{Ba} + 6\text{H}_2\text{O}$. Kurze rhombische Säulen. Bei 100° krystallisirt enthält es nur 1 Mol. H_2O , bei 50° bis 60° 4 Mol. H_2O (Church⁴). — Bleisalz $\text{PO}_4\text{C}_2\text{H}_5\text{Pb}$. Schwer löslich in Wasser. — Calciumsalz $\text{PO}_4\text{C}_2\text{H}_5\text{Ca} + 2\text{H}_2\text{O}$. Blättchen. — Eisenoxysalz $(\text{PO}_4\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Fe}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$. Strohgelb. — Quecksilberoxydulsalz $\text{PO}_4\text{C}_2\text{H}_5\text{Hg}_2 + \text{H}_2\text{O}$. Perlglänzende Blättchen. — Silbersalz $\text{PO}_4\text{C}_2\text{H}_5\text{Ag}_2 + \text{H}_2\text{O}$. Perlmutterglänzende Blättchen.

Auch Eisenoxyd-Aluminiumdoppelsalze, Uranylsalz, eine Verbindung der Aethylphosphorsäure mit arseniger Säure und äthylphosphorsaures Tetraäthylamin beschrieb Church⁴).

Aethylphosphorsäurechlorid $\text{PO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$. Entsteht aus Alkohol und Phosphorylchlorid, aus 1 Mol. Phosphortrichlorid, 2 Mol. Alkohol und Chlorgas (Wichelhaus⁶), sowie aus Phosphorsäureäther und Phosphoroxychlorid bei 110° (Chambon⁶). Oel. Siedet im Wasserstoffstrome bei 167° ; zerfällt leicht in Chloräthyl, Phosphoroxychlorid und Phosphorpentoxyd (Church). Mit Wasser zerfällt es in Aethylphosphorsäure und Salzsäure.

Diäthylphosphorsäure $\text{PO}(\text{OH})(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$. Aus Phosphorpentoxyd und absolutem Alkohol. Einbasische Säure. Zersetzt sich beim Abdampfen.

Bleisalz $[\text{PO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{O}]_2\text{Pb}$. In Wasser leicht löslich. Nadeln. — Calciumsalz $[\text{PO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{O}]_2\text{Ca}$. Nadeln (Vögeli⁷).

Diäthylphosphorsäurechlorid $\text{PO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$. Bildet sich aus Phosphoroxychlorid (1 Mol.) und Alkohol (2 Mol.) und aus Phosphorigsäureäthyläther und Chlor. Nicht unzersetzt flüchtig (Wichelhaus⁸).

Diäthylphosphorsäurebromid $\text{PO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{Br}$. Aus Phosphorigsäureäthyläther und Brom (Wichelhaus).

Phosphorsäure-Aethyläther $\text{PO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$. Entsteht aus Silberphosphat und Jodäthyl (Clermont¹⁰), aus Natriumäthylat und Phosphoroxychlorid (Limpricht¹¹), aus Phosphorpentoxyd oder Phosphoroxychlorid (Schiff¹) und absolutem Alkohol (Carius¹²) und beim Erhitzen von diäthylphosphorsaurem Blei (Vögeli¹³).

Siedepunkt 215° (203° im Wasserstoffstrome, Wichelhaus). Spec. Gew. bei 12° : 1,072. Mit Wasser liefert der Ester Diäthylphosphorsäure. Aus Natriumäthylat und Phosphortrichlorid (mit Aether verdünnt) erhielt Geuther⁹) einen Aether $\text{P}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4\text{O}$. $\text{PH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$.

Methylphosphorsäure $\text{PO}(\text{OCH}_3)(\text{OH})_2$. Bildet sich beim Eintropfen von Methylalkohol in Phosphoroxychlorid neben Dimethylphosphorsäure.

Bariumsalz $\text{PO}(\text{OCH}_3)_2\text{Ba} + 2\text{H}_2\text{O}$. Blätter. In kochendem Wasser weniger löslich als in schwach erwärmtem. — Calciumsalz $\text{PO}(\text{OCH}_3)_2\text{Ca} + 2\text{H}_2\text{O}$. Blätter, die an der Luft verwittern (Schiff¹⁴).

Dimethylphosphorsäure $\text{PO}(\text{OCH}_3)_2\text{OH}$. Neben der vorigen Säure beim Eintropfen von Phosphoroxychlorid in Methylalkohol. Syrup. Die Salze sind leichter löslich als die der Methylphosphorsäure.

Lond. R. Soc. Proc. 13, p. 520; JB. 1865, S. 472. — ⁵) Wichelhaus, Ann. Chem. Suppl. 6, S. 265. — ⁶) Chambon, Jen. Zeitschr. f. Med. u. Naturw. [2] 3, S. 97; JB. 1876, S. 205. — ⁷) Vögeli, Ann. Chem. 69, S. 183. — ⁸) Wichelhaus, Ebend. Suppl. 6, S. 264, 269. — ⁹) Geuther, Ebend. 224, S. 274. — ¹⁰) Clermont, Ebend. 91, S. 376. — ¹¹) Limpricht, Ebend. 134, S. 347. — ¹²) Carius, Ebend. 137, S. 121. — ¹³) Vögeli, Ebend. 69, S. 190. — ¹⁴) Schiff, Ebend. 102, S. 334, 337. — ¹⁵) Guthrie, Ebend. 99, S. 57. — ¹⁶) Kraut, Ebend. 118, S. 102. — ¹⁷) J. pr. Chem. [2] 28, S. 219. — ¹⁸) Glutz, Ann. Chem. 143, S. 181; s. auch Scrugham, Lond. R. Soc. Proc. 7, p. 18; JB. 1854, S. 604; Maikopar, Zeitschr. Chem. 1869, S. 298. — ¹⁹) Schiapparalli, Gazz. chim. ital. 11, p. 65; Ber. 1881, S. 1203. — ²⁰) Weber u. Heim, Ber. 1882, S. 639; Heim, Ebend. 1883, S. 1763. — ²¹) Geuther, Ann. Chem. 221, S. 55. — ²²) JB. 1854, S. 605. — ²³) Ber. 1883, S. 512. — ²⁴) Ebend. S. 1771. — ²⁵) Ber. 1875, S. 1519. — ²⁶) Rapp, Ann. Chem. 224, S. 156. — ²⁷) Zeitschr. Chem. 1866, S. 651. — ²⁸) Rapp, Ann. Chem. 224, S. 156. — ²⁹) Zeitschr. Chem. 1870, S. 225. — ³⁰) Gazz. chim. ital. 1873, S. 121, 251; JB. 1873, S. 440. — ³¹) Rapp, Ann. Chem. 224, S. 156. — ³²) Wolkow, Zeitschr. Chem. 1870, S. 321. — ³³) Wallach u. Heymer, Berl. Acad. Ber. 1875, S. 1235. — ³⁴) Rapp, Ann. Chem. 224, S. 156. — ³⁵) Rapp, Ebend. — ³⁶) Heim, Ber. 1883, S. 1763. — ³⁷) Ber. 1869, S. 90; Ann. Chem. 152, S. 279. — ³⁸) Weber u. Heim, Ber. 1882, S. 639. — ³⁹) Zeitschr. Chem. 1869, S. 43. — ⁴⁰) Clermont, Ann. Chem. 91, S. 375. — ⁴¹) Ann. Chem. 119, S. 289.

Bariumsalz $[\text{PO}(\text{OCH}_3)_2\text{O}]_2\text{Ba}$. Blättchen; fast unlöslich in Alkohol. — Bleisalz $[\text{PO}(\text{OCH}_3)_2\text{O}]_2\text{Pb}$. Wird aus der concentrirten Lösung durch Aether in Form von Flocken gefällt. — Calciumsalz $[\text{PO}(\text{OCH}_3)_2\text{O}]_2\text{Ca}$. Drusen, in Wasser sehr leicht löslich.

Isoamylphosphorsäure $\text{PO}(\text{OC}_5\text{H}_{11})(\text{OH})_2$. Aus Fuselöl und syrupdicker Phosphorsäure. Man reinigt durch Ueberführen in das Kaliumsalz und Anziehen desselben mit Alkohol. Die freie Säure wird aus dem Kupfersalz durch Schwefelwasserstoff gewonnen. Syrup, aus welchem sich beim weiteren Erhitzen im Wasserbad Kryställchen abscheiden. Die Säure kann auch aus der alkoholischen Lösung gefällt werden. Krystallisirbar. — Das Bariumsalz $\text{PO}(\text{OC}_5\text{H}_{11})\text{O}_2\text{Ba}$ bildet seidenglänzende, weisse Schuppen. — Das Bleisalz $\text{PO}_4\text{C}_5\text{H}_{11}\cdot\text{Pb}$ ist ein weisser; das Kupfersalz $\text{PO}_4\text{C}_5\text{H}_{11}\cdot\text{Cu}$ ein weisslicher, beim Trocknen blau werdender; das Silbersalz $\text{PO}_4\text{C}_5\text{H}_{11}\cdot\text{Ag}_2$ ein weisser, voluminöser Niederschlag. — Das Kaliumsalz ist äusserst löslich. Zäh, honigfarbene Masse (Guthrie¹⁶).

Diisoamylphosphorsäure $\text{PO}(\text{OC}_5\text{H}_{11})_2(\text{OH})$. Aus Fuselöl und Bromphosphor. — Das Bariumsalz $[\text{PO}_4(\text{C}_5\text{H}_{11})_2]_2\text{Ba}$ ist leichter löslich in kaltem als heissem Wasser. — Das Calciumsalz $[\text{PO}_4(\text{C}_5\text{H}_{11})_2]_2\text{Ca}$ bildet schneeweisse seidenglänzende Nadeln, beim Trocknen zu einer papierartigen Masse zusammenschrumpfend. Leichter löslich in kaltem als heissem Wasser. — Das Magnesiumsalz scheidet sich in asbestartigen Nadeln aus. — Das normale Silbersalz $\text{PO}_4(\text{C}_5\text{H}_{11})_2\text{Ag}$ bildet Nadeln; das saure Silbersalz $\text{PO}_4(\text{C}_5\text{H}_{11})_2\text{Ag} + \text{PO}_4(\text{C}_5\text{H}_{11})\text{H}$ durch Schütteln der freien Säure mit Silberoxyd zu erhaltende mikroskopische Nadeln (Fehling, Kraut¹⁶).

α -Distearylglycerinphosphorsäure, Diäthylglycerinphosphorsäuren und Phosphorsäureglycerinäther beschrieb Hundeshagen¹⁷) bei seinen Versuchen der Synthese des Lecithins.

Phosphorsäure-Phenyläther $\text{PO}_4(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ erhielt Glutz¹⁸) durch Destillation von Phenol mit Phosphorpentachlorid, Behandeln des Rückstandes mit Natronlauge und Ausschütteln mit Aether. Durchsichtige Nadeln, die nach Weber bei 45° schmelzen, und sehr leicht löslich sind in Alkohol, Aether und heisser concentrirter Schwefelsäure. Kali erzeugt diphenylphosphorsaures Kalium $\text{PO}_4(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{K}$. Phosphorsäure-Phenyläther bildet sich auch nach Schiapparelli¹⁹) aus Phenol, Phosphoroxchlorid und Zink oder Zinkchlorid. Nach Weber und Heim²⁰) ohne Zink oder Chlorzink. Ausbeute bis 95 Proc. je nach der Dauer des Erhitzens.

Phosphorsäure-Phenyläther bildet sich nach Geuther²¹) auch aus Phenol und Phosphortrisulfid. Kressol scheint den Tolyläther zu liefern.

Nach Scrugham²²), Merz²³) u. Heim²⁴) setzt sich Phosphorsäure-Phenyläther mit Cyankalium beim Destilliren um und erzeugt Benzonitril.

Kressylphosphat giebt analog Tolunitril; Naphthylphosphat Naphtonitril.

Phosphorsäure-Bromphenyläther $\text{PO}(\text{OC}_6\text{H}_4\text{Br})_3$. Entsteht aus der vorigen Verbindung beim Erhitzen mit Brom, und bildet perlmutterglänzende Schuppen.

Monophenylphosphorsäurechlorid $\text{PO}(\text{OC}_6\text{H}_5)\text{Cl}_2$ erhielt Jacobsen²⁵) durch Erwärmen von Phenol mit der theoretischen Menge Phosphoroxchlorid. Das Chlorid siedet bei 241° bis 243° und geht an feuchter Luft in Monophenylphosphorsäure über. Letztere bildet bei 97° bis 98° schmelzende, zerfliessliche, derbe Nadeln. Beim Eindampfen ihrer Lösung zerfällt sie in Phenol und Phosphorsäure.

Bei einem Ueberschuss an Phenol erzeugt dieses mit Phosphoroxchlorid neben Phosphorsäure-Phenyläther Diphenylphosphorsäurechlorid $\text{PO}(\text{OC}_6\text{H}_5)_2\text{Cl}$, eine unter 272 mm Druck bei 314° bis 316° (nach Rapp bei 275°) siedende Flüssigkeit, welche mit Wasser Diphenylphosphorsäure liefert. Letztere bildet ein in Wasser und Alkohol schwer lösliches Oel, welches nach Rapp²⁶) bei Berührung mit etwas des Natriumsalzes erstarrt und hierauf den Schmelzpunkt 56° zeigt. — Ihr Natriumsalz krystallisirt in Nadeln.

Mono- und Diphenylphosphorsäure $\text{PO}_4(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{H}_2$ und $\text{PO}_4(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{H}$. Bilden sich nach Rembold²⁷) beim Eintragen von Phenol in wasserfreie Phosphorsäure. Man trennt die Säuren durch Zusatz von Kupferhydroxyd in die wässrige Lösung und Auskrystallisiren des Monophenylphosphats. — Das Kupfersalz bildet grünlichblaue Blättchen. Durch Schwefelwasserstoff zerlegt, liefert es die Monophenylphosphorsäure als sauren, zu Krystallen erstarrenden Syrup. — Das Natriumsalz ist zerfliesslich. — Das Kaliumsalz bildet leicht lösliche Schuppen. — Das Barium- und Calciumsalz bilden verwachsene feine Nadeln.

Diphenylphosphorsaures Barium krystallisiert in Aggregaten nadel-förmiger Krystalle, das Silbersalz in körnigen Drusen.

Diphenylphosphorsaures Anilin $\text{PO}(\text{OC}_6\text{H}_5)_2\text{OH}\cdot\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_5$. Bildet sich nach Wallach und Heymer³³⁾ aus Anilin, Phenol und Phosphoroxychlorid. Schmelzpunkt ca. 160° .

Nitromonophenylphosphorsäure $\text{PO}(\text{OC}_6\text{H}_4\text{NO}_2)(\text{OH})_2$. Bildet sich nach Rapp²⁸⁾ beim Eintragen von Monophenylphosphorsäure in abgekühlte Salpetersäure. Schwach gelb gefärbte Blättchen vom Schmelzpunkt 112° . Kalihydrat spaltet in p-Nitrophenol und Phosphorsäure.

Dinitrodiphenylphosphorsäure $\text{PO}(\text{OC}_6\text{H}_4\text{NO}_2)_2\text{OH}$. Entsteht beim Nitrieren von Diphenylphosphorsäure und bildet büschelförmig vereinigte Nadeln vom Schmelzpunkt $133,5^\circ$. Löslich in Alkohol, Aether und Benzol.

Phosphorsäure-Tri-p-nitrophenyläther $\text{PO}(\text{OC}_6\text{H}_4\text{NO}_2)_3$. Wird erhalten bei der Nitrierung des Phosphorsäure-Phenyläthers. Schiefe Säulen oder Warzen vom Schmelzpunkt 155° ; unlöslich in kaltem Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol; ziemlich löslich in heissem Eisessig. Kalihydrat zerlegt in p-Nitrophenol und Phosphorsäure. Mit Alkohol am Rückflusskühler erhitzt, geht der Aether in Di-p-nitrodiphenylphosphorsäure-Aethyläther $\text{PO}(\text{OC}_6\text{H}_4\text{NO}_2)_2\cdot\text{OC}_2\text{H}_5$ über. Weisse, bei 135° schmelzende Nadeln; unlöslich in Aether, Benzol, Chloroform; löslich in Alkohol und Eisessig.

Der Phosphorsäure-Tri-p-nitrophenyläther entsteht auch bei der Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf wasserfreies p-Nitrophenolkalium.

Engelhard und Latschinoff²⁹⁾ fanden wie es scheint dieselbe Verbindung neben Nitrochlorbenzol bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Paranitrophenol. Sie bildet kleine Schuppen, die bei 148° schmelzen sollen. o-Nitrophenol erzeugt die analoge Verbindung; dieselbe bildet bei 126° schmelzende Nadeln. Beide Aether sind in kaltem Alkohol, Aether und Wasser unlöslich.

Phosphorsäurebenzylphenyläther $\text{PO}(\text{OC}_6\text{H}_4\cdot\text{C}_6\text{H}_7)$. Entsteht nach Paterno u. Fileti³⁰⁾ beim Erwärmen von Benzylphenol mit Phosphorpentachlorid. Weisse, bei 93° bis 94° schmelzende Krystalle. Wenig löslich in Aether, leichter in Alkohol und Chloroform.

Mono-p-Kressylphosphorsäurechlorid $\text{PO}(\text{OC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)\text{Cl}_2$ erhielt Rapp³¹⁾ analog der Phenylverbindung aus Parakressol und Phosphoroxychlorid als eine unter 735 mm Druck bei 225° siedende farblose Flüssigkeit, die einen nicht unangenehmen Geruch besitzt und bei -79° noch nicht erstarrt.

Durch gelindes Erwärmen mit Wasser geht sie in Mono-p-Kressylphosphorsäure $\text{PO}(\text{OC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)(\text{OH})_2$ über, welche aus Chloroform in fettig anzu-fühlenden Blättchen vom Schmelzpunkt 116° krystallisiert, und in Alkohol, Aether und Wasser leicht löslich, in Benzol und Chloroform schwer löslich ist.

Phosphorsäure-Kressyläther $\text{PO}_4(\text{C}_7\text{H}_7)_3$ entsteht nach Wolkow³²⁾ aus Parakressol und Phosphorpentachlorid. Farblose Tafeln vom Schmelzpunkt 67° bis 69° , nach Weber und Heim²⁰⁾ 78° , nach Rapp³⁴⁾ 76° . Nach Letzterem bildet sich der Aether mit sehr guter Ausbeute (bis 97 Proc.) aus Kressol und Phosphoroxychlorid. Zweckmässig erhitzt man 320 g p-Kressol mit 150 g Phosphoroxychlorid am Rückflusskühler, destilliert den braunen Rückstand im Vacuum, oder wäscht ihn mit verdünnter Natronlauge und krystallisiert öfter aus Alkohol.

Phosphorsäure-o-Kressyläther entsteht nach Rapp³⁵⁾ aus o-Kressol und Phosphoroxychlorid, wobei während der Reaction auf dem Wasserbade Kohlensäure eingeleitet wird, um zu starke Erhitzung zu vermeiden. Das Product wird im Vacuum destilliert und liefert ein gelbliches schweres Oel, das in Alkohol, Aether und Benzol löslich ist.

Phosphorsäure-Orthokressyläther wurde von Heim³⁶⁾ analog der Paraverbindung aus o-Kressol und Phosphoroxychlorid hergestellt mit 98,5 Proc. Ausbeute. Schwach gelblich gefärbtes Oel.

Phosphorsäure-Naphtyläther $\text{PO}(\text{OC}_{10}\text{H}_7)_3$ erhielten Schaeffer³⁷⁾ aus Naphtolen und Phosphorchlorid, Weber und Heim³⁸⁾ aus β -Naphtol und Phosphoroxychlorid. Die α -Verbindung bildet bei 145° schmelzende, die β -Verbindung bei 108° schmelzende, farblose Nadeln. Heim fand den Schmelzpunkt der β -Verbindung bei 110° bis 111° . Er erhielt 58 bis 62 Proc. Ausbeute bei der α -, und 60 bis 65 Proc. bei der β -Verbindung.

Phosphorsäure-Thymyläther $\text{PO}(\text{OC}_{10}\text{H}_{13})_3$. Entsteht nach Engelhard und Latschinoff³⁹⁾ beim Erhitzen von Thymol mit Phosphoroxychlorid oder Phosphorpentachlorid. Durchscheinende Prismen oder platte Nadeln. Schmelzpunkt 59° . Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Aether und Alkohol.

b. und c. Pyro- und Metaphosphorsäure-Aether.

Pyrophosphorsäure-Aethyläther $P_2O_7(C_2H_5)_4$. Aus Silberpyrophosphat und Jodäthyl. Flüssigkeit; nicht ohne Zersetzung destillirbar; leicht löslich in Wasser. Spec. Gew. bei 17° 1,172 ⁴⁰).

Metaphosphorsäure-äthyläther $PO_3C_2H_5$. Aus Bleimetaphosphat und Jodäthyl. Siedepunkt unter 100° . Wasser führt ihn in Aethylphosphorsäure über (Carius ⁴¹). Hmn.

Phosphorstickstoffverbindungen, Phosphorsäure-Amide.

Phosphor bildet mit Stickstoff verschiedene Verbindungen, wie die Amide der Phosphorsäuren, oder durch Abspaltung von Wasser oder Ammoniak davon sich ableitende Körper.

Phospham PN_2H ? Phosphortrichlorid nimmt nach Rose ²) 5 Mol., nach Perry 4 Mol. Ammoniak auf, das entstehende Product, auch Phosphorchlorür-Ammoniak genannt, ist indess kein einheitlicher Körper. Phosphorpentachlorid liefert mit Ammoniak eine weisse feste Masse, welche nach Rose auf 1 Mol. PCl_5 5 Mol. NH_3 enthalten soll, aber ebenfalls ein Gemenge ist. Aether zieht aus ihm Chlorphosphorstickstoff $P_3N_3Cl_6$ aus. Beim Erhitzen entweicht Salzsäure und Salmiak, und es hinterbleibt ein fester Körper, welcher nach Gerhardt die Formel PN_2H besitzt und von diesem Chemiker Phospham genannt wurde. Rose, Liebig und Wöhler ³) erhielten dieselbe Verbindung aus den Chloriden des Phosphors und Salmiaks, gaben ihr aber die Zusammensetzung PN_2 und nannten sie Phosphorstickstoff. Pauli ⁴) stellte das Phospham durch Erhitzen von Phosphorpentasulfid und Salmiak, oder von rothem Phosphor mit Salmiak und Schwefel oder Phosphorcalcium, Salmiak und Schwefel dar. Seine Analyse ergab jedoch noch weniger Stickstoff, als der Formel PN_2H entspricht. Weisses Pulver, unlöslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. Beim Erhitzen an der Luft oxydirt es sich; bei Luftabschluss schmilzt es weder noch verdampft es. Mit Wasser erhitzt liefert es nach Gerhardt ⁵) Metaphosphorsäure und Ammoniak; mit Kalium- oder Bariumhydroxyd geschmolzen, entsteht unter Feuererscheinung Phosphat und Ammoniak.

Salzmann ⁶) erhielt aus Phosphorpentachlorid und Ammoniak eine dem Phospham sehr ähnliche Verbindung, welche nahezu die Zusammensetzung $H_4P_3N_3$ besass.

Chlorphosphorstickstoff $P_3N_3Cl_6$. Diese bereits oben erwähnte Verbindung gewinnt man durch Extraction des Productes aus Phosphorchlorid und Ammoniak mittelst Aether, oder durch Destillation mit Wasserdampf. Auch aus Phosphorpentachlorid und Salmiak kann durch Sublimation der Körper erhalten werden. Rhombische glänzende Prismen (P. Groth ⁹). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Aether, Alkohol und Chloroform. Schmelzpunkt nach Gladstone ⁶) 110° , nach Wichelhaus ⁷) 114° . Siedepunkt nach Wichelhaus 250° bis 260° . Spec. Gew. 1,98. An der Luft erhitzt, erzeugt die Verbindung einen dichten weissen Rauch von eigenthümlichem Geruch. Sublimirbar in einer Wasserstoffatmosphäre. Dampfdichte nach Liebig und Wöhler 12,05, nach Gladstone und Holmes ⁸)

Phosphorstickstoffverb.: ¹) Davy, Gilb. Ann. 39, S. 6. — ²) Rose, Ann. Phys. 24, S. 308; 28, S. 529. — ³) Wöhler u. Liebig, Ann. ch. phys. [3] 18, p. 188; 20, p. 255; Ann. Chem. 11, S. 139. — ⁴) Pauli, Ann. Chem. 101, S. 41; Schiff, Ebend. 101, S. 299; 103, S. 168; Zeitschr. Chem. [2] 5, S. 609. — ⁵) Salzmann, Ber. 1874, S. 494. — ⁶) Gladstone, Chem. Soc. J. 2, p. 121; 3, p. 135, 353; Ann. Chem. 76, S. 74; 77, S. 314. — ⁷) Wichelhaus, Ber. 1870, S. 163. — ⁸) Gladstone u. Holmes, Chem. Soc. J. [2] 2, p. 225; 4, p. 1, 290; 6, p. 64, 261; 7, p. 15; J. pr. Chem. 106, S. 442; Gerhardt, Ann. ch. phys. [3] 18, p. 188; 20, p. 255. — ⁹) Groth-Ber. 1870, S. 166. — ¹⁰) Briegleb u. Geuther, Ann. Chem. 123, S. 236. — ¹¹) Schiff, Ann. Pharm. 101, S. 300; Zeitschr. Chem. 1869, S. 609. — ¹²) Gladstone u. Holmes, Chem. Soc. J. [2] 2, p. 225; 4, p. 1, 290; 7, p. 15. Gmel-Kraut's Handb. 1, S. 529 ff. — ¹³) Schiff, Ann. Chem. 101, S. 299; 103, S. 168. — ¹⁴) Schiff, Ebend. 104, S. 327. — ¹⁵) Schiff, Ebend. 101, S. 302. — ¹⁶) Michaelis u. v. Soden, Ebend. 229, S. 334. — ¹⁷) Schiff, Ebend. 103, S. 168. — ¹⁸) Wallach u. Heymer, Berl. Acad. Ber. 1875, S. 1235. — ¹⁹) Schiff, Ann. Chem. 101, S. 303. — ²⁰) Zeitschr. Chem. 1865, S. 648; JB. 1865, S. 411.

12,21, nach Wichelhaus 12,65. Die Formel erfordert 11,9694. Wasser, alkoholische Alkalilaugen, auch Weingeist und Aether zersetzen die Verbindung allmählig.

Amide der Phosphorsäure.

Phosphaminsäure $\text{PONH}_2(\text{OH})_2$. Bildet sich nach Schiff¹³⁾ beim Zusammentreffen von Phosphorpentoxyd mit Ammoniak. Hierbei entsteht unter heftiger Wärmeentwicklung das Ammoniumsalz jener Säure als weisse geschmolzene Masse. Die aus dem Calciumsalz mittelst Schwefelsäure abgeschiedene Phosphaminsäure stellt eine halbsteife unkrystallinische Masse dar, die sich in Wasser und Alkohol leicht löst. Durch Erhitzen zerfällt sie in Ammoniak und Phosphorsäure, wiederholtes Eindampfen mit Salpetersäure und Kaliumchlorat führt sie in Phosphorsäure über.

Die Salze der Phosphaminsäure liefern beim Erhitzen für sich oder beim Schmelzen mit Kali Ammoniak und phosphorsaures Salz. Die Alkalisalze sind in Wasser löslich, die Salze der übrigen Metalle aber bilden Niederschläge und werden durch Fällen der Lösung des phosphaminsauren Ammoniums mit den betreffenden Metallsalzen dargestellt.

Das Bariumsalz ist ein weisser, in Wasser und in Ammoniak unlöslicher Niederschlag. — Bleisalz. Weisser, voluminöser, in Ammoniak unlöslicher Niederschlag. — Cadmiumsalz¹⁴⁾. Weisser, mikrokrySTALLINISCHER Niederschlag. — Calciumsalz. Weisser, in Ammoniak unlöslicher Niederschlag. — Chromsalz. Schmutziggroener Niederschlag. — Eisenoxydsalz. Weisser, flockig krySTALLINISCHER Niederschlag, welcher sich in Ammoniak mit tief purpurrother Farbe löst. — Kobaltsalz. Rosarother, mit Kali blau werdender Niederschlag. — Kupfersalz. Hellblauer Niederschlag, in Ammoniak löslich. — Magnesiumsalz. Weisser, in Ammoniak unlöslicher Niederschlag. — Mangansalz. Ebenso. — Nickelsalz. Grünlichweisser Niederschlag, welcher sich in Ammoniak mit lasurblauer Farbe löst. — Quecksilbersalz. Weisser, voluminöser Niederschlag, löslich in Ammoniak. — Silbersalz. Ebenso. — Strontiumsalz. Weisser, in Ammoniak unlöslicher Niederschlag. — Zinksalz. Weisser, voluminöser, in Ammoniak löslicher Niederschlag.

Orthophosphorsäuretriamid, **Phosphoryltriamid** $\text{PO}(\text{NH}_2)_3$. Wurde von Schiff¹¹⁾ aus Phosphoroxychlorid und Ammoniak erhalten. Weisse amorphe Masse. Kalilauge greift sie nicht an.

Phosphorylimidoamid $\text{PO} \begin{smallmatrix} \text{NH} \\ \text{NH}_2 \end{smallmatrix}$. Aus Ammoniak und Phosphorpentachlorid. Weisses Pulver.

Phosphorylnitril PON . Entsteht aus beiden vorstehenden Amiden durch Erhitzen. Weisses Pulver; schmilzt in der Glühhitze zu einem schwarzen Glas.

Pyrophosphortriaminsäure $\text{P}_2\text{O}_5 \begin{smallmatrix} \text{OH} \\ (\text{NH}_2)_3 \end{smallmatrix}$. Aus Ammoniak und Phosphoroxychlorid bei 220°. Weisses amorphes Pulver; zerfällt beim Kochen mit Wasser in Ammoniak und

Pyrophosphordiaminsäure $\text{P}_2\text{O}_5 \begin{smallmatrix} (\text{OH})_2 \\ (\text{NH}_2)_2 \end{smallmatrix}$. Auch aus Ammoniak und Phosphorpentoxyd darstellbar, sowie aus Chlorphosphorstickstoff $\text{P}_2\text{N}_3\text{Cl}_6$ und alkoholischem Kali oder Wasser, und aus Phosphorpentachlorid und concentrirter Ammoniaklösung. Amorphe weisse Masse; leicht löslich in Wasser und Weingeist; bildet als zweibasische Säure krySTALLINISCHE Salze. Beim Kochen ihrer wässrigen Lösung geht die Säure über in

Pyrophosphaminsäure $\text{P}_2\text{O}_5 \begin{smallmatrix} (\text{OH})_3 \\ \text{NH}_2 \end{smallmatrix}$. Salze dieser Säure bilden sich beim Erhitzen von pyrophosphordiaminsäuren Alkalien mit Metallsalzlösungen. Zerfällt beim Kochen mit Wasser in Phosphorsäure und primäres Ammoniumphosphat (Gladstone⁶⁾).

Pyrophosphornitrilsäure $\text{P}_2\text{O}_5 \begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \text{N} \end{smallmatrix}$. Das Kaliumsalz dieser Säure entsteht aus pyrophosphortriaminsäurem Kalium beim Erhitzen. Grüne geschmolzene Masse. Das Ammoniumsalz der Säure bildet sich beim Erhitzen der Phosphortriaminsäure. Die Nitrilsäure selbst ist nicht bekannt.

Amide condensirter Phosphorsäuren hat Gladstone¹²⁾ untersucht:

Tetraphosphordiaminsäure $\text{P}_4\text{O}_7 \begin{smallmatrix} (\text{OH})_4 \\ (\text{NH}_2)_2 \end{smallmatrix}$. Ammoniumsalz aus Phosphoroxychlorid und Ammoniak. Halbfüssige Masse.

Tetraphosphortetraminsäure $P_4O_7 \begin{smallmatrix} (OH)_3 \\ (NH_2)_4 \end{smallmatrix}$. Die freie Säure entsteht zuweilen gleichzeitig neben der vorigen Verbindung. Flockiger Niederschlag.

Tetraphosphorpentazotsäure $P_4O_7 \begin{smallmatrix} (NH_2)_4 \\ NH \end{smallmatrix}$. Aus Phosphoroxchlorid und Ammoniak durch Erhitzen auf 200^0 . Weiße Masse, zersetzt sich mit Wasser.

Tetraphosphortetrimidsäure $P_4O_7 \begin{smallmatrix} (NH_2)_3 \\ (NH) \end{smallmatrix}$. Das Silbersalz dieser nicht isolirten Säure entsteht aus der vorigen Säure und Silbernitrat. Gelbbrauner Niederschlag.

Anilide der Phosphorsäure.

Orthophosphorsäureanilid $PO(NHC_6H_5)_3$ stellte Schiff¹⁵⁾ aus Anilin und Phosphoroxchlorid dar. Michaelis und v. Soden¹⁶⁾ untersuchten es genauer. Aus Alkohol krystallisirt die Verbindung in Nadeln des rhombischen Systems, welche bei 208^0 schmelzen, sich leicht in heissem Alkohol und besonders in Aceton und Eisessig lösen. Mit Brom und Wasser gekocht geht die Substanz in Phosphorsäurehexabromanilid über. Dasselbe bildet seidenglänzende, bei 252^0 bis 253^0 schmelzende Nadeln, welche von den üblichen Lösungsmitteln kaum gelöst werden.

Dianilidorthophosphorsäure $PO(NHC_6H_5)_2OH$. Entsteht aus 2 Thln. Anilin und 1 Thl. Phosphoroxchlorid. Im Vacuum zu trocknende weiße, pulverige Masse, die bei 196^0 bis 197^0 unter Bräunung schmilzt und leicht löslich in Alkohol und Eisessig ist. Sie bildet ein krystallisirtes Silbersalz.

Anilidophosphorsäure, Phosphanilsäure $PONH_2C_6H_5(OH)_2$. Entsteht nach Schiff¹⁷⁾ wahrscheinlich bei der Einwirkung von Phosphorpentoxyd auf Anilin. Der Phenyläther dieser Säure, der

Phosphanilsäurediphenyläther $PO.NHC_6H_5(OC_6H_5)_2$ bildet sich nach Wallach und Heymer¹⁸⁾ durch Zutropfen gleicher Theile Anilin und Phenol zur berechneten Menge von Phosphorpentachlorid und Behandeln des halbfesten Productes mit Natronlauge. Sechseckige, bei 127^0 bis 128^0 schmelzende Tafeln.

Durch Einwirkung von Anilin auf Phosphorchlorür erhielt Tait²⁰⁾ das salzsaure Salz einer Base, welcher der Name Phosphanilin gegeben wurde, welche aber richtiger als das Anilid der phosphorigen Säure aufgefasst wird.

Das salzsaure Salz $P(NHC_6H_5)_3 \cdot 3HCl$ bildet mit Platinchlorid, Zinkchlorid, Cadmiumchlorid, Quecksilberchlorid und Kupferchlorid krystallisirbare Doppelsalze. Die freie Base konnte nicht isolirt werden.

Phosphorsäure-Naphtylid erhielt Schiff¹⁹⁾ aus Phosphoroxchlorid und Naphtylamin beim Erwärmen im zugeschmolzenen Rohre auf 100^0 . Leicht zersetzbar, nicht analysirte Substanz.

Hmn.

Phosphorsäureäther s. S. 418.

Phosphorsäureamide s. S. 423.

Phosphorsäure. Erkennung und Bestimmung. Der Nachweis der gewöhnlichen dreibasischen (Ortho.-c.-) Phosphorsäure ist nicht schwierig. Um indess bei den Operationen, falls dieselben die Anwendung hoher Temperaturen nöthig machen, keine Fehler zu begehen, muss berücksichtigt werden, dass saure Phosphorsäuresalze und neutrale mit nicht feuerbeständigen Basen beim Glühen leicht in Pyro- oder Metaphosphate resp. Metaphosphorsäure übergehen (bei Aschen, Superphosphaten etc.), eine Umwandlung, die sogar zum Theil beim Verdampfen von sauren Phosphatlösungen zur Trockne vor sich geht. Umgekehrt verwandelt sich Pyro- wie Metaphosphorsäure beim Behandeln mit Salpetersäure, Salzsäure, am besten mit concentrirter Schwefelsäure¹⁾ oder durch Schmelzen mit Natriumcarbonat in gewöhnliche Phosphorsäure.

Phosphorsäure, Erkennung und Bestimmung: ¹⁾ Weber, Pogg. Ann. 73, S. 137. — ²⁾ A. H. Allen, Chem. News 24, p. 119. — ³⁾ Struve, J. pr. Chem. 44, S. 299; 54, S. 288; N. Petersb. Acad. Bull. 11, p. 136; J. pr. Chem. 58, S. 493; Pharm. Centr. 1854, S. 97; Chem. Gazz. 1884, S. 153. — ⁴⁾ Städeler, Ann. Chem. 109, S. 313. — ⁵⁾ O. v. d. Pfordten, Ber. 1882, 5, S. 1929. — ⁶⁾ Seligsohn, J. pr. Chem. 67, S. 470. — ⁷⁾ H. Pemberton, Chem. News 46, p. 44. — ⁸⁾ R. Finkener, Ber. 1878, S. 1638; Dingl. pol. J. 230, S. 190. — ⁹⁾ König, Landw. Versuchsstat. 26, S. 360. — ¹⁰⁾ Heideprim, J. pr. Chem. 50, S. 511. — ¹¹⁾ Marchand u. Scheerer, Ebend. 46, S. 401. — ¹²⁾ Rammelsberg, Pogg. Ann. 80, S. 447. — ¹³⁾ W. Knop, Chem. Centr. 1857, S. 691, 861; 1858, S. 102. — ¹⁴⁾ C. Habel, Vierteljahrsschr. pr. Pharm. 7, S. 74.

Die Orthophosphorsäure, nicht aber die Metaphosphorsäure, in Verbindung mit Alkalien giebt selbst bei sehr grosser Verdünnung mit einer ammoniakalischen Lösung von Magnesiumsulfat oder Magnesiumchlorid bei Gegenwart von Salmiak einen krystallinischen, weissen Niederschlag von phosphorsaurer Ammoniak-Magnesia PO_4MgNH_4 . Bei Anwesenheit sehr kleiner Mengen ist der Niederschlag noch an den vom Glasstabe geriebenen Stellen der Glaswandung bemerkbar. Arsensäure giebt jedoch einen ähnlichen Niederschlag, der durch Silbernitrat zu erkennen ist²⁾. Die Unlöslichkeit der meisten Phosphorsäure-Salze in Ammoniak gestattet den directen Nachweis der Phosphorsäure in dieser Weise dennoch nur in seltenen Fällen, falls es nicht gelingt, die störenden Basen vorher zu entfernen. [Es kann dies auf die Weise geschehen, dass man die Substanz mit kohlensaurem Kalium-Natrium, oder nach Fresenius mit einem Gemenge von 3 Thln. kohlensaurem Natrium, 1 Thl. Salpeter und 1 Thl. Kieselsäure schmilzt, die Lösung nach der Filtration mit Salzsäure ansäuert, die Kieselsäure durch Ammoncarbonat fällt und nun im Filtrat nach Zusatz von Ammoniak die Phosphorsäure mit „Magnesiagemisch“ (s. später) ausscheidet].

- ¹⁵⁾ Th. Petersen, Verhandl. geol. Reichsanst. 1869, S. 80. — ¹⁶⁾ Th. R. Ogilvie, Chem. News 21, p. 205. — ¹⁷⁾ R. W. Atkinson, Ebend. 35, p. 127; Zeitschr. anal. Chem. 1879, S. 477. — ¹⁸⁾ A. Bertrand, Monit. scientif. 13, p. 1107. — ¹⁹⁾ A. Déschamps, J. pharm. 29, p. 15. — ²⁰⁾ Sonnenschein, de molybdaeni acido etc.; J. pr. Chem. 53, S. 339. — ²¹⁾ Fresenius, Qualitat. chem. Analyse. — ²²⁾ Fehling's N. Handwörterb. d. Chem. 4, S. 504, 505. — ²³⁾ F. Selmi, Gazz. chim. ital. 1876, p. 34; Ber. 1876, S. 344. — ²⁴⁾ G. Merz, J. pr. Chem. 80, S. 487. — ²⁵⁾ A. W. Ross, Chem. News 32, p. 217. — ²⁶⁾ K. Kraut, Zeitschr. anal. Chem. 1865, S. 166; JB. 1865; Zeitschr. Chem. 1866, S. 62. — ²⁷⁾ A. W. Ross, Chem. News 41, p. 187. — ²⁸⁾ C. D. Braun, Zeitschr. anal. Chem. 1864, S. 468; Zeitschr. Chem. 1865, S. 452; Handw. d. Chem. 3, S. 1020. — ²⁹⁾ v. Kobell J. pr. Chem. 50, S. 495. — ³⁰⁾ H. Schweikert, Ann. Chem. 145, S. 57; Zeitschr. anal. Chem. 1868, S. 246; Zeitschr. Chem. 1868, S. 288. — ³¹⁾ Büber, Zeitschr. anal. Chem. 1865, S. 120; Zeitschr. f. d. ges. Naturw. 1864, S. 298. — ³²⁾ Schweitzer, Zeitschr. anal. Chem. 1870, S. 84. — ³³⁾ Ilyren, J. pharm. 21, p. 28. — ³⁴⁾ F. Knapp, Zeitschr. anal. Chem. 1865, S. 151; Zeitschr. Chem. 1866, S. 62; Chem. Centr. 1866, S. 270. — ³⁵⁾ B. Pribram, Vierteljahrsschr. pr. Chem. 15, S. 184. — ³⁶⁾ Fresenius, J. pr. Chem. 45, S. 258, 263. — ³⁷⁾ H. Rose, Pogg. Ann. 78, S. 217. — ³⁸⁾ Werther, J. pr. Chem. 43, S. 321. — ³⁹⁾ H. Rheineck, Zeitschr. anal. Chem. 1868, S. 51. — ⁴⁰⁾ A. Molenda, Chem. Centr. 1882, S. 824; Zeitschr. anal. Chem. 1883, S. 155. — ⁴¹⁾ A. Joly, Compt. rend. 94, p. 529. — ⁴²⁾ Ulbricht, Landw. Versuchsst. 25, S. 433. — ⁴³⁾ F. Mohr, Zeitschr. anal. Chem. 1877, S. 326. — ⁴⁴⁾ O. Schlickum, Arch. Pharm. [3] 15, S. 325. — ⁴⁵⁾ F. Stolba, Böhm. Ges. Ber. 1876; Zeitschr. anal. Chem. 1877, S. 100. — ⁴⁶⁾ E. H. Jenkins u. W. Johnson, Chem. News 40, p. 39; Zeitschr. anal. Chem. 1880, S. 246. — ⁴⁷⁾ R. T. Thomson, Chem. News 47, p. 123, 135; Zeitschr. anal. Chem. 1885, S. 222. — ⁴⁸⁾ J. Bongartz; Arch. Pharm. 22 (1885), S. 1, 846; Ber. Ref. 18, S. 36. — ⁴⁹⁾ Mohr, Titrimethode 1886, S. 163. — ⁵⁰⁾ G. Tobias, Ber. 1882, S. 2452. — ⁵¹⁾ R. Maly u. F. Hinteregger, Zeitschr. anal. Chem. 1876, S. 417. — ⁵²⁾ G. Jones, Chem. News 12, p. 13; Zeitschr. Chem. 1865, S. 639; Chem. Centr. 1866, S. 111. — ⁵³⁾ Kissel, Zeitschr. anal. Chem. 1869, S. 164. — ⁵⁴⁾ E. W. Davy, Phil. Mag. 29, p. 181; J. pr. Chem. 80, S. 380. — ⁵⁵⁾ Breed, Ann. Chem. 78, S. 100. — ⁵⁶⁾ W. W. Stoddart, Am. Chemist. 6, p. 20. — ⁵⁷⁾ Raewsky, JB. 1847/48, S. 945; 1849, S. 571. — ⁵⁸⁾ Way u. Ogston, Agric. Soc. of Engl. p. 8, 9. — ⁵⁹⁾ Fresenius u. Will, Ann. Chem. 50, S. 79. — ⁶⁰⁾ F. Mohr, Zeitschr. anal. Chem. 1863, S. 250; Pogg. Ann. 73, S. 132. — ⁶¹⁾ Wackenroder u. Ludwig, Arch. Pharm. 56, S. 265, 283. — ⁶²⁾ E. Fleischer, Zeitschr. anal. Chem. 1865, S. 19; Zeitschr. Chem. 1865, S. 649; Chem. Centr. 1865, S. 1044; Zeitschr. anal. Chem. 1867, S. 28. — ⁶³⁾ E. Perrot, Compt. rend. 93, p. 495. — ⁶⁴⁾ Kratschmer u. Sztankovansky, Zeitschr. anal. Chem. 21, 1882, S. 523. — ⁶⁵⁾ Mohr, Titrimethode 1886, S. 484. — ⁶⁶⁾ J. H. Fischer, Vierteljahrsschr. pr. Pharm. 15, S. 179; Zeitschr. Chem. 1866, S. 256; Zeitschr. anal. Chem. 1866, S. 207. — ⁶⁷⁾ Fuchs, nach H. Rose's Handb. anal. Chem. 6. Aufl. 2, S. 545. — ⁶⁸⁾ H. Schwarz, Dingl. pol. J. S. 169, 294. — ⁶⁹⁾ Leconte, Compt. rend. 29, p. 55; J. pr. Chem. 49, S. 380. — ⁷⁰⁾ Pincus, J. pr. Chem. 76, S. 104. — ⁷¹⁾ F. Sutton, Chem. News 27, p. 122. — ⁷²⁾ v. Kobell, J. pr. Chem. 36, S. 301. — ⁷³⁾ A. Müller, Ebend. 47, S. 341. — ⁷⁴⁾ Weeren, Pogg. Ann. 95, S. 401. — ⁷⁵⁾ C. Chancel, Compt. rend. 99, p. 997; J. pr. Chem. 79, S. 222; Chem. Centr. 1860, S. 160; Rep. chim. 2, p. 87. — ⁷⁶⁾ Rose, Handb. anal. Chem. 6. Aufl. S. 524; Pogg. Ann. 76, S. 218; Berl. Acad. Ber. 1849, S. 42; J. pr. Chem. 49, S. 168; Ann. Chem. 72, S. 331; Pharm. Centr. 1849, S. 298; J. pharm. 16, p. 72. — ⁷⁷⁾ G. Schweizer, Ber. 1870, S. 310; Zeitschr. Chem. 1870, S. 598. — ⁷⁸⁾ C. E. Munroe, Ber. 1871, S. 280; Ann. Chem. 159, S. 276;

Ebenso beschränkt ist die Anwendung des salpetersauren Silbers als Erkennungsmittel für Phosphorsäure. Nur in neutralen Lösungen der phosphorsauren Alkalien bringt Silbernitratlösung einen gelben Niederschlag von PO_4Ag_3 hervor, der in Ammoniak und Säuren löslich ist. Es gelingt jedoch auch in sauren Lösungen, die also auch z. B. Kalk, Magnesia enthalten können, der Nachweis der Phosphorsäure mit diesem Reagens, wenn man die Mischung vorsichtig mit Ammoniak neutralisirt. Chloride sind vorher in saurer Lösung mit Silbernitrat zu entfernen. Pyro- und Metaphosphorsäure geben unter gleichen Bedingungen einen weissen Niederschlag. — Eiweisslösungen werden von gewöhnlicher Phosphorsäure wie von Pyrophosphorsäure nicht coagulirt, während durch Metaphosphorsäure Fällung bewirkt wird.

- Chem. News 24, p. 18, 31; Bull. soc. chim. [2] 16, p. 90. — ⁷⁹) Wackenroder, Arch. Pharm. 57, S. 17; Pharm. Centr. 1849, S. 237. — ⁸⁰) R. Warington, Chem. News 10, p. 1. — ⁸¹) R. Warington, Ebend. 12, p. 209. — ⁸²) W. Knop u. R. Arndt, Chem. Centr. 1856, S. 737, 769, 803; 1857, S. 177. — ⁸³) A. Kitschin, Chem. News 27, p. 199. — ⁸⁴) C. Chancel, Compt. rend. 50, p. 416; Instit. 1860, p. 91. — ⁸⁵) Mène Ch., Compt. rend. 76, p. 1419; 77, p. 430. — ⁸⁶) C. Chancel, Ebend. 51, p. 882. — ⁸⁷) A. Adriaansz, Zeitschr. anal. Chem. 1871, S. 473. — ⁸⁸) H. Joulie, Compt. rend. 76, p. 1288, 1488; Monit. scientif. 3, p. 302, 563. — ⁸⁹) R. Fresenius, C. Neubauer u. E. Luck, Chem. Centr. 1871, S. 474; Zeitschr. anal. Chem. 1871, S. 133. — ⁹⁰) K. Kraut, Arch. Pharm. 116, S. 37. — ⁹¹) K. Birnbaum u. Chojnacky, Zeitschr. anal. Chem. 9, S. 203; Zeitschr. Chem. 1870, S. 476; Chem. News 22, p. 227. — ⁹²) E. Dransard, Ann. Chem. 1870, S. 401. — ⁹³) A. Reynoso, Compt. rend. 33, p. 385; Ann. ch. phys. 34, p. 320; J. pr. Chem. 54, S. 261. — ⁹⁴) C. A. Joy, Ann. Chem. 82, S. 366. — ⁹⁵) Evan Pugh, Miscellaneous chem. analyses Gott. 1856, p. 38. — ⁹⁶) W. Reissig, Ann. Chem. 98, S. 339; Chem. Gaz. 1856, S. 297. — ⁹⁷) O. Braeber, Zeitschr. f. d. ges. Naturw. 23, S. 293. — ⁹⁸) W. C. Williams, Chem. Soc. J. 8, p. 383; Chem. News 21, p. 170; Zeitschr. Chem. 1870, S. 382. — ⁹⁹) A. Girard, Compt. rend. 54, p. 468; Rep. chem. pure p. 169; Bull. soc. chim. 1862, p. 20; J. pr. Chem. 85, S. 27; Zeitschr. anal. Chem. 1862, S. 366. — ¹⁰⁰) W. Kubel, Zeitschr. anal. Chem. 1869, S. 125; Zeitschr. Chem. 1870, S. 90. — ¹⁰¹) E. Kissel, Zeitschr. Chem. 1870, S. 89; Chem. News 20, p. 168. — ¹⁰²) O. Abesser, W. Jani, M. Märcker, Zeitschr. anal. Chem. 1873, S. 239. — ¹⁰³) C. Schumann, J. pr. Chem. 6, S. 416; Zeitschr. anal. Chem. 1872, S. 382. — ¹⁰⁴) L. Brunner, Zeitschr. anal. Chem. 1872, S. 30. — ¹⁰⁵) Fresenius, Ann. Chem. 55, S. 111. — ¹⁰⁶) W. Heintz, Zeitschr. anal. Chem. 1870, S. 16. — ¹⁰⁷) A. Smetham, Ann. Chem. 1880, S. 107. — ¹⁰⁸) Teschemacher u. Smith, Ann. Chem. 1879, S. 152. — ¹⁰⁹) E. W. Parnell, Chem. News 23, p. 145; Bull. soc. chim. 16, p. 90; Chem. Centr. 1871, S. 361. — ¹¹⁰) D. Lindo, Chem. News 49, p. 217, 230, 239. — ¹¹¹) T. S. Gladding, Ebend. 46, p. 213; 47, p. 71, 117. — ¹¹²) B. Tollens, Zeitschr. anal. Chem. 1883, S. 426. — ¹¹³) W. B. Gerland, Chem. News 33, p. 133. — ¹¹⁴) E. Aubin, Compt. rend. 100, p. 1595. — ¹¹⁵) R. Warington, Chem. News 23, p. 205. — ¹¹⁶) A. E. Davies, Ebend. 23, p. 220. — ¹¹⁷) Teschemacher u. Smith, Zeitschr. anal. Chem. 1880, S. 499. — ¹¹⁸) T. R. Ogilvie, Chem. News 31, p. 274; 32, p. 5, 12, 70. — ¹¹⁹) S. W. Johnson, Am. Chemist 6, p. 105. — ¹²⁰) M. Joulie, Chem. News 27, p. 228, 309, 314. — ¹²¹) Brassier, Ann. ch. phys. 7, p. 355. — ¹²²) R. Warington, Chem. Soc. J. 1, p. 304; Chem. News 8, p. 19; Zeitschr. anal. Chem. 1864, S. 147; Ann. ch. phys. [4] 1, p. 477; Chem. Centr. 1864, S. 19. — ¹²³) J. C. Nesbitt, Chem. Soc. J. 7, p. 144; Pharm. Centr. 1848, S. 717. — ¹²⁴) Fresenius, J. pr. Chem. 45, S. 259. — ¹²⁵) W. Mayer, Ann. Chem. 101, S. 164; J. pr. Chem. 71, S. 61; Chem. Centr. 1857, S. 747. — ¹²⁶) Städeler, Ann. Chem. 109, S. 306. — ¹²⁷) R. Weber, Pogg. Ann. 78, S. 137; J. pr. Chem. 42, S. 206; Pharm. Centr. 1848, S. 12. — ¹²⁸) A. H. Chester, Am. Chemist 6, p. 281; Chem. News 33, p. 255. — ¹²⁹) J. S. Wells, Chem. News 51, p. 102; Chem. Soc. J. 47, p. 185. — ¹³⁰) J. Hughes, Chem. News 31, p. 209. — ¹³¹) Herzfeld u. Feuerlein, Zeitschr. anal. Chem. 1881, S. 191. — ¹³²) Richters, Dingl. pol. J. 199, S. 183; Zeitschr. anal. Chem. 1871, S. 469; Gilbert, Correspondenzbl. d. Ver. anal. Chemiker, 1. November 1878. — ¹³³) König, Zeitschr. anal. Chem. 1871, S. 305. — ¹³⁴) Mallet, Am. Chem. J. 3, p. 232. — ¹³⁵) Fresenius, Zeitschr. anal. Chem. 1864, S. 446; Zeitschr. Chem. 1865, S. 473; Chem. News 12, p. 73; Zeitschr. anal. Chem. 1867, S. 403. — ¹³⁶) Jenkins, J. pr. Chem. [2] 13, S. 237; Sil. Am. J. [3] 11, p. 204. — ¹³⁷) Pary, Chem. News 25, p. 229. — ¹³⁸) Atterberg, Landw. Versuchsst. 26, S. 423. — ¹³⁹) Rose, Pogg. Ann. 76, S. 26. — ¹⁴⁰) Fresenius, Zeitschr. anal. Chem. 1867, S. 403. — ¹⁴¹) Peitsch, Rohn u. Wagner, Ebend. 1880, S. 444; Chem. News 43, p. 7. — ¹⁴²) Kupferschlagelager, Bull. soc. chim. [2] 36, p. 644. — ¹⁴³) Champion u. Pellet, Ebend. [2] 27, p. 6. — ¹⁴⁴) Stübel, Wetzke u. Wagner, Zeitschr. anal. Chem. 1882, S. 363. — ¹⁴⁵) Täuber, Landw. Versuchsst. 28, S. 333. —

Die Phosphorsäure kann auch aus sauren Lösungen nach Entfernung der durch Schwefelwasserstoff fällbaren Basen zunächst durch Zusatz von Natriumacetat und Kochen an Eisenoxyd resp. Thonerde gebunden niedergeschlagen und so gesammelt werden, eventuell unter Zusatz von Eisenchlorid, falls die Lösung nicht schon hinreichend Eisensalze enthält. Bei sehr grossem Ueberschuss an Eisen ist es zweckmässig, einen Theil der Oxydverbindungen nach Fresenius mit schwefligsaurem Natrium in Oxydulsalze zu verwandeln¹⁴⁶⁾. Der erhaltene Niederschlag, der von überschüssigem Eisenoxydhydrat braun gefärbt sein muss, wird nun weiter nach einer passenden Methode auf Phosphorsäure geprüft.

- ¹⁴⁶⁾ Muck, Zeitschr. anal. Chem. 1869, S. 377; Zeitschr. Chem. 1870, S. 283; 1871, S. 204, 307; Chem. Centr. 1870, S. 530. — ¹⁴⁷⁾ Venator, Mohr's Titrimethode 1886, S. 556. — ¹⁴⁸⁾ Fresenius, Zeitschr. anal. Chem. 1871, S. 204. — ¹⁴⁹⁾ E. Reichardt, Arch. Pharm. 2, S. 232. — ¹⁵⁰⁾ J. König, Rep. anal. Chem. 4, S. 161, 63. — ¹⁵¹⁾ Kupferschlagler, Bull. soc. chim. 41, p. 172 bis 175. — ¹⁵²⁾ Gibbs, Am. Chem. J. 3, p. 317. — ¹⁵³⁾ Parmentier, Compt. rend. 95, p. 839. — ¹⁵⁴⁾ Ogilvie, Instit. 1874, p. 352. — ¹⁵⁵⁾ Parnell, Chem. News 31, p. 209. — ¹⁵⁶⁾ P. Kremers, Pogg. Ann. 84, S. 77. — ¹⁵⁷⁾ Shepard, Am. Chem. J. 5, p. 13. — ¹⁵⁸⁾ Cairns, Ebend. 7, p. 213. — ¹⁵⁹⁾ Gooch, Am. Chem. J. 1, p. 391. — ¹⁶⁰⁾ Bunsen, Zeitschr. anal. Chem. 1871, S. 405. — ¹⁶¹⁾ Broockmann, Ebend. 1882, S. 551. — ¹⁶²⁾ Ulbricht, Ebend. 1883, S. 231. — ¹⁶³⁾ Rammelsberg, Berl. Acad. Ber. 1877, S. 573; Ber. 10, S. 1776. — ¹⁶⁴⁾ Nutzinger, JB. 1885, S. 374. — ¹⁶⁵⁾ Lipowitz, Pogg. Ann. 99, S. 135; Dingl. pol. J. 158, S. 283. — ¹⁶⁶⁾ Finkener, Ber. 11, S. 1838; Hehner, Anal. Chem. 1879, S. 23; Zeitschr. anal. Chem. 1882, S. 568. — ¹⁶⁷⁾ Eggertz, J. pr. Chem. 79, S. 496. — ¹⁶⁸⁾ Boussingault, Dingl. pol. J. 223, S. 72. — ¹⁶⁹⁾ Korschelt, Ebend. 225, S. 158. — ¹⁷⁰⁾ Caldwell, Chem. News 48, p. 61. — ¹⁷¹⁾ Meinecke, Rep. anal. Chem. 5, S. 153. — ¹⁷²⁾ Macagno, Zeitschr. anal. Chem. 1877, S. 243; Gaz. chim. ital. 1874, p. 567. — ¹⁷³⁾ H. Schiff, Ber. 8, S. 258; Zeitschr. anal. Chem. 1877, S. 243. — ¹⁷⁴⁾ West-Knights, Anal. Chem. 1880, S. 195; Zeitschr. anal. Chem. 1882, S. 572. — ¹⁷⁵⁾ Harvey, Anal. Chem. 1880, S. 197. — ¹⁷⁶⁾ Morrell, Am. Chem. J. 5, p. 235. — ¹⁷⁷⁾ Isabert, Chem. Ztg. 1887, S. 223. — ¹⁷⁸⁾ P. Wagner, Landw. Versuchsst. 27, S. 276. — ¹⁷⁹⁾ Wein, Rösch u. Lehmann, Ann. Chem. 198, S. 290, 307; Tagebl. d. 51. Naturforsch.-Gesellsch. 1878, S. 257; Landw. Versuchsst. 24, S. 99; 23, S. 403. — ¹⁸⁰⁾ Erlenmeyer, Ber. 9, S. 1839. — ¹⁸¹⁾ Wattenberg, Tagebl. d. 51. Naturforsch.-Gesellsch. 1878, S. 247; Journ. f. Landw. 1879, S. 27; Zeitschr. anal. Chem. 1880, S. 243. — ¹⁸²⁾ Kolb, Ann. ch. phys. [5] 2, p. 142. — ¹⁸³⁾ Rümpler, Zeitschr. anal. Chem. 1873, S. 151. — ¹⁸⁴⁾ Warington, Chem. News 23, p. 205. — ¹⁸⁵⁾ Fresenius, Zeitschr. anal. Chem. 1868, S. 304. — ¹⁸⁶⁾ Wagner, Düngerbrikation S. 179. — ¹⁸⁷⁾ Leconte, Repert. Pharm. 13, S. 80. — ¹⁸⁸⁾ Hoyer mann, Arch. Pharm. 119, S. 193; Zeitschr. Chem. Pharm. 1864, S. 541. — ¹⁸⁹⁾ Vorbringer, Zeitschr. anal. Chem. 1870, S. 457. — ¹⁹⁰⁾ Pavce, Ebend. 1879, S. 360. — ¹⁹¹⁾ Stutzer, Chem. Ztg. 1881, S. 73, 91. — ¹⁹²⁾ Brügelmann, Zeitschr. anal. Chem. 1877, S. 16; Dingl. pol. J. 224, S. 558. — ¹⁹³⁾ Jani, Chem. Centr. 1871, S. 329. — ¹⁹⁴⁾ Mohr, Zeitschr. anal. Chem. 1880, S. 150. — ¹⁹⁵⁾ Mohr, Ebend. 1882, S. 216; Chem. News 45, p. 248. — ¹⁹⁶⁾ Ville, Compt. rend. 75, p. 344; Dingl. pol. J. 205, S. 546; Zeitschr. anal. Chem. 1872, S. 437. — ¹⁹⁷⁾ Joulie, Monit. scientif. 2, p. 212 bis 232, 531 bis 553. — ¹⁹⁸⁾ Mohr, Zeitschr. d. österr. Apothekerver. 1873, Nr. 7; Dingl. pol. J. 207, S. 493. — ¹⁹⁹⁾ Belobek, Böhm. Ges. Ber. 1876, Heft 4. — ²⁰⁰⁾ C. Gilbert, Zeitschr. anal. Chem. 1873, S. 1; Märcker, G. L. Ulex u. R. Fresenius, Ebend. 1873, S. 10. — ²⁰¹⁾ Petermann, Ebend. 1880, S. 141, 374; Landw. Versuchsst. 24, S. 310; Berl. Acad. Ber. 1880, S. 1267. — ²⁰²⁾ Broockmann, Zeitschr. anal. Chem. 1883, S. 90; Repert. anal. Chem. 1, S. 212. — ²⁰³⁾ E. Haswell, Zeitschr. anal. Chem. 1883, S. 91; Rep. anal. Chem. 2, S. 251. — ²⁰⁴⁾ Byasson, Pharm. Centralh. 9, S. 41; Russ. Zeitschr. Pharm. 8, S. 30. — ²⁰⁵⁾ E. Reichhardt, Zeitschr. anal. Chem. 1869, S. 116; Sill. Am. J. 50, p. 113; Chem. News 20, p. 167; Zeitschr. Chem. 1870, S. 92. — ²⁰⁶⁾ Heintz, Ann. Chem. 151, S. 216. — ²⁰⁷⁾ Gawalowsky, Zeitschr. anal. Chem. 1878, S. 292. — ²⁰⁸⁾ Laugier, Gmelin's Handb. (1844) 2, S. 604. — ²⁰⁹⁾ Strohmer, Organ f. Rübenzuckerindust. v. Oesterr. u. Ungarn 1877, Juni. — ²¹⁰⁾ Knop, Landw. Versuchsst. 31, S. 287. — ²¹¹⁾ Post, Chem. Industr. 5, S. 217. — ²¹²⁾ Albert u. Siegfried, Zeitschr. anal. Chem. 1877, S. 182. — ²¹³⁾ Albert u. Siegfried, Ebend. 1879, S. 220. — ²¹⁴⁾ Märcker, Chem. Centr. 1883, S. 797. — ²¹⁵⁾ Petermann, Zeitschr. anal. Chem. 1885, S. 175. — ²¹⁶⁾ Crispo, Bull. de la Stat. agr. de Gembloux Nr. 20. — ²¹⁷⁾ Joulie, Congrès intern. des Stat. agr. de Versailles 1881. — ²¹⁸⁾ Chastaing, Repert. d. Pharm. 8, S. 205. — ²¹⁹⁾ A. König, Chem. Zeitg. 1881, S. 62. — ²²⁰⁾ Grupe u. Tollens, Ber. 14, S. 1042. — ²²¹⁾ C. Mohr, Zeitschr. anal. Chem. 1884, S. 487. — ²²²⁾ Gassend u. Campredon, Ann. agronomiques 1883, p. 266. — ²²³⁾ Chevron, Bull. de l'Acad. de Belgique 1879,

Bei Anwesenheit solcher Basen, die mit Phosphorsäure in Ammoniak unlösliche Niederschläge geben, lässt sich der Nachweis nicht zu geringer Mengen der Säure auch dadurch erreichen, dass die Lösung so lange mit Weinsäure oder Citronensäure versetzt wird, bis viel Ammoniak keine Fällung mehr hervorbringt. Die klare Flüssigkeit kann nun direct mit Magnesiagemisch auf Phosphorsäure geprüft werden.

- p. 98. — ²²⁴) Stutzer, Chem. Ztg. 1881, S. 581. — ²²⁵) Grupe u. Tollens, Ber. 13, S. 1267. — ²²⁶) Gladding, Chem. News 46, p. 18, 31; Am. Chem. J. 4, p. 123; Monit. scientif. [3] 12, p. 949. — ²²⁷) Millot, Bull. soc. chim. [2] 40, p. 101. — ²²⁸) A. König, Chem. Centr. 1880, S. 825; Agr. chem. Centr. 1880, S. 583. — ²²⁹) Erlenmeyer, Ber. 14, S. 1253, 1869. — ²³⁰) Huston, Scientif. Proceed. Ohio Mech. Institut. 1883, p. 134. — ²³¹) Hercher u. P. Wagner, Landwirthsch. Versuchsst. 26, S. 1. — ²³²) Fleischer, Ebend. 27, S. 294. — ²³³) Post, Ber. 15, S. 2928. — ²³⁴) Brunner, Zeitschr. anal. Chem. 1880, S. 141. — ²³⁵) Luck, Ebend. 1875, S. 313. — ²³⁶) Schottky, Chem. Zeitg. 1881, S. 21. — ²³⁷) Fleischer, Landw. Versuchsst. 26, S. 355. — ²³⁸) Hercher u. P. Wagner, Ebend. 27, S. 1. — ²³⁹) Stutzer, Chem. Industr. 7, S. 37. — ²⁴⁰) Petermann, Ueber d. landw. Werth d. sog. zurückgegang. Phosphorsäure, Berlin 1880. — ²⁴¹) Glaser, Zeitschr. anal. Chem. 1885, S. 178, 180. — ²⁴²) Colson, Ebend. 1871, S. 152. — ²⁴³) Grupe u. Tollens, Ber. 14, S. 754. — ²⁴⁴) v. Ollech u. Tollens, Landw. Versuchsst. 27, S. 341; J. f. Landw. 1882, S. 519. — ²⁴⁵) Lloyd, Chem. Soc. J. 41, p. 306; Chem. News 45, p. 84; Chem. Centr. 1882, S. 410. — ²⁴⁶) Chesshire, Chem. News 19, p. 229; Zeitschr. anal. Chem. 1870, S. 524. — ²⁴⁷) Sibson, Chem. News 22, p. 123; Zeitschr. anal. Chem. 1870, S. 525. — ²⁴⁸) Liebig u. Völker, J. of the agric. soc. of Engl. 1864. — ²⁴⁹) Hughes, Chem. News 19, p. 226; Zeitschr. anal. Chem. 1870, S. 524. — ²⁵⁰) Ordynsky, J. d. russ. phys. chem. Gesellsch. 1885 [1], S. 179; Jahresber. f. Agric. 1885, S. 378. — ²⁵¹) Malot, Monit. scientif. 1887, 11, p. 25; Chem. Ztg. 1887, S. 94. — ²⁵²) Emmerling, Landw. Versuchsst. 32, S. 429; Zeitschr. anal. Chem. 1887, S. 244. — ²⁵³) Bennett, Chem. Gaz. 1853, S. 17. — ²⁵⁴) Burnard, Chem. News 17, p. 99; Bull. soc. chim. 9, p. 310. — ²⁵⁵) Sutton, Chem. News 20, p. 77; Zeitschr. anal. Chem. 1870, S. 525. — ²⁵⁶) Clifford Richardson, Am. Chem. J. 4, p. 183. — ²⁵⁷) Erlenmeyer, Verhandl. d. math.-phys. Classe d. kgl. bayr. Acad. 1872, S. 269; Rep. Pharm. 22, p. 476. — ²⁵⁸) Fresenius, Zeitschr. anal. Chem. 1881, S. 151. — ²⁵⁹) Glaser, Ebend. 1885, S. 181. — ²⁶⁰) H. v. Liebig, Landw. Jahrb. 10, S. 603. — ²⁶¹) Emmerling, Ebend. 10, S. 955. — ²⁶²) Drewsen, Zeitschr. anal. Chem. 1881, S. 54. — ²⁶³) Chesshire, Chem. News 22, p. 111; Zeitschr. anal. Chem. 1870, S. 526. — ²⁶⁴) Fr. Mohr's Titirmethode, 6. Aufl. 1886, S. 561. — ²⁶⁵) P. Wagner, Zeitschr. anal. Chem. 1886, S. 272. — ²⁶⁶) R. Wagner, Chem. Ztg. 1881, S. 247, 263. — ²⁶⁷) Gräsert, Zeitschr. anal. Chem. 1870, S. 355. — ²⁶⁸) Aubin, Compt. rend. 98, p. 1591. — ²⁶⁹) Petersen, J. pr. Chem. 106, S. 79, 150. — ²⁷⁰) Craw, Sill. Am. J. 13, p. 393; J. pr. Chem. 56, S. 505. — ²⁷¹) Thomas, Chem. Ztg. 1880, S. 800. — ²⁷²) Dingl. pol. J. 247, S. 85 bis 125. — ²⁷³) Schumann, Zeitschr. anal. Chem. 1875, S. 301. — ²⁷⁴) E. Dietzell u. Kressner, Ebend. 1870, S. 225. — ²⁷⁵) Gilbert, Chem. Ztg. 1880, S. 582. — ²⁷⁶) Geissler, Ebend. 1880, S. 824. — ²⁷⁷) Versamml. z. Magdeb. 1872; Landw. Versuchsst. 16, S. 233; J. f. Landw. 1872, S. 486. — ²⁷⁸) Schneider, Arch. Pharm. [3] 4, S. 53. — ²⁷⁹) Meyer, Chem. Ztg. 1880, S. 474, 554. — ²⁸⁰) v. Raumer, Zeitschr. anal. Chem. 1881, S. 375. — ²⁸¹) A. Stelling, Rep. anal. Chem. 3, S. 105. — ²⁸²) Grete, Landw. Versuchsst. 28, S. 467. — ²⁸³) Stelling, Rep. anal. Chem. 3, S. 61. — ²⁸⁴) Carius, Ann. Chem. 136, S. 129. — ²⁸⁵) Arnot, Chem. News 11, p. 49; Chem. Centr. 1865, S. 718. — ²⁸⁶) Spencer, Bull. de l'Associat. de chim. 1884, p. 31; Scheibler's N. Z. 12, S. 193. — ²⁸⁷) de Gasparin, Compt. rend. 96, p. 314. — ²⁸⁸) Grandeau, Monit. scientif. [3] 2, p. 1018. — ²⁸⁹) de Gasparin, Compt. rend. 68, p. 1176; Instit. 1869, p. 163; J. pharm. 10, p. 270; Ber. 1869, S. 282; Zeitschr. Chem. 1869, S. 443; Dingl. pol. J. 193, S. 230; Zeitschr. anal. Chem. 1870, S. 416; N. Jahrb. Pharm. 34, S. 295; Bull. soc. chim. 13, p. 49. — ²⁹⁰) Schulze, Ann. Chem. 109, S. 171. — ²⁹¹) J. Laubenheimer, Chem. Ztg. 9, S. 1870. — ²⁹²) Fassbender, Ebend. 9, S. 1870. — ²⁹³) Lechartier, Compt. rend. 98, p. 817. — ²⁹⁴) Carnot, Ebend. 98, p. 917; Chem. News 1884, Nr. 1277, p. 216. — ²⁹⁵) de Gasparin, Compt. rend. 98, p. 963. — ²⁹⁶) Javanovsky, Zeitschr. anal. Chem. 1872, S. 153. — ²⁹⁷) Ogilvie, Chem. News 25, p. 277. — ²⁹⁸) Allen, Rep. Br. Associat. 1875, 1. Abth. p. 24. — ²⁹⁹) Flight, Chem. Soc. J. [2] 13, p. 592; Ber. 8, S. 764; Dingl. pol. J. 217, S. 159; Chem. News 32, p. 172, 185, 192, 195, 200, 204, 208, 223. — ³⁰⁰) Versamml. zu Halle 1882; Zeitschr. anal. Chem. 1882, S. 286; JB. f. Agr.-Chem. 1882, S. 348. — ³⁰¹) Schlössing, Compt. rend. 59, p. 384; Instit. 1864, p. 265; Bull. soc. chim. 2, p. 350; J. pharm. 96, p. 354; Chem. News 10, p. 265; Chem. Centr. 1865,

Wie Magnesiagemisch in neutralen oder alkalischen Lösungen das beste Reagens auf Phosphorsäure abgibt, so in sauren Lösungen nach Struve³⁾ und vielen Anderen^{10) 11) 12)} das Ammonmolybdat. Dieses lässt, im Ueberschuss zugesetzt, am besten in salpetersaurer Lösung selbst noch Spuren von Phosphorsäure, in der Kälte langsam, rasch in der Wärme durch Bildung eines citronen- bis orangegelben, pulverigen, in verdünnten Säuren unlöslichen Niederschlages erkennen. Geringe Mengen von Phosphorsäure sind bei Anwesenheit von Eisenoxyd schwieriger nachzuweisen⁴⁾. Der Niederschlag ist in Alkalien wie auch in Phosphorsäure löslich, so dass er bei Ueberschuss von Phosphorsäure gar nicht entsteht. Man fügt deshalb zweckmässig die zu prüfende Flüssigkeit tropfenweise zu der erwärmten Molybdänlösung. Nach Struve soll die Reaction noch empfindlicher sein, wenn zu der schwach sauren Phosphatlösung Ammonmolybdat, überschüssige Essigsäure und dann wenig Salzsäure gefügt wird⁵⁾. Ueber die Zusammensetzung des gelben phosphor-molybdänsauren Ammoniums s. Bd. IV, S. 503. Zusammensetzung constant^{6) 7) 8)}; nicht constant⁹⁾; s. auch später unter „Molybdänmethode“. Diese Prüfungsmethode kann bei Anwesenheit fast aller in Säuren löslicher Stoffe ausgeführt werden und ist deshalb der allgemeinsten Anwendung fähig. Beeinträchtigt wird die Abscheidung des gelben Niederschlages bei Gegenwart grosser Mengen der Salze mancher organischen Säuren (Weinsäure, Citronensäure), sowie mancher Chlorverbindungen. Kieselsäure¹³⁾ und Arsensäure^{19) 20)} geben mit Molybdatlösung ähnliche Fällungen^{3) 15) 16) 17)}, nach Anderen keine Fällung^{14) 15) 18)}. Erstere scheidet sich beim Anfüssen des Niederschlages in Ammoniak ab, so dass das Filtrat nach Säurezusatz eventuell unter Zufügung von etwas Molybdänlösung auf Phosphorsäure geprüft werden kann; die Arsenverbindung soll dagegen in der Kälte nicht entstehen²¹⁾ und ist überdies in Säuren löslich²²⁾. Pyro- und Metaphosphorsäure geben mit Ammonmolybdat keine Niederschläge, jedoch fällt in dem Maasse, wie bei der Digestion mit Säuren jene in Orthophosphorsäure übergehen, das gelbe Ammonsalz aus. Ein erst nach einiger Zeit entstehender Niederschlag weist also auf die Anwesenheit von Pyro- oder Metaphosphorsäure hin.

Die freie Ortho-Phosphorsäure fällt Baryt- und Kalksalze nicht, ebenso nicht Quecksilberchlorid; salpetersaures Silber nur wenig, dagegen wird salpetersaures Quecksilberoxydul und Quecksilberoxyd vollständig unter Bildung eines Niederschlages zersetzt. In den Lösungen der meisten Basen mit Ausnahme der Alkalien bringt Phosphorsäure nach der Neutralisation Niederschläge hervor, von denen die der alkalischen Erden in Essigsäure löslich, alle übrigen aber darin unlöslich sind. Von letzteren sind einige im Ueberschuss der alkalischen Fällungsmittels löslich (z. B. Aluminiumphosphat in Natron; Kupferphosphat, Nickel- und Kobaltoxydulphosphat in Ammoniak). Andere lösen sich zum Theil leicht im Ueberschuss des zugefügten Metallsalzes (z. B. der schwefelsauren Salze von Kupferoxyd, Eisenoxydul, Kobaltoxydul, Cadmiumoxyd, Manganoxydul, Zinkoxyd, ferner von Alaun, Eisenchlorid und Nickelchlorür). Die erhaltene klare Lösung lässt beim Kochen einen Niederschlag fallen, der beim Erkalten der Flüssigkeit sich wieder vollkommen auflöst, während die unter gleichen Bedingungen erhaltenen Salzlösungen der Pyrophosphorsäure sich beim Erhitzen zwar auch trüben, den entstandenen Niederschlag aber beim Erkalten nicht wieder lösen. Orthophosphorsäure fällt ebenso wenig wie Metaphosphorsäure das Kobaltihexaminchlorid $\text{Co}_2(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_6$ zum Unterschiede von der Pyrophosphorsäure, die aus nicht zu verdünnten Lösungen blass röthlichgelbe Krystallblättchen ausscheidet²³⁾.

Nach Thénard und Vauquelin lassen sich kleine Mengen von Phosphorsäure in der Weise auffinden, dass man die trockne Verbindung im Glasrohre mit Kalium zusammenschmilzt. Nach Entfernung des überschüssigen Kaliums durch Quecksilber zeigt sich beim Aufblasen von feuchter Luft auf die Schmelze die Anwesenheit von Phosphorsäure durch Entwicklung von Phosphorwasserstoff an.

Bei Gegenwart von Phosphorsäure entsteht nach Befeuchtung der Substanz mit etwas concentrirter Schwefelsäure am Platindraht in der Spitze der äusseren Löthrohrflamme eine grünliche oder graugelbgrüne Färbung, die bei Anwesenheit von viel Natron sofort einer gelben Färbung Platz macht²⁴⁾, aber noch bei

S. 330. — ³⁰²⁾ Schlössing, Compt. rend. 67, p. 1247. — ³⁰³⁾ Bernhard, D. Am. Apoth. Ztg. 5, S. 622. — ³⁰⁴⁾ Drown u. Shimer, Am. Chem. J. 4, p. 1; Dingl. pol. J. 246, S. 238. — ³⁰⁵⁾ Ullgren, J. pr. Chem. 53, S. 33. — ³⁰⁶⁾ Dantine, Oesterr. Zeitschr. 16, S. 192. — ³⁰⁷⁾ Klaus, Ebend. 16, S. 616. — ³⁰⁸⁾ Dammer, Illustr. Lex. d. Verfälschungen 1877, S. 749. — ³⁰⁹⁾ Ruffle, Chem. News 51, p. 63; Ber. 18, S. 199. — ³¹⁰⁾ Mohr, Chem. Ztg. 1887, S. 417. — ³¹¹⁾ Thilo, Ebend. 1887, S. 193, 571. — Betreff „eigene Untersuchungen“ s. Journ. f. Landw. 1887.

$\frac{1}{9000}$ mg Phosphorsäure in Schwefelsäure zu erkennen ist²⁴⁾. Nach Plattner giebt phosphorsaures Blei für sich schon dauernde Grünfärbung des äusseren Flammensaumes. Auf Kohle geschmolzene Perlen von Phosphorsäureverbindungen geben an einen hindurchgeschobenen Eisendraht bei starkem Erhitzen in der Reductionsflamme Phosphor ab, so dass nach dem Erkalten der Perle ein magnetisches, sprödes Metallkorn von Phosphoreisen erhalten wird. Bei Anwesenheit von Phosphorsäure opalescirt die Boraxperle, bei Phosphaten der alkalischen Erden nach Zusatz von Magnesiumsulfat und Kaliumcarbonat²⁵⁾.

Neben diesen Prüfungsmethoden kann man sich zum Nachweis der Phosphorsäure auch einer der im Folgenden angegebenen quantitativen Bestimmungsmethoden bedienen, z. B. mit Blei²⁶⁾. Endlich ist noch des eigenthümlichen Lösungsvermögens schmelzender Phosphorsalzperlen für manche Metalloxyde unter Bildung gefärbter Gläser zu erwähnen, z. B. mit blauer Färbung bei Kobaltverbindung²⁶⁾ und Wolframsäure²⁷⁾.

Die Methode der quantitativen Trennung der Phosphorsäure von den Basen muss vielfach je nach der Art der letzteren modificirt werden.

In den meisten Fällen bezweckt die Trennungsmethode die Ueberführung der Phosphorsäure in die Verbindung mit Ammoniak oder einem Alkali, in der die Säure leicht nach später zu besprechenden Methoden bestimmt werden kann. Man könnte diese Operation die „Vorbereitung zur Bestimmung der Phosphorsäure in alkalischer Lösung“ nennen. Man kann zur Trennung der Phosphorsäure von den sie begleitenden Basen im Allgemeinen genau das Verfahren inne halten, welches dem gewöhnlichen Gange der qualitativen Analyse entspricht, doch ist dasselbe bei Anwesenheit mehrerer Metallgruppen nicht anzuwenden, wenn es sich zugleich um Bestimmung aller begleitenden Metalle handelt.

Eine grosse Anzahl von Trennungsmethoden der Phosphorsäure von den Metallen ist nur für den Fall ausgearbeitet worden, dass man es mit einem oder wenigen, bekannten Metallen in Lösung zu thun hat.

Sind nur Metalle der Schwefelwasserstoffgruppe neben Phosphorsäure vorhanden, so entfernt man zweckmässig erstere in salzsaurer, bei Gegenwart von Bleioxyd und Silberoxyd in salpetersaurer Lösung mit Schwefelwasserstoff und erhält im Filtrat die Phosphorsäure in gewünschter, durch Ammoniak allein nicht fällbarer Verbindung. Die durch Schwefelammonium als Schwefelverbindungen fällbaren Metalle, Eisen, Mangan, Nickel, Kobalt und Zink lassen sich ebenfalls vorthellhaft durch dieses Reagens von der Phosphorsäure trennen, auch wenn bei Neutralisation der sauren Lösung mit Ammoniak schon ein Niederschlag entstand, da dieser durch Schwefelalkali allmählig vollständig zersetzt wird. Nach längerem Stehen an einem warmen Orte wird filtrirt, mit warmem Wasser, das etwas Schwefelammonium enthält, ausgewaschen, und im Filtrat die Phosphorsäure bestimmt. Salze, deren Basen durch Schwefelammonium nicht in Schwefelmetalle umgewandelt werden, dürfen mit Ausnahme der Alkalisalze nicht zugegen sein.

Auch durch Schmelzen mit kohlensaurem Natronkali können die Oxyde dieser Gruppe sehr gut von der Phosphorsäure getrennt werden (Rose, analyt. Chemie). Nach H. Schweikert³⁰⁾ dagegen ist die Trennung von Zink nicht vollständig, da Zinkoxyd-Natron gelöst bleibt, ebenso nicht von Eisenoxyd³²⁾.

Leicht gelingt die Trennung von den Erdalkalimetallen.

Ist Baryt oder Strontian vorhanden, so werden diese durch Schwefelsäure, bei letzterer Base unter Zusatz von Alkohol in salzsaurer, heisser Lösung entfernt.

Kalk wird nach möglichst genauer Neutralisation durch Ammoniumoxalat eventuell unter Zusatz von Natriumacetat ausgeschieden. In dem durch Ammoniak alkalisch gemachten Filtrate wird die Phosphorsäure in gewöhnlicher Weise bestimmt (s. später).

Oder es wird der in wenig Salzsäure gelösten Verbindung eine zur vollständigen Bildung von Sulfat genügende Menge verdünnter Schwefelsäure oder concentrirter Ammoniumsulfatlösung zugesetzt, und der Gyps vollständig durch allmählichen Zusatz von absolutem Alkohol ausgeschieden. Das Filtrat muss bei weiterem Zusatz von Alkohol und Schwefelsäure klar bleiben. Ein Ueberschuss an Säure wird entweder verdampft oder durch Ammoniak fortgenommen. Verdünnte Lösungen sind einzudunsten.

In gleicher Weise verfährt man bei Anwesenheit von mehreren Erdalkalibasen, z. B. Kalk und Magnesia; bei letzterer ist der Zusatz von concentrirter Ammoniumsulfatlösung nothwendig.

In saurer Auflösung kann phosphorsaures Magnesium durch kohlensaures Barium bei gewöhnlicher Temperatur vollständig zerlegt werden. Der Niederschlag enthält alle Phosphorsäure, die nach Auflösen derselben in Salzsäure und Ent-

fernen des Baryts mittelst Schwefelsäure in gewöhnlicher Weise bestimmt werden kann. Aehnlich können auch andere Basen, die durch kohlensaures Barium nicht ausfallen, von der Phosphorsäure getrennt werden.

Die Verbindungen der Phosphorsäure mit den Alkalien und mit Ammoniak sind ohne weiteres zur Bestimmung der ersteren verwendbar, oder werden zunächst mit Eisenchlorid und Ammoniak resp. Alkaliacetat zersetzt, wenn die Basen sofort in leicht bestimmbarer Verbindung erhalten werden sollen. Bäber⁸¹⁾ fällt die Phosphorsäure durch Bleiacetat und Bleicarbonat und zersetzt den Niederschlag mit Schwefelsäure. — Schwieriger jedoch ist die Trennung der Phosphorsäure von den Erdmetallen (Aluminium, Chrom, Uran etc.). Es gelingt oft nicht, die Phosphorsäure durch die erwähnten Vorbereitungen an ein Alkali zu binden und zugleich das Oxyd zu isoliren.

Am umständlichsten wird die Operation, wenn Thonerde mit Phosphorsäure verbunden ist.

Berzelius glüht die feingepulverte Substanz in inniger Mischung mit Kieselsäure und kohlensaurem Natrium im Platintiegel (auf 2 g Substanz $1\frac{1}{2}$ g SiO_2 und 6 g Na_2CO_3). Die geglühte, zusammengesinterte Masse giebt an Wasser alle Phosphorsäure sowie etwas kieselsaures Natrium ab. Die Kieselsäure wird durch Eindampfen mit Salzsäure in bekannter Weise entfernt⁸²⁾.

Fuchs scheidet die Thonerde in alkalischer Lösung durch kieselsaures Kalium als kieselsaures Aluminium-Kalium ab, während die Phosphorsäure in Lösung bleibt.

Otto löst das Aluminiumphosphat in ammoniakalischem, weinsaurem Ammon, so dass in der Flüssigkeit direct die Phosphorsäure bestimmt werden kann (siehe später); die Bestimmung der Thonerde ist dann aber sehr umständlich^{83) 84) 85)}.

Fresenius⁸⁶⁾ sättigt die schwach saure Lösung mit kohlensaurem Barium in der Wärme, versetzt mit Natronlauge und Natriumcarbonat, worauf die Thonerdelösung durch Filtration vom phosphorsauren Barium getrennt wird, in dessen salzsaurer Lösung das Barium durch Schwefelsäure gefällt wird.

Eine Zersetzung des Aluminiumphosphats durch Schwefelsäure und Abscheidung von Alaun nach Zusatz von schwefelsaurem Kalium und Alkohol gelingt nicht vollständig; es bleibt Phosphorsäure beim Niederschlage.

Zur Zersetzung eines in der Natur vorkommenden Yttriumphosphates hat Berzelius dasselbe mit kohlensaurem Natrium geschmolzen. Der in Wasser unlösliche Theil enthielt aber noch Phosphorsäure, die auch durch eine kleine Menge von in der alkalischen Flüssigkeit gelöster Yttererde niedergeschlagen sein kann. Hier lässt sich also die Phosphorsäure nicht in eine in Ammoniak lösliche Verbindung bringen.

Von Chromoxyd, chromsaurem Chrom, Chromsäure und Uranoxyd kann die Phosphorsäure am zweckmässigsten durch Schmelzen mit kohlensaurem Alkali und Cyankalium getrennt werden, wobei das Oxyd des Urans gleichzeitig zu Oxydul reducirt wird. Man nimmt von jedem Schmelzmittel die dreifache Menge der zu untersuchenden Substanz und schmilzt Anfangs des Schäumens wegen bei gelinder Hitze in einem Platintiegel.

Bei ruhigem Fluss der Masse bringt man ein Stückchen Cyankalium in den Tiegel und lässt sofort erkalten. Die Schmelze mit heissem Wasser und etwas Chlorammonium behandelt giebt einen Rückstand von unlöslichem grünen Chromoxyd resp. Uranoxydul, während die alkalische Lösung alle Phosphorsäure enthält; [verkohltes Seignettesalz statt kohlensaurem Natrium nach Werther⁸⁸⁾ ist nicht zu empfehlen].

Von Uranoxyd lässt sich Phosphorsäure auch dadurch trennen, dass man die Verbindung in Salzsäure löst, die Lösung mit überschüssigem, kohlensaurem Ammonium (Rose⁸⁷⁾, besser mit kohlensaurem Natrium übersättigt, und aus der filtrirten, alles Uran enthaltenden Flüssigkeit die Phosphorsäure direct mit „Magnesiagemisch“ abscheidet.

Der Niederschlag enthält indess besonders bei Anwendung von kohlensaurem Ammon zur Lösung kohlensaures Ammonium-Magnesium, und muss daher nach der Lösung zum zweiten Male gefällt werden.

Sind nicht nur Basen einer bestimmten Gruppe allein, sondern solche aus verschiedenen Gruppen (neben einander) von der Phosphorsäure zu trennen, so gelingt die Ueberführung der letzteren in eine durch Ammoniak nicht fällbare Verbindung nach den meisten der bisher erwähnten Methoden nicht oder doch nur sehr mühsam.

Am einfachsten könnte man die Lösung nach Zusatz von genügend Weinsäure oder Citronensäure mit Ammoniak übersättigen und, wie früher erwähnt, direct mit „Magnesiagemisch“ fällen. Es dürfen indess bei dieser Methode mehrere störende Umstände, die später erörtert werden müssen, nicht übersehen werden.

Bei weitem am sichersten und genauesten lässt sich die Phosphorsäure aus allen in Säuren löslichen Phosphaten durch molybdänsaures Ammon, am besten in salpetersaurer Lösung abscheiden. Aus der Lösung des gelben Niederschlages in Ammoniak wird durch „Magnesiainxur“ die Phosphorsäure gefällt.

Die fast unbeschränkte Anwendbarkeit der Methode macht dieselbe besonders dann äusserst schätzbar, wenn es sich nicht um gleichzeitige Bestimmung der Phosphorsäure begleitenden Basen handelt. Diese Methode muss später ausführlich besprochen werden.

Wie aus dem im Vorbergehenden Gesagten hervorgeht, lässt sich die Phosphorsäure unter allen Umständen durch vorbereitende Operationen in solche Verbindungen überführen, die direct der endgültigen Bestimmung der Phosphorsäure aus ammoniakalischer Lösung dienen können. Je nach der Art der ursprünglichen Verbindung der Phosphorsäure sind die Mittel zum Zweck verschieden und den Umständen entsprechend oft von nur sehr beschränkter Anwendbarkeit. Möge eine kurze Uebersicht derselben folgen:

Die Trennung mittelst Schwefelsäure und Alkohol ist nur bei den Verbindungen der Phosphorsäure mit den alkalischen Erden und mit Blei mit Vortheil ausführbar. — Die Trennung mittelst Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium gelingt gut bei allen den Metallen, die als Schwefelmetalle gefällt werden können, nicht aber falls noch andere Basen vorhanden sind.

Schmelzen mit kohlensaurem Natrium-Kalium bewirkt zwar in den meisten Fällen Umsetzungen in unlösliche Base und lösliches Phosphat, aber letzterem ist oft noch ein lösliches Doppelsalz einer Base (Zink) und Alkali beigemischt.

Die Fällung der Phosphorsäure aus ammoniakalischer Tartrat- oder Citratlösung giebt recht gute Resultate, jedoch nur unter Befolgung besonderer Vorsichtsmaassregeln.

Eine Scheidung aller Basen von der Phosphorsäure wird nur durch Molybdänlösung erreicht, da sie die Anwendung stark saurer Lösungen gestattet.

Um die so auf die eine oder andere Weise gewonnenen oder ursprünglich schon vorhandenen in Wasser oder Essigsäure gelösten Phosphorsäureverbindungen quantitativ zu bestimmen, sind eine grosse Anzahl von Methoden in Anwendung gebracht worden.

a. Maassanalytische Bestimmung der Phosphorsäure.

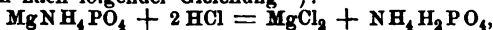
Dieselbe kann ausser nach einer der später angeführten Methoden durch Titration mit Normalalkali ausgeführt werden³⁹⁾.

A. Mollenda⁴⁰⁾ titirt in Superphosphaten, von denen er 10 g 4 Stunden mit $\frac{1}{2}$ Liter Wasser digerirt, nachdem er 100 ccm des Filtrats (2 g Substanz) mit überschüssigem Natriumoxalat gekocht und filtrirt hat, die lösliche Phosphorsäure durch Soda und Lackmus auf Blau nach folgender Gleichung: $2\text{NaH}_2\text{PO}_4 + \text{Na}_2\text{CO}_3 = 2\text{Na}_2\text{HPO}_4 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$.

Superphosphate mit freier Säure müssen vorher durch Soda bis zur bleibenden Trübung neutralisirt werden. Die Filtration der Lösung vom Calciumoxalat wird durch Anwendung von Natronlauge resp. Ammon mit Phenolphthalein oder mit dem Poirrier'schen Orange N. 3 oder mit Helianthin^{41) 42) 43)} als Indicatoren vermieden.

O. Schlickum⁴⁴⁾ titirt in kalkfreier Lösung mit Cochenilletinctur, bis nach Bildung des einbasischen Phosphats der Farbenwechsel in Violett eintritt.

Stolba⁴⁵⁾ scheidet die Phosphorsäure zunächst als Ammonmagnesiumphosphat ab, wäscht mit Alkohol und titirt mit Normalsalzsäure und Cochenille als Indicator bis gelbroth nach folgender Gleichung⁴⁶⁾:



1 ccm Normalsalzsäure = 0,04724 g P_2O_5 .

Thomson⁴⁷⁾ titirt die mit Methylorange versetzte Lösung mit Normalkalilauge bis blassgelb, d. h. bis zur Bildung von zweifachsaurem orthophosphorsaurem Kalium. Mit Hülfe von Phenolphthalein lässt sich nun nach weiterem Zusatz von Kalilauge an der eintretenden Rothfärbung der Uebergang des zweifachsauren Salzes in das einfachsaure erkennen. 1 ccm Normalkalilauge entspricht dann 0,09448 g P_2O_5 .

Mit Hülfe dieser Reactionen soll nach Bongartz⁴⁸⁾ die Bestimmung der Phosphorsäure titrimetrisch auch bei Anwesenheit von Calcium-, Magnesium-, Eisen- und Aluminiumsalzen möglich sein. — Wenn eine salzsaure Lösung von einfach-saurem, phosphorsaurem Calcium bei Anwesenheit von Methylorange mit Kalilauge bis zur Gelbfärbung versetzt wird, so hat sich gerade Monocalciumphosphat gebildet. Titirt man nun die Lösung nach Zusatz von Phenolphthalein

mit Normalkalilauge auf Roth, dann soll die Reaction nach folgender Gleichung verlaufen sein: $2\text{CaH}_4(\text{PO}_4)_2 + 2\text{CaCl}_2 + 6\text{KOH} = \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + 6\text{H}_2\text{O} + \text{CaH}_2\text{PO}_4 + \text{K}_2\text{HPO}_4 + 4\text{KCl}$. 168 KOH entsprechen dann 142 P_2O_5 .

Bei Gegenwart einer zur Bildung von Tricalciumphosphat genügenden Menge von Calciumchlorid oder eines Ueberschusses desselben geht dagegen das Monocalciumphosphat durch Zusatz von Kalilauge ganz in Tricalciumphosphat über: $\text{CaH}_4(\text{PO}_4)_2 + 2\text{CaCl}_2 + 4\text{KOH} = \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + 4\text{KCl} + 4\text{H}_2\text{O}$. 224 KOH entsprechen jetzt 142 P_2O_5 . Eisenoxyd- und thonerdefreie Phosphorsäurelösungen können demnach nach Zusatz von Chlorcalcium leicht titirt werden ⁴⁹⁾.

Emmerling ¹⁵²⁾ benutzt dieselben Reactionen zur Bestimmung der Phosphorsäure in Superphosphaten, doch führt er die Titration der freien Phosphorsäure mit Methylorange und des Monocalciumphosphats mit Phenolphthalein als Indicatoren durch Natronlauge in getrennten Flüssigkeitsmengen aus und lässt die mit Chlorcalcium versetzte Phosphatlösung in die Natronlauge tropfen, um vollständige Bildung von Tricalciumphosphat zu erreichen.

Die gleichen Reactionen sollen bei einer in Salzsäure gelösten Eisen- oder Aluminiumphosphatlösung eintreten, in der sich nach Neutralisation der freien Salzsäure die Salze $\text{Fe}_2\text{H}_3(\text{PO}_4)_3$ resp. $\text{Al}_2\text{H}_3(\text{PO}_4)_3$ neben Fe_2Cl_6 resp. Al_2Cl_6 befinden, welche durch Zusatz von Normal-Kalilauge bis zur Röthung des Phenolphthaleins ⁵⁰⁾ als neutrale Salze gefällt werden.

Aus einem Gemisch von Calcium- und Eisenphosphaten ist letzteres zunächst zu fällen und getrennt zu behandeln.

Maly ⁵¹⁾ fällt durch titrirte Natronlauge und Bariumchlorid und misst den Ueberschuss an Alkali in heisser Lösung durch Salzsäure unter Zusatz von Corallin.

Jones ⁵²⁾ entfernt zunächst die Schwefelsäure durch Kochen mit Bleioxyd, versetzt mit Chlorcalcium und titrirt Ammoniak, dessen Ueberschuss zurückgemessen wird.

Zur maassanalytischen Bestimmung der Phosphorsäure wurden ausserdem noch zahlreiche andere Reactionen verwendet.

Man suchte die Phosphorsäure in essigsaurer Lösung als Eisenphosphat zu bestimmen, Davy ⁵⁴⁾ mit Anwendung von Gallussäure zur Erkennung der Endreaction; Liebig wandte Blutlaugensalz ⁵⁵⁾ oder Rhodankalium ⁵⁶⁾ als Indicatoren an. Baewsky ⁵⁷⁾ löste das mit einem Ueberschuss von essigsaurem Eisenoxyd niedergeschlagene Eisenphosphat in Salzsäure, reducirte mit Natriumsulfit und titrirte mit Chamäleon. Aus der Menge des gefundenen Eisens berechnete er den Gehalt an Phosphorsäure nach der Formel $\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_2$. Nach Schirmer, Way und Ogston ⁵⁸⁾ hat die aus saurer Lösung bei einem Ueberschusse von Natriumphosphat gefällte Verbindung indess keine constante Zusammensetzung ⁵⁹⁾ ⁶⁰⁾ ⁶¹⁾. Die Methode ist nicht genau ⁵⁸⁾.

Ebenso wurde Aluminiumacetat zur Fällung der Phosphorsäure und zwar in neutraler oder essigsaurer Lösung vorgeschlagen ⁶²⁾, da das sich bildende Aluminiumphosphat $\text{Al}_2(\text{PO}_4)_3$ in Ammoniak etwas löslich ist. Als Indicator wurde eine weingeistige Lösung von Brasilin verwendet, das beim Erwärmen mit verdünntem Aluminiumacetat blauviolett wird.

Auch Silbernitrat wurde zur titrimetrischen Bestimmung der Phosphorsäure benutzt ⁶³⁾, und die Ausführung der Methode in folgender Weise empfohlen ⁶⁴⁾.

Die Phosphatlösung wird im Messkolben mit titrirtem Silbernitrat versetzt, die Flüssigkeit unter Erhitzen genau mit Ammoniak neutralisirt und zur Marke aufgefüllt. In einem Theile des Filtrates wird dann das überschüssig zugesetzte Silber nach der Mohr'schen oder Volhard'schen Methode zurücktitrirt. Es ist zu beachten, dass das Silberphosphat in freien Säuren, Ammoniak und Ammonsalzen löslich ist, dass ferner die Anwesenheit mancher durch Silbersalze fällbarer Säuren das Resultat unbrauchbar machen kann.

Durch Fällung einer essigsäuren Phosphatlösung mit Bleiacetat erhält man dreibasisch-phosphorsaures Blei, welches zwar in verdünnter Salpetersäure, nicht aber in Natriumacetat und nur sehr wenig in Essigsäure löslich ist ⁶⁵⁾ ⁶⁶⁾ ⁶⁷⁾. Bei Abwesenheit von Salz- und Schwefelsäure lässt sich demnach diese Reaction zur titrimetrischen Phosphorsäurebestimmung benutzen. Die mit Natriumacetat versetzte Phosphorsäurelösung (event. von Eisen- und Aluminiumphosphat abfiltrirt) wird mit $\frac{3}{10}$ Bleinitratlösung (1 ccm = 0,00714 P_2O_5) in der Wärme anstitrirt, indem man die durch Schütteln und Stehenlassen geklärte Flüssigkeit bis zum Verschwinden neuer Fällungen mit kleinen Mengen Bleisalzlösung versetzt, event. einen Ueberschuss mit $\frac{1}{10}$ Natriumammoniumphosphatlösung zurückmisst.

Leichter gelingt nach Schwarz ⁶⁸⁾ die Bestimmung durch Zurücktitriren des im Ueberschuss zur Phosphatlösung hinzugesetzten $\frac{3}{10}$ -Bleisalzes mittelst doppelt-

besser $\frac{3}{10}$ -einfach-chromsauren Kaliums bis zur Rothfärbung eines Probetropfens durch Silbernitrat.

Endlich lässt sich die Phosphorsäure in essigsaurer Lösung auch durch Urannitrat⁶⁹⁾ oder Uranacetat⁷⁰⁾ titrimetrisch bestimmen. Letztere fallen die Phosphorsäure beim Kochen vollständig quantitativ nach folgender Gleichung: $R'_2HPO_4 + UrO_2(C_2H_3O_2)_2 = UrO_2HPO_4 + 2R'C_2H_3O_2$.

Ist freie Mineralsäure vorhanden, so muss dieselbe zuvor nahezu neutralisirt²⁶⁴⁾ und die Lösung mit Natriumacetat versetzt werden. Ein hierdurch entstehender Niederschlag ist besonders zu untersuchen⁷⁰⁾. Die Methode ist anwendbar bei Anwesenheit von Kalium-, Natrium-, Magnesium-, Calcium- und Bariumsalzen. Das Ende der Reaction wird an der rothbraunen Färbung erkannt, welche ein aus der titrirten Flüssigkeit herausgenommener Tropfen mit einer Lösung von Ferrocyankalium giebt⁷⁰⁾ 71), oder an der dunkelgrünen, welche beim Ende der Reaction nach Zusatz von Cochenilletinctur entsteht²⁶⁵⁾ 261). Bei Ausführung der Bestimmung ist indess eine grosse Menge von Umständen zu beachten, welche die Genauigkeit des Resultates je nach Art des zu untersuchenden Materials und der angewendeten Lösungen beeinflussen. Es möge deshalb eine ausführliche Beschreibung der sogenannten „Uranmethode“ bei der später folgenden Besprechung der hierher gehörigen, bei agriculturchemischen Untersuchungen üblichen Methoden Platz finden, zumal dieselbe für die Praxis eine ausserordentliche Bedeutung gewonnen und deshalb eine sehr sorgfältige Bearbeitung gefunden hat.

Nach A. Ordynsky¹⁶⁰⁾ lässt sich die lästige Tüpfelmethode vermeiden, wenn Cochenilletinctur als Indicator benutzt wird, welche mit löslichen Uransalzen eine dunkelgrüne Färbung giebt und direct der Phosphorsäurelösung zugesetzt werden kann.

Die gleiche Reaction verwendet Ch. Malot¹⁶¹⁾, der zunächst die Phosphorsäure durch Citromagnesialösung fällt und das in Salpetersäure gelöste Ammonmagnesiumphosphat nach Zusatz von Cochenilletinctur vorsichtig mit Ammoniak neutralisirt. Die klare, violette Lösung wird mit wenig Natriumacetat versetzt und in der Siedhitze mit Urannitrat titrirte, wobei nach Beendigung der Fällung der Phosphorsäure grünblaue Färbung eintritt.

b. Gewichtsanalytische Bestimmung der Phosphorsäure.

Von den vorerwähnten zur Maassanalyse verwendeten Reactionen ist kaum eine, die nicht auch zur gewichtsanalytischen Bestimmung der Phosphorsäure herangezogen wäre.

1. Bestimmung durch Eisenoxydsalze in wässrigen und essigsauren Phosphatlösungen.

Die ursprüngliche von Berthier angegebene Methode der Fällung der sauren Phosphatlösung nach Zusatz eines schwachen Ueberschusses von Eisenchlorid von bekanntem Gehalt durch eben genügende Mengen Ammoniak giebt ungenaue Resultate⁸⁷⁾, doch lässt sich dieselbe nach v. Kobell⁷²⁾ mit Vortheil dahin abändern, dass statt Ammoniak zur Fällung der an Eisen gebundenen Phosphorsäure aus kalter Lösung Calciumcarbonat, besser Bariumcarbonat verwendet wird. In dem gewogenen Niederschlage ergibt sich nach Abzug der Menge des Bariumcarbonats und derjenigen des zugesetzten Eisenoxyds die Menge der Phosphorsäure. Schwefelsäure muss aus der zu bestimmenden Lösung zuvor entfernt werden.

Einfacher fällt man bei Abwesenheit von Thonerde und Bleioxyd nach Zusatz titrirter Eisenchloridlösung durch Natriumacetat oder besser Ammoniumacetat aus annähernd mit Ammoniak neutralisirter Lösung, wäscht den Niederschlag mit heissem, essigsaurem Ammon haltendem Wasser aus und glüht denselben wiederholt unter Zusatz von etwas Salpetersäure bis zum constanten Gewicht (Schulze, Fresenius⁷³⁾).

Weeren⁷⁴⁾ verwendet dagegen eine salpetersaure Lösung des Phosphates und Eisennitrat von bekanntem Gehalt, dampft zur Trockne und erhitzt auf 160°, bis die Salpetersäure verjagt ist. Die nicht zersetzten Nitrats der starken Basen werden nun mit Wasser ausgezogen, der geglähte und gewogene Rückstand giebt nach Abzug des Eisenoxyds den Gehalt an Phosphorsäure. Salzsäure und Schwefelsäure dürfen nicht zugegen sein. Dieser Umstand und andere Schwierigkeiten machen die Methode nicht empfehlenswerth.

2. Bestimmung resp. Abscheidung als dreibasches phosphorsaures Silber.

Bei Anwesenheit von nur starken Basen und Abwesenheit von Ammonsalzen kann die Phosphorsäure als Ag_3PO_4 in der Weise bestimmt werden, dass deren

salpetersaure Lösung, die von Chlor durch Abdampfen oder Fällern, von Ammonsalzen durch Erhitzen mit Natron zuvor befreit sein muss, mit genügend Silbernitrat oder Silbercarbonat ⁷⁶⁾ wiederholt zur Trockne gedampft und der Rückstand mit Wasser auf dem Filter bis fast zum Aufhören der Silberreaction ausgewaschen wird. Das Silberphosphat wird nun vom Filter in einen Porzellantiegel gebracht, dasselbe mit wenig Salpetersäure gewaschen, und die zur Trockne gebrachte Masse geglüht und gewogen. Man umgeht das Abdampfen der Salpetersäure, wenn man mit Kali bis zur schwachen Fällung von Silberoxyd neutralisirt und Essigsäure bis zu schwach saurer Reaction zufügt.

Statt das Silberphosphat zu wägen, kann man auch aus dem gewaschenen Niederschlag das Silber durch Salzsäure entfernen und im Filtrat die Phosphorsäure z. B. mit Magnesia bestimmen ⁷⁶⁾, oder nach Spencer mit Uran titriren ²⁸⁶⁾.

3. Abscheidung als phosphorsaures Quecksilberoxydul.

Nach Rose ⁷⁶⁾ wird durch überschüssiges metallisches Quecksilber die Phosphorsäure bei Abwesenheit schwacher Basen in salpetersaurer Lösung als phosphorsaures Quecksilberoxydul abgeschieden, wenn man den Rückstand der Lösung auf dem Wasserbade wiederholt mit wenig Wasser eindampft, bis sich keine sauren durch Ammoniak nachweisbaren Dämpfe mehr entwickeln. Aus der auf ein Filter gebrachten Masse lässt sich dann überschüssiges Quecksilbersalz mit den Nitraten der starken Basen ausziehen, während phosphorsaures und basisch salpetersaures Quecksilberoxydul gemischt mit metallischem Quecksilber zurückbleibt. Das gut getrocknete Filter nebst Inhalt wird nun im Platintiegel mit gepulvertem kohlen-saurem Natron bedeckt und Anfangs gelinde, später bis zum Schmelzen der Masse erhitzt. Die wässrige Lösung derselben wird mit Salzsäure übersättigt und die Phosphorsäure darin durch Magnesiagemisch (s. später) gefällt; schwache Basen wirken sehr störend ³⁶⁾ 77). Statt durch metallisches Quecksilber kann die Abscheidung der Phosphorsäure auch durch salpetersaures Quecksilberoxydul und etwas Oxydsalz unter Neutralisation der überschüssigen Säure mit Alkalihydrat bis zum Entstehen eines bleibenden rothen Niederschlages von Quecksilberoxyd geschehen. Der Rückstand auf dem Filter wird im Porzellantiegel mit gewogenen Mengen Kupferoxyd geglüht, dessen Gewichtszunahme der Phosphorsäuremenge entspricht ⁷⁸⁾.

4. Abscheidung durch Calcium-, Barium- oder Bleisalze.

Bei Anwendung von Calciumsalzen ist der in wässrigen Lösungen von Phosphorsäure durch Ammoniak entstehende Niederschlag ²⁸⁶⁾ reines Phosphat, während bei Benutzung von Bariumsalzen ⁷⁹⁾ der Niederschlag Chlorbarium enthält ⁸¹⁾. Bleioxydsalze fallen auch aus essigsaurer Lösung die Gesamtmenge der vorhandenen Phosphorsäure. Sind Salzsäure, Schwefelsäure, Eisenoxyd und Thonerde vorhanden, so kann der aus fast neutralisirter Lösung mit überschüssigem Bleiacetat gefällte und mit warmem Ammoniacetat gewaschene Niederschlag mit Schwefelwasserstoff zersetzt werden, nachdem er in Salpetersäure gelöst wurde ⁸⁰⁾ 81). Das Filtrat wird sodann nach Zusatz von Ammoncitrat durch Magnesiagemisch gefällt (s. später).

Ist ausser Phosphorsäure nur noch Salpetersäure in der Lösung vorhanden, so kann die Bestimmung zweckmässig auch durch Eindampfen und Glühen mit gewogenen Mengen Bleioxyd stattfinden.

5. Bestimmung durch Uransalze.

Leconte ⁸⁰⁾ hat zuerst den in essigsauren Phosphatlösungen durch Uranacetat, und Arendt und Knop ⁸²⁾ den durch kohlensaures Uranoxyd-Ammoniak in der Hitze entstehenden Niederschlag (UO_2HPO_4) durch Wägung zu bestimmen gesucht. Durch Glühen geht der sehr schwer auszuwaschende Niederschlag in $\text{U}_2\text{P}_2\text{O}_{11}$ über, wobei etwa durch Reduction entstehendes Oxydulsalz durch Befeuchten des Niederschlages mit Salpetersäure in Oxyd überzuführen ist ⁸³⁾. Er enthält 20,06 Proc. P_2O_5 . Ist Eisenoxyd vorhanden, so wird dieses in salzsaurer Lösung durch Uranchlorür bis zum Verschwinden der Rhodaneisenreaction reducirt ⁸²⁾, sodann mit Ammoniak neutralisirt, und wie oben verfahren. Bei der grossen Schwierigkeit, den Niederschlag vollkommen auszuwaschen, ist es erklärlich, dass oft zu hohe Resultate für P_2O_5 gefunden werden ⁸³⁾.

6. Durch Wismuth.

Bei Abwesenheit von Salzsäure und Schwefelsäure oder nach Entfernung derselben, lässt sich die Phosphorsäure in salpetersaurer Lösung durch Wismuthnitrat (68,45 g neutrales, krystallisiertes Salz in 1 l Salpetersäure) als BiPO_4 mit einem

Gehalte von 23,28 Proc. P_2O_5 ⁸⁴⁾ bestimmen. Eisenoxyd geht beim Fällen in den Niederschlag, muss daher vorher reducirt werden ⁸⁶⁾. Ebenso wirkt Thonerde störend ⁸⁷⁾ ⁸⁸⁾, so dass die Methode gute Resultate nur bei Alkali- und Erdalkaliphosphaten giebt ⁸⁹⁾ ⁹⁰⁾. Der Niederschlag von Wismuthphosphat kann auch nach dem Auswaschen durch Ammoniak und Schwefelammon zersetzt und im Filtrat die Phosphorsäure nach Entfernung des Schwefelwasserstoffs durch Chlor mittelst Uranacetat bestimmt werden ⁹¹⁾.

Die Bestimmung gelingt auch in der Weise, dass man zunächst die saure Phosphatlösung mit Soda gut neutralisirt, dann mit Wismuthsalz fällt. Der aus Wismuthphosphat und basischen Salzen bestehende Niederschlag wird mit Soda und Oxalsäure im Porzellantiegel zusammengeschmolzen und dadurch in Wismuth und Natriumphosphat zerlegt ⁹²⁾, dessen Bestimmung z. B. nach Nr. 8 keine Schwierigkeit bietet.

7. Durch Zinn.

Nach Reynoso ⁹³⁾ ⁹⁴⁾ wird die Phosphatlösung mit einer genau gewogenen, etwa achtfachen Menge reinen Zinns ⁹⁵⁾ (Stanniols) und viel Salpetersäure gekocht bis zur vollständigen Oxydation des Zinns. Dann wird der Rückstand abfiltrirt, ausgewaschen und bei gutem Luftzutritt geglüht. Das Gewicht, vermindert um die aus dem angewandten Zinn erhaltene Menge Zinnoxid, giebt die Phosphorsäure. Anwesenheit von Salzsäure kann das Resultat beeinträchtigen, ebenso dürfen Arsen und Antimon nicht anwesend sein ⁹⁶⁾. Diese Methode haben Reissig ⁹⁶⁾ und Andere ⁹⁷⁾ ⁹⁸⁾ nur zur Abscheidung der Phosphorsäure benutzt, indem sie mit concentrirter Salpetersäure 5 bis 6 Stunden bis zum klaren Absetzen des Niederschlages erhitzen. Der abfiltrirte und gewaschene Niederschlag wird möglichst vollständig in eine Platinschale gebracht und ebenso wie die Reste auf dem Filter durch wenig concentrirte Kalilauge in metazinnsaures und phosphorsaures Kalium verwandelt. Durch Schwefelwasserstoff und etwas Schwefelammon wird Schwefelzinn gebildet, nach dessen Fällung mit Essigsäure die Phosphorsäure im Filtrat durch Magnesialösung gefällt wird (s. später). Bei Anwesenheit von Eisenoxyd und Thonerde sollen auch diese sich dem Zinnphosphat beimischen ²⁵³⁾. Girard ⁹⁹⁾ will daher den Niederschlag mit wenig Königswasser behandeln, mit Ammoniak versetzen und nach Abscheidung von Eisensulfid durch Schwefelammon (Thonerde?) das Filtrat, welches Schwefelzinn gelöst enthält, direct mit Magnesialösung fällen. Auch mit Zinnchlorid in schwach saurer Lösung soll die Abscheidung der Phosphorsäure gelingen ²⁶⁸⁾.

8. Durch Bestimmung der Phosphorsäure als pyrophosphorsaures Magnesium.

Diese Methode lässt sich nur dann direct anwenden, wenn die Lösung durch Ammoniak allein nicht getrübt wird, oder wenn keine solche Säuren vorhanden sind, die ebenfalls mit ammoniakalischer Magnesialösung einen Niederschlag geben, wie z. B. Arsensäure. Ferner ist die Anwesenheit grösserer Mengen von schwefelsauren Salzen oder von Kaliumverbindungen zu vermeiden, da diese zum Theil in den Niederschlag eingehen oder in anderer Beziehung durch Fällung basischer Salze Fehler verursachen können ⁶³⁾ ¹⁰⁰⁾ ¹⁰¹⁾.

Aus diesen Gründen ist die zur Fällung zu benutzende sogenannte Magnesiamixtur (deren Bereitung s. später) nicht aus Magnesiumsulfat, sondern aus Magnesiumchlorid und Ammoniumchlorid nebst Ammoniak herzustellen ¹⁰²⁾. Lässt sich die Verunreinigung des Niederschlages durch basische Salze oder durch Kali oder bei Vorhandensein von Carbonaten durch kohlen-saures Ammon-Magnesium nicht vermeiden, so muss der wenig ausgewaschene Niederschlag in Salzsäure gelöst und nach Zusatz von einigen Tropfen Magnesialösung ¹⁰³⁾ noch einmal mit Ammoniak ausgefällt werden. Wenn Kubel ¹⁰⁰⁾ diese Operation in jedem Falle ausführen will, da immer, wenigstens bei Anwendung der früher üblichen schwefelsäurehaltigen Magnesiamixtur, ein wenig basisches Magnesiumsulfat und auch Magnesia beim Erwärmen ¹⁰⁴⁾ sich dem Magnesiumammoniumphosphat beimege, so hält Kissel das nicht für zulässig, da eben diese geringe Beimengung den Fehler ausgleiche, der durch die nicht vollständige Unlöslichkeit des Niederschlages in Ammoniak beim Auswaschen hervorgerufen werde ¹⁰¹⁾ ¹⁰⁵⁾ ¹⁰⁶⁾ ¹⁰⁷⁾. Jedenfalls ist die Löslichkeit des phosphorsauren Ammonmagnesiums in verdünntem Ammoniak eine sehr geringe ¹⁰⁰⁾ ¹⁰³⁾ ¹⁰⁸⁾ ¹⁰⁹⁾ (1 l löst etwa 2 mg des Salzes), bei Anwesenheit von Ammonsalzen tritt aber eine Vergrößerung derselben ein, die durch geringen Ueberschuss von Magnesiumsalzen jedoch wieder aufgehoben wird ¹⁰¹⁾ ¹¹⁰⁾. Eine Correctur des Resultates wegen der Löslichkeit des Niederschlages anzubringen, ist jedenfalls überflüssig ¹¹¹⁾; dagegen empfiehlt es sich, in zweifelhaften Fällen

den geglühten Niederschlag mit Silbernitratlösung auf seine Reinheit zu prüfen ¹¹²⁾. Verunreinigungen werden durch Gelbfärbung angezeigt.

Die directe Anwendung dieser Methode ist, wie erwähnt, ziemlich beschränkt, da nur die Verbindungen der Phosphorsäure mit den Alkalien und der Magnesia sich ohne vorangehende Behandlung durch Magnesiamixtur fällen lassen. Bei der grossen Genauigkeit aber, mit der sich die Phosphorsäure in dieser Weise bestimmen lässt, ferner dem ausserordentlichen Interesse, welches vor allem die Agriculturchemiker zum Theil angeregt durch die Bedürfnisse der Praxis der Auffindung resp. Ausarbeitung einer durchaus genauen Bestimmungsmethode der Phosphorsäure in den landwirtschaftlichen Producten und Hilfsstoffen entgegenbrachten, wurde von den verschiedensten Seiten der Vervollkommnung dieser Methode die grösste Aufmerksamkeit geschenkt.

Besonders war es der Handel mit Hülfsdüngern (sogenannten Kunstdüngern), welcher bei der Wichtigkeit der Phosphorsäure für die Pflanzenernährung und bei dem grossen Bedarf an Phosphaten seitens der Landwirthschaft um so weniger einer genauen Bestimmung des Gehaltes der Waare entbehren konnte, je mehr die landwirthschaftlichen Versuchstationen bemüht waren, die Resultate der Forschungen über den Werth der Pflanzennährstoffe im Allgemeinen zu verbreiten und die Landwirthe speciell auf die Abhängigkeit der Grösse der Wirkung von dem Gehalte der Dünger aufmerksam zu machen.

In den meisten Fällen bietet indess der Handel die Phosphorsäure in Verbindung mit Kalk, sehr oft auch mit Eisenoxyd und Thonerde, so dass eine Trennung dieser Basen von der Phosphorsäure der Bestimmung derselben nach der sogenannten Magnesiamethode vorausgehen muss.

a) Falls nur Kalkphosphate vorliegen, kann man die Lösung nach Zusatz von genügend Natriumacetat durch Ammoniumoxalat (auf 3 g Substanz etwa 2 bis $2\frac{1}{2}$ g in Lösung) vom Kalk befreien ¹¹³⁾ ¹¹⁴⁾ ¹¹⁵⁾ ¹¹⁶⁾ ¹¹⁷⁾ und sodann im Filtrat die Phosphorsäure mit Magnesiamixtur fällen, doch soll diese Methode bei Anwendung von wenig Magnesiamixtur zu niedrige, bei Magnesiaüberschuss zu hohe Resultate geben ¹¹⁸⁾. Sie wird kaum angewendet ¹¹⁹⁾.

b) Ist neben Kalk noch Eisen und Thonerde vorhanden, wie bei allen Mineralphosphaten und unreinen Knochenmehlen, so müssen diese, um die directe Fällung der Phosphorsäure durch Magnesiamischung zu ermöglichen, durch Zusatz gewisser organischer Säuren im Ueberschuss in Lösung erhalten werden. Bei Anwendung von Weinsäure ¹²⁰⁾ ist der Niederschlag eisen- und thonerdehaltig, falls nicht ein grosser Ueberschuss derselben nebst Ammoniak in verdünnter Lösung angewendet wird ¹²¹⁾; es fällt sogar aus Mischungen von Magnesiumsulfat, Ammonchlorid, Weinsäure und Ammoniak in gewissem Verhältniss nach einiger Zeit schon ohne Zusatz von Phosphorsäure ein sandiger Niederschlag ¹²⁴⁾, dessen Entstehung aber durch einen Ueberschuss von Ammonchlorid verhindert werden kann ¹²⁵⁾.

Zur vollständigen Abscheidung der Phosphorsäure in Ammontartratlösung bedarf es 24 bis 36 Stunden Stehens in der Kälte; Weinsäure im Niederschlage soll durch Glühen zerstört werden. Nach längerem Erhitzen des Rückstandes mit Salzsäure zur Ueberführung der Pyrophosphorsäure in Orthophosphorsäure wird wieder mit Ammoniak gefällt ¹²⁶⁾. Ein längeres Kochen des Magnesiumpyrophosphates mit starken Säuren, am sichersten mit Schwefelsäure, welche jedoch der früher erwähnten Beeinträchtigung des Resultates wegen besser durch Salzsäure ersetzt wird, ist nothwendig, da die pyrophosphorsaure Magnesia durch Ammoniak nur unvollkommen und allmählig gefällt wird ¹²⁷⁾.

Statt der Weinsäure wird besser Citronensäure oder Ammoncitrat angewendet ¹¹⁶⁾ ¹²⁰⁾ ¹²¹⁾ ¹²²⁾ ¹²⁸⁾, doch ist auch dann der Niederschlag mehr oder weniger verunreinigt (mit Kieselsäure) ⁸⁵⁾ ¹²⁹⁾ ¹³⁰⁾ ³⁰⁹⁾ und kann nach Joulie nicht direct gewogen werden ¹¹⁸⁾ ¹³⁰⁾, sondern wird am besten mit Ueberschuss titirt. Zur Fällung benutzt Joulie eine Lösung von 400 g Citronensäure, 20 g Magnesiumcarbonat und 500 ccm Ammoniak von 22° B. im Liter. Eine vorausgehende Abscheidung des Kalkes durch Oxalsäure, wie vorgeschlagen wurde ¹⁰⁷⁾ ¹¹⁴⁾ ¹¹⁷⁾, ist unnöthig.

Wegen der angeblichen Löslichkeit des Ammonmagnesiumphosphates in Citratlösungen ist vorgeschlagen worden, für jedes Gramm angewandeter Citronensäure 0,0015 g Magnesiumpyrophosphat dem Resultate hinzuzufügen ¹⁰⁷⁾, doch ist die Correctur bei Anwendung eines grossen Ueberschusses der Magnesiamixtur zur Fällung unnöthig ¹¹⁰⁾, zumal wenn die Abscheidung des Niederschlages durch oft wiederholtes Umrühren und längeres Stehenlassen der Flüssigkeit unterstützt wird.

Will man den erhaltenen Niederschlag von Ammonmagnesiumphosphat durch Wägung bestimmen, so ist nach Herzfeld und Feuerlein ¹³¹⁾ derselbe zu lösen und noch einmal mit Ammoniak zu fällen, weil sich stets eine kleine Menge eines Calciumdoppelsalzes von der Zusammensetzung $\text{CaNH}_4\text{PO}_4 + x\text{H}_2\text{O}$ der ersten

Fällung beimischt. Weitere Angaben über das Verhalten des aus Citratlösungen erhaltenen Magnesiumammonphosphats s. bei „citratlösliche Phosphorsäure“.

c) So sehr daran gelegen ist, eine möglichst rasch ausführbare Methode zur Bestimmung der in beliebigem Material vorkommenden Gesamtmenge an Phosphorsäure zu besitzen, so konnten sich doch die vorerwähnten Methoden nicht allgemeine Geltung verschaffen, weil ihre Ausführung in einfacher Art mancherlei Fehlerquellen einschliesst, deren Vermeidung keine bedeutsame Zeitersparnis gestatten würde. Lässt sich daher die Phosphorsäure nicht direct mit Magnesiagemisch fällen, und will man in kalkhaltigen Lösungen auch nicht die Titrimethode mittelst Uranlösung anwenden, so greift man am zweckmässigsten zur sogenannten „Molybdänmethode“, die unter allen Methoden der Phosphorsäurebestimmung die zuverlässigsten und genauesten Resultate liefert.

Sonnenschein schlug zuerst vor²⁰⁾, das von Struve und Svanberg⁵⁾ angegebene Reagens auf Phosphorsäure zur quantitativen Abscheidung derselben zu verwenden, den gelben Niederschlag in Ammoniak zu lösen, die Phosphorsäure mit Magnesiagemisch zu fällen und als pyrophosphorsaure Magnesia zu bestimmen.

Durch Ammoniummolybdat wird also dieser ursprünglichen Methode zufolge lediglich die Phosphorsäure gesammelt und in eine Form gebracht, welche die Anwendung der als genau bekannten sogenannten „Magnesiamethode“ in ammoniakalischer Lösung gestattet.

A. Die Abscheidung des gelben Niederschlages.

Die Fällung der Phosphorsäure durch eine salpetersaure Lösung von Ammoniummolybdat gelingt am besten in salpetersaurer Lösung, doch können auch andere Säuren in nicht zu grosser Menge zugegen sein. Von diesen wirkt die Anwesenheit von Essigsäure nicht störend auf die Fällung³⁾, freie Salzsäure dagegen und deren Salze¹³²⁾, Weinsäure, Citronensäure und deren Salze¹³³⁾, sowie grosse Mengen von Ammonsalzen beeinträchtigen zwar die Ausscheidung^{134) 270)}, verhindern aber die vollständige Fällung nicht, wenn längere Zeit gekocht wird. Nach eigenen Versuchen wirken selbst grössere Mengen von Weinsäure nur verzögernd auf die Fällung, doch gelingt es, die angewandte Menge Phosphorsäure vollständig im Niederschlage wieder zu erhalten, wenn nur stark und lange erhitzt wird. Ebenso lässt sich die Phosphorsäure in citronensäurehaltigen Lösungen direct durch Molybdänlösung fällen; es ist dabei indess immer zu beachten, dass die Fällung langsamer vor sich geht. Anwesenheit von Schwefelsäure, Eisen- und Aluminiumchlorid schadet nicht¹³⁵⁾. Bei Anwesenheit von Kieselsäure und Arsen säure (s. früher) kann der Niederschlag auch diese enthalten und das Resultat erhöht werden, doch soll nach einigen Beobachtern Kieselsäure zwar den gelben Niederschlag verunreinigen können, aber später beim Behandeln mit Ammoniak unlöslich zurückbleiben, wodurch deren Entfernung möglich werde¹³⁶⁾.

Der Abscheidung günstig ist nicht zu grosse Concentration der Lösung, nicht zu hoher Säuregehalt und Anwesenheit einiger Salze, besonders des Ammonnitrats¹³²⁾; bei Neutralisation saurer Lösungen mit Ammoniak scheidet sich deshalb in vielen Fällen von Neuem ein Niederschlag ab. Um das Entstehen des Niederschlages in Lösungen zu beschleunigen, wurde auch vorgeschlagen¹³⁷⁾, mit wässriger Ammonmolybdatlösung zu fällen, weil in stark sauren Flüssigkeiten die Fällung verzögert werde; ebenso wird durch angenäherte Neutralisation der Lösung schnelle Ausfällung erreicht¹³⁸⁾.

Die Abscheidung des gelben Niederschlages erfolgt aus salpetersauren Lösungen, in denen sich keine die Fällung verzögernden Einflüsse geltend machen, schon in der Kälte vollständig, aber langsam (nach mehreren Stunden); häufiges Umrühren befördert die vollständige Fällung, doch ist deren Dauer wesentlich abhängig von der Menge des zugesetzten Molybdänsalzes, derart, dass mit der Abnahme der zugesetzten Molybdänsäuremengen zur vollständigen Abscheidung der Phosphorsäure ein längeres Stehenlassen der Lösungen erforderlich wird.

Eigene Versuche ergaben das Resultat, dass in der Kälte bei grossem Ueberschuss von Molybdänsäure alle Phosphorsäure schon nach einer Stunde gefällt war, während bei einem gewissen, immerhin noch zur Fällung genügenden Minimum an vorhandener Molybdänsäure selbst durch fleissiges Umrühren erst nach zwei Tagen vollständige Abscheidung der Phosphorsäure zu erreichen war.

Rascher und durch geringere Mengen Molybdänsäure erfolgt die Fällung der Phosphorsäure unter Anwendung von Wärme¹³⁹⁾.

Nach älteren Vorschriften soll die Abscheidung während mehrerer Stunden bei etwa 40° bis 60° geschehen¹⁴⁰⁾, oder durch ein- bis zweistündiges Erhitzen auf 80°¹⁴¹⁾.

Durch Kochen der Lösung lässt sich indeess vollständige Fällung schon nach 10 Minuten erreichen ¹³⁸⁾.

Soll die Abscheidung der Phosphorsäure durch Molybdänlösung vollständig sein, so muss das Fällungsmittel im grossen Ueberschuss angewandt werden. Ueber ein gewisses Minimum hinausgehende Verminderung des Molybdänsäurezusatzes hat zur Folge, dass ein Theil der Phosphorsäure gelöst bleibt. Ueberschuss von Phosphorsäure lässt die gelbe Verbindung überhaupt nicht entstehen ^{20) 133) 135)}.

In jedem einzelnen Falle muss geprüft werden, ob nach der Fällung die Lösung frei von Phosphorsäure ist. Man bringt zu diesem Zweck einen Theil der klaren über dem Niederschlage stehenden Flüssigkeit mit der Pipette in ein Becherglas, fügt nicht zu wenig Molybdänsäurelösung hinzu und kocht. Entsteht noch ein gelber Niederschlag, so muss die dem Versuch dienende Theilprobe mit der ursprünglichen Flüssigkeit wieder vereinigt, und die Fällung der Phosphorsäure durch erneuten Zusatz von Molybdänsäurelösung vollendet werden. Die Fällung war dagegen beendet, wenn durch Kochen sich in der Probe kein oder ein weisser bis gelblicher Niederschlag absetzt, der nur aus saurem Ammoniummolybdat besteht. War nur sehr wenig Phosphorsäure vorhanden, so mischt sich dem gelben Niederschlage oft ein weisser bei, so dass es schwierig ist, aus der Farbe des Niederschlages auf Anwesenheit von Phosphorsäure zu schliessen; in diesem Falle erscheint aber die über der compacteren Fällung stehende Flüssigkeit mehr oder weniger trüb von fein vertheiltem gelben Niederschlage und ist auf Phosphorsäure weiter zu behandeln.

B. Bereitung der Fällungsmittel.

Als Fällungsmittel wendet man eine Auflösung von Ammonmolybdat in Salpetersäure an ²⁰⁾. Rose löst etwa 40 g des Salzes (mit 83proc. Molybdänsäure) in 180 ccm 10 proc. Ammonflüssigkeit und 240 ccm Wasser, und giesst das Gemisch in 600 ccm 20 proc. Salpetersäure unter Umrühren. Fresenius fällt mit 5 proc. Molybdänsäurelösung ¹⁴⁰⁾. Kupferschlagel ¹⁴²⁾ vermischte eine Lösung von 10 g MoO_3 in 15 ccm Ammoniak und 30 ccm Wasser allmählig mit 50 ccm Salpetersäure und 50 ccm Wasser. Oder man löst 100 g MoO_3 in 150 ccm gewöhnlichem Ammoniak und 80 ccm Wasser, und schüttet das Ganze zu 500 ccm Salpetersäure mit 300 ccm Wasser ¹⁴³⁾. Jetzt ist allgemein folgende Lösung gebräuchlich: Man löst 150 g Ammoniummolybdat in 1 Liter Wasser und giesst diese Lösung in 1 Liter reine Salpetersäure von gewöhnlicher Concentration (spec. Gew. 1,2). Von diesem Fällungsmittel genügen 100 ccm zur Abscheidung von 0,1 g Phosphorsäure ¹⁴¹⁾.

Es wurde schon früher erwähnt, dass die Entstehung des Niederschlages wesentlich befördert wird, wenn der Lösung gewisse Salze, Ammonsulfat ⁵⁾ besonders aber Ammonnitrat ¹³²⁾ zugesetzt werden. Hierdurch lässt sich eine Ersparniss von Molybdänlösung erreichen der Art, dass zur Ausfällung von 0,1 g P_2O_5 50 bis 60 ccm derselben genügen ^{144) 145)}. Man fügt von einer concentrirten Ammonnitratlösung mit 750 g im Liter so viel der zu fällenden Phosphorsäurelösung hinzu, dass die Gesamtflüssigkeitsmenge circa 15 Proc. Ammonnitrat enthält ¹⁴⁴⁾, sodann auf je 0,1 g P_2O_5 mindestens 50 ccm der erwähnten Molybdänsäurelösung. Die zur Fällung bestimmte Phosphorsäuremenge sollte 0,2 g nicht übersteigen.

Das für Bereitung der Lösungen nöthige reine Ammonmolybdat lässt sich auch aus den bei Phosphorsäurebestimmungen gewonnenen sogenannten Molybdänsäurerückständen, die einen ziemlich bedeutenden Werth repräsentiren, wieder gewinnen. Es sind hierfür mehrere Methoden in Vorschlag gebracht worden.

Nach Muck ¹⁴⁶⁾ sollen die vereinigten sauren und ammoniakalischen Molybdänsäurerückstände event. angesäuert und in der Wärme mit Phosphorsäure gefällt werden, wobei ein Ueberschuss von letzterer zu vermeiden ist. Aus der Lösung des Niederschlages in Ammoniak wird durch Zusatz einer genügenden Menge von ammoniakalischem Chlormagnesium-Chlorammoniumgemisch die Phosphorsäure entfernt, und das Filtrat, mit Salpetersäure versetzt, direct wieder zu neuen Bestimmungen verwendet. Statt Magnesiumgemisch wendet Venator ¹⁴⁷⁾ zur Fällung der Phosphorsäure Eisenchlorid an. Das Filtrat wird zur Krystallisation abgedunstet.

Man kann auch die gesammten Rückstände zur Zerstörung des Ammonnitrats und zur Verjagung der Säuren wenn möglich im Freien abdampfen ¹⁴⁸⁾, wobei der grösste Theil der Molybdänsäure sich abscheidet. In der Mutterlauge sind alle verunreinigenden Salze und etwas Molybdänsäure. Der Niederschlag wird in Ammoniak gelöst und zur Entfernung etwa vorhandener Phosphorsäure etwas Magnesiumgemisch zugefügt. Das Filtrat, mit Salpetersäure versetzt, lässt Molybdänsäure fallen, die weiter verwendet werden kann (s. auch ¹⁴⁹⁾).

Wagner¹⁴⁴⁾ verfährt ähnlich, doch löst er den durch Abdampfen der sauren Rückstände erhaltenen krustenartigen Rückstand in den ammoniakalischen Rückständen auf, filtrirt und dunstet zur Krystallisation ab.

Will man die Entwicklung der höchst lästigen Dämpfe beim Eindampfen der sauren Rückstände vermeiden, so lässt sich die Wiedergewinnung der Molybdänsäure aus denselben nach eigenen Versuchen zweckmässig in folgender Weise ausführen, wobei zugleich krystallisiertes Ammonnitrat wieder erhalten wird.

Die sauren Rückstände werden mit den ammoniakalischen in dem Verhältnisse gemischt, dass die Flüssigkeit noch schwach aber deutlich sauer bleibt. Gewöhnlich reichen dazu die gesammten ammoniakalischen Rückstände und Waschwässer nicht aus; man vollendet dann die Neutralisation bis zu dem gewünschten Punkte mit concentrirtem Ammoniak. Nach kurzem Erhitzen der Flüssigkeit scheidet sich der grösste Theil der Molybdänsäure als saures Ammoniummolybdat aus, das sich als ziemlich schwerer Niederschlag leicht absetzt und von der Flüssigkeit durch Abgiessen derselben getrennt werden kann. Um alle Molybdänsäure zu gewinnen, dampft man nun weiter ab, wobei schliesslich bei genügender Concentration nach dem Erkalten der Flüssigkeit Ammonnitrat auskrystallisirt.

Die Ausscheidung der Molybdänsäure aus der angenähert neutralisirten Flüssigkeit findet auch schon in der Kälte statt, doch wird der Niederschlag dann sehr voluminös und ist umständlicher von der Flüssigkeit zu trennen, man kann ihn indess durch nachfolgendes Erhitzen in der Flüssigkeit in den feinkörnig krystallinischen Zustand überführen.

Man thut gut, die aus der einen oder anderen Quelle stammenden Materialien in der Weise auf ihre Reinheit zu prüfen, dass man die aus ihnen hergestellten Fällungsflüssigkeiten einige Tage stehen lässt. Bei Phosphorsäuregehalt scheidet sich dann der bekannte gelbe Niederschlag ab. So soll zuweilen das käufliche Ammoniummolybdat Phosphorsäure enthalten¹⁵⁰⁾, was indess von anderer Seite bestritten wird, da die bei der Darstellung desselben in Anwendung kommenden Rohmaterialien phosphorsäurefrei seien¹⁵¹⁾. Oft setzt sich aus salpetersauren Ammoniummolybdatlösungen nach einigem Stehen am Lichte¹⁵¹⁾ eine gelbe Kruste ab; diese enthält indess keine Phosphorsäure, sondern ist das Hydrat der Molybdänsäure¹⁵²⁾ ¹⁵³⁾, s. Bd. IV, S. 501.

C. Das Auswaschen des Niederschlages.

Um den gelben Niederschlag auszuwaschen, wurde früher eine verdünnte, saure Molybdänsäurelösung (1 : 3) angewendet¹⁰²⁾, ¹⁴⁰⁾, ¹⁴¹⁾, jetzt nimmt man wohl allgemein eine angesäuerte, verdünnte Ammonnitratlösung, 100 g Salz im Liter¹⁴⁴⁾, siehe indess die später folgende Vorschrift zur Bereitung der Lösungen. Man decantirt zweckmässig vom dem Niederschlage ab durch ein Filter, so lange bis das Filtrat mit gelbem Blutlaugensalz nur noch eine schwache braune Färbung giebt; es ist aber nicht nöthig den Niederschlag ganz aufs Filter zu bringen.

Die gewöhnlichste Art und Weise der Weiterbehandlung des Niederschlages, resp. der Bestimmung der Phosphorsäure darin, besteht nun in der Anwendung der früher erwähnten sogenannten „Magnesiamedhode“, also der Fällung der Phosphorsäure in ammoniakalischer Lösung mit „Magnesiagemisch“¹⁵⁴⁾.

D. Bestimmung der Phosphorsäure im gelben Niederschlage.

Man löst zunächst den nicht aufs Filter gebrachten Niederschlag in verdünntem (2,5 proc.) Ammoniak⁶⁰⁾ ¹⁴¹⁾ ¹⁴⁴⁾, und giesst die Lösung durch das vorher benutzte Filter in ein Becherglas, wäscht gut nach und bringt das alle Phosphorsäure enthaltende Filtrat mit verdünntem Ammoniak auf etwa 100 ccm¹⁴⁰⁾ oder 75 ccm¹⁴⁴⁾. In einzelnen Fällen wird das Filtrat trüb erhalten, es pflegt sich aber, wenn sonst richtig gearbeitet wurde, nach kurzer Zeit zu klären und kann unbedenklich sofort weiter behandelt werden. Man fällt nun die Phosphorsäure in der abgekühlten Lösung¹⁰⁴⁾ mit Magnesiagemisch und zwar mit etwa 10 ccm der Mischung auf 0,1 g P_2O_5 , wobei die Entstehung des Niederschlages durch Umrühren unterstützt wird. Dabei hat sich nun durch die Resultate zahlreicher Versuche herausgestellt, dass richtige Zahlen nur bei Beobachtung einer Anzahl Vorsichtsmaassregeln erhalten werden.

Zunächst darf das Fällungsmittel nicht auf einmal zugefügt werden, sondern tropfenweis unter Umrühren¹⁴¹⁾ ¹⁴⁴⁾ ¹⁵⁵⁾, ferner nicht in grösserem Ueberschuss, um basische Fällungen zu vermeiden⁶⁰⁾ ¹⁵⁶⁾. Um in dieser Beziehung noch sicherer zu gehen, hat man vorgeschlagen, den zuerst erhaltenen Niederschlag wieder zu lösen und noch einmal zu fällen. Diese zweite Fällung ist indess nur vollständig,

wenn ein kleiner Ueberschuss von Magnesia vorhanden ist, und für gewöhnlich besser zu unterlassen⁶⁰⁾, siehe indess früher. Ferner hat man durch angenäherte Neutralisation der ammoniakalischen Phosphorsäurelösung mit Salzsäure erreichen wollen¹⁴⁰⁾ ¹⁶⁷⁾ ¹⁶⁸⁾, dass bei Zusatz des Magnesiagemisches der Niederschlag reiner, weil gross-krySTALLINISCH, ausfalle. Es lässt sich derselbe dann aber beim Glühen ziemlich schwer weiss erhalten, weil Molybdänsäure der Fällung beigemischt ist. Der Niederschlag von Ammonmagnesiumphosphat, der zum Theil an den Wandungen des Becherglases festsetzt, wird nach zweistündigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur¹⁴¹⁾ abfiltrirt und mit $2\frac{1}{2}$ proc. Ammoniak bis zum Verschwinden der Chlorreaction im Filtrat ausgewaschen. Nach dem Trocknen des Filters entfernt man möglichst den Niederschlag vom Filter, verascht letzteres besonders und glüht schliesslich Anfangs bei gelinder Wärme, später vor dem Gebläse, bis die Masse weiss ist, was oft erst nach Befeuchten mit Salpetersäure und wiederholtem Glühen der Fall ist. Unter Umständen kann man auch das feuchte Filter mit dem Niederschlag direct im Tiegel erhitzen, ferner braucht man nicht immer das vollständige Verschwinden der grauen Färbung des Niederschlages durch Glühen abzuwarten, da dasselbe nur von einer höchst unbedeutenden Gewichtsverminderung begleitet zu sein pflegt (Rose). Der Niederschlag $2(\text{P}_2\text{O}_5 \cdot \text{Mg} \cdot \text{NH}_4)$ geht durch Glühen in pyrophosphorsaure Magnesia ($\text{P}_2\text{O}_7 \cdot \text{Mg}_2$) über, deren Gewicht bestimmt wird. Durch Multiplication desselben mit 0,64125 (abgekürzt 0,64) erhält man die Menge der Phosphorsäure (P_2O_5), vergl. noch ⁵³⁾.

Da der Nachweis geführt ist, dass Anwesenheit von Schwefelsäure möglichst vermieden werden sollte¹⁰²⁾, wird die Magnesiafällungsfähigkeit nicht mehr nach Fresenius¹⁴⁰⁾ aus 1 Thl. krystallisirtem Magnesiumsulfat, 1 Thl. Ammoniumchlorid, 8 Thln. Wasser und 4 Thln. Ammoniak dargestellt, sondern unter Anwendung von Magnesiumchlorid¹⁰²⁾, vergl. auch ⁵³⁾ ¹²¹⁾ ¹⁵⁹⁾ ¹⁶⁰⁾. Entweder löst man 101,5 g krystallisirtes Chlormagnesium und 200 g Chlorammonium in Wasser, fügt 400 g Ammoniak vom spec. Gew. 0,96 hinzu und füllt auf 1 Liter auf, oder man nimmt nach Loges statt MgCl_2 eine entsprechende Menge der luftbeständigen Doppelverbindung $\text{MgCl}_2 \cdot 2\text{NH}_4\text{Cl} + 4\text{H}_2\text{O}$. Einer anderen Vorschrift zufolge¹⁴⁴⁾ löst man 55 g MgCl_2 und 70 g NH_4Cl mit $2\frac{1}{2}$ proc. Ammoniak zu einem Liter Flüssigkeit, von der dann 10 ccm zur Fällung von 0,1 g P_2O_5 genügen.

Statt den Niederschlag auf ein Filter zu bringen, hat Broockmann vorgeschlagen¹⁶¹⁾, denselben in Salpetersäure zu lösen, im Tiegel zur Trockne abzdampfen und dann nach dem Glühen zu wägen¹⁶²⁾, doch dürfte diese Modification zwar einige mit Anwendung eines Filters verbundene Fehlerquellen vermeiden, dafür aber etwas umständlicher sein.

Die Vollständigkeit, mit der die Phosphorsäure durch Ammonmolybdat ausgefällt wird einerseits, sowie das ausserordentlich grosse Bedürfniss besonders der landwirthschaftlichen Laboratorien nach einer möglichst rasch zum Ziele führenden Bestimmungsmethode der Phosphorsäure haben Veranlassung zu Versuchen gegeben, die erwähnte Reaction in einfacherer Weise auszunutzen und wenn möglich die Phosphorsäure mit Umgehung der Magnesiafällung direct aus dem gelben Niederschlage zu bestimmen.

1. Durch directes Wägen des gelben Niederschlages.

Unter gewöhnlichen Verhältnissen, wie oben angegeben, gewonnen ist der Niederschlag nicht von constanter Zusammensetzung⁵⁾ ⁶⁾ ¹⁵²⁾ ¹⁶³⁾ ¹⁶⁴⁾ ¹⁶⁵⁾, vgl. auch Bd. IV, S. 503, besonders weil in der Wärme leicht überschüssiges Ammonmolybdat in den Niederschlag eingeht. Finkener⁸⁾ hält zwar das Verhältniss der Phosphorsäure zur Molybdänsäure im Niederschlage für constant (1 : 24) selbst bei erhöhter Temperatur, und führt deshalb denselben durch gelindes Glühen in eine wägbare Verbindung über, die auf $3\text{P}_2\text{O}_5 : 72\text{MoO}_3, (9-x)\text{Am}_2\text{O}$ und $x\text{H}_2\text{O}$, also 3,794 Proc. P_2O_5 enthalten soll, wobei $x = 1$ gesetzt werden kann, indess konnte von anderer Seite eine solche Constanz wenigstens bei Anwendung von Wärme zur Fällung und bei gewöhnlicher Molybdänlösung nicht beobachtet werden. Eigene Versuche haben ergeben, dass Erwärmen der Flüssigkeit ausserordentlich schwankend zusammengesetzte Niederschläge verursacht, ja dass man einen fertig gebildeten Niederschlag, der schon alle Phosphorsäure einer Flüssigkeit enthält, durch Zufügen neuer Molybdänsäuremengen noch an Molybdänsäure anreichern kann. In der Kälte entstandene Niederschläge nehmen allerdings, falls sie einmal alle Phosphorsäure der Flüssigkeit enthalten, keine Molybdänsäure mehr auf, so dass auf diese Weise Constanz des Niederschlages wohl erreicht werden kann, falls die zu bestimmenden Flüssigkeiten zuvor richtig vorbereitet sind. Durch das Glühen des Niederschlages kann leicht eine Reduction von Molybdänsäure eintreten, daher will Hohner den bei 30° bis 35° erhaltenen und mit

Alkohol von 45 Proc. gewaschenen Niederschlag (1 Thl. Molybdänsäure-Niederschlag erfordern 13513 Thle. Alkohol von 45 Proc. zur Lösung) in Ammon lösen und unter Zusatz von Ammoniak abdampfen. Bei 100° bleibt ein Rückstand mit 3,295 Proc. P_2O_5 ¹⁶⁶). Besser noch wird der Rückstand durch wiederholtes Abdampfen mit Wasser in phosphorsaures und saures molybdänsaures Ammon mit 3,509 Proc. P_2O_5 übergeführt.

Meinecke¹⁷¹) indess reducirt absichtlich den Niederschlag durch Erhitzen auf 400° bis 500°, wodurch letzterer in schwarzes, phosphor-molybdänsaures Molybdänoxyd mit 4,018 Proc. P_2O_5 [$4 Mo_6O_{17} \cdot P_2O_5$] übergeht. Wurde der Niederschlag zu stark geglüht, wodurch er einen hellgrauen Schein angenommen hat, so kann das Erhitzen nach Anfeuchten mit Ammoniak wiederholt werden.

Lipowitz¹⁶⁵) suchte die Fällung überschüssiger Molybdänsäure dadurch zu verhindern, dass er 2 Thle. Molybdänsäure und 1 Thl. Weinsäure in 15 Thln. Wasser bei gelinder Wärme löst, 10 Thle. Ammoniak von 0,97 spec. Gew. und 15 Thle. Salpetersäure zusetzt und zum Sieden erhitzt, wobei sich $\frac{1}{15}$ der Molybdänsäure ausscheidet. Der mit dieser Fällungsflüssigkeit erhaltene Niederschlag soll constant 3,607 Proc. Phosphorsäure enthalten, wenn er über Schwefelsäure getrocknet wird.

Nach Eggertz¹⁶⁷) hat der gelbe Niederschlag, bei 95° getrocknet, die constante Zusammensetzung $5 NH_4OH \cdot 2 P_2O_5 + 5 (H_2O \cdot 10 MoO_3)$ mit 3,74 Proc. P_2O_5 und 91,28 MoO_3 , und kann entweder direct gewogen¹⁶⁸), oder durch Messung in einer graduirten Röhre bestimmt werden. Nach ihm soll Weinsäure die Fällung hindern. Um das Ausfallen freier Molybdänsäure aus der Fällungsflüssigkeit selbst zu verhüten, wird dieselbe 48 Stunden lang auf 100° erhitzt¹⁶⁸). Endlich wurde auch Kaliummolybdat als Fällungsmittel vorgeschlagen¹⁶⁹); der gelbe Niederschlag soll dann 3,956 Proc. P_2O_5 enthalten. Es ist ferner versucht worden, die Phosphorsäurelösung direct mit einer Molybdänsäurelösung zu titriren⁷). Letztere wird dargestellt aus 89,543 g Ammonmolybdat und wenig Ammoniak im Liter Wasser. 1 cm = 0,003 g P_2O_5 . Die Lösung mit etwa 0,15 g P_2O_5 in 100 bis 125 ccm Flüssigkeit wird mit Ammoniak neutralisirt, mit 10 ccm Ammonnitrat versetzt und bei 60° titirt. Viel Eisen ist durch Zufügen von 2 ccm Salpetersäure von 1,45 spec. Gew. nach angenäherter Neutralisation in Lösung zu erhalten; dann sind jedoch 0,5 ccm von der verbrauchten Titirflüssigkeit abzuziehen¹⁷⁰).

2. Durch indirecte Bestimmung der Phosphorsäure im gelben Niederschlage.

Die zuerst von Macagno¹⁷²) vorgeschlagene, dann aber von Schiff¹⁷³) als ungenau bezeichnete Methode, die Phosphorsäure durch Reduction des gelben Niederschlages und Bestimmung der Reductionsproducte zu bestimmen, wurde später von v. d. Pfordten wieder aufgenommen⁶), der einen Theil des mit concentrirter Ammonsulfatlösung gewaschenen Niederschlages, nachdem derselbe mit verdünntem Ammoniak zu einem bestimmten Volumen gelöst war (höchstens 0,3 g MoO_3), mit Zink und Salzsäure reducirt, bis die Flüssigkeit eine gelbe Farbe angenommen hat. Dann wird nach Zufügen von Schwefelsäure und Mangansulfat mit Chamäleon titirt.

Es entspricht dann, wenn 1 ccm Chamäleon = 0,0007585 Sauerstoff ist, 1 ccm Chamäleon = 0,004551 Molybdänsäure MoO_3 , oder 1 ccm Chamäleon = 0,0001869 Phosphorsäure P_2O_5 .

Für die Analyse von Wasser, Wein, Bier, Milch ist auch eine colorimetrische Bestimmung der Phosphorsäure versucht worden. Man bringt etwa 70 ccm Substanz mit Salpetersäure zur Trockne, löst den Rückstand in 1 ccm Salpetersäure, füllt auf 70 ccm auf und prüft mit 1 ccm Molybdänsäurelösung¹⁷⁴)¹⁷⁵). Morrell¹⁷⁶) will dagegen eine colorimetrische Bestimmung des Ammoniaks im gelben Niederschlage durch Nessler'sches Reagens in alkalischer Lösung verwenden, um aus dem Resultat auf den Gehalt an Phosphorsäure zu schliessen. Neuerdings suchte man¹⁷⁷) aus dem durch Destillation gewonnenen Ammoniakgehalt des gelben Niederschlages die Phosphorsäuremenge zu berechnen, doch ohne Erfolg. Auch Titration des Niederschlages mit Ammoniak oder Natronlauge gelingt nicht⁸¹¹)⁸¹⁰)¹⁷⁷).

Allen diesen Versuchen, aus dem gelben Niederschlage selbst die Phosphorsäure zu finden, steht die Schwierigkeit entgegen, denselben von constanter Zusammensetzung zu erhalten. Schwierig ist dies aber nicht allein mit Bezug auf den Molybdänsäuregehalt, sondern auch wahrscheinlich im Zusammenhang damit hinsichtlich des Ammoniakgehaltes (s. unter 1.). Nach den Resultaten eigener Versuche gelingt es nur unter Beobachtung einer grossen Reihe von Vorsichtsmaass-

regeln so constant zusammengesetzte Niederschläge zu erhalten, dass daraus der Gehalt an Phosphorsäure berechnet werden kann.

Vor Allem ist Anwendung von Wärme bei der Fällung durchaus zu vermeiden; damit ist die Nothwendigkeit verbunden, der vollständigen Ausscheidung des gelben Niederschlages Zeit zu lassen, deren Dauer sich nach dem Quantum ursprünglich zugesetzter Molybdänsäurelösung und ganz besonders darnach richtet, wie oft die Flüssigkeit umgerührt wurde. Aus vielen hierüber angestellten eigenen Versuchen kann das Resultat entnommen werden, dass 0,1 g Phosphorsäure unter Innehaltung der gewöhnlichen Vorschriften betreffend der Lösungen durch 50 ccm Molybdänsäurelösung bei nur einmaligem Umrühren beim Zusatz derselben erst nach mindestens 12 Stunden vollständig gefällt ist. Häufigeres Umrühren der Flüssigkeit bewirkt schon vollständige Fällung nach 2 Stunden. Ferner ist auf die Reinheit des Niederschlages von grösstem Einfluss ein etwa vorhandener Gehalt an organischen, stickstoffhaltigen Stoffen. Durch Zusatz von Leim z. B. zur Lösung wird die Constanz des Niederschlages vollständig aufgehoben; es ist daher die organische Substanz vor der Fällung mit Molybdänsäurelösung sorgfältig, zuletzt durch Kochen mit Kaliumhypermanganat zu zerstören. Die erkaltete, mit Ammonnitrat vermischte Lösung wird in einem Becherglase nun langsam mit etwa 80 bis 100 ccm des Fällungsmittels pro 0,1 g P_2O_5 unter stetigem Umrühren versetzt und letzteres später noch einige Male wiederholt. Hat sich die Flüssigkeit vollkommen geklärt, so prüft man eine kleine herausgenommene Probe (etwa 20 ccm) nach Zusatz von Molybdänsäurelösung unter schwachem Erwärmen auf das Erscheinen einer erneuten gelben Fällung, setzt, falls dieselbe eintritt, der ursprünglichen Lösung eine neue Menge Molybdänsäurelösung hinzu, und verfährt wie früher, bis die Fällung vollständig ist. Die herausgenommene Probe wird nur dann der Lösung wieder zugefügt, wenn bei schwachem Erwärmen schon ein gelber Niederschlag entstand.

Die Constanz der auf diese Weise erhaltenen Niederschläge war bei vielen hundert Versuchen eine befriedigende. Sie wurde auf die Art nachgewiesen, dass das specif. Gewicht der ammoniakalischen Lösung der gelben Fällungen bestimmt wurde. Der Niederschlag wurde zu diesem Zwecke mit einer Mischung von Ammonnitrat und Alkohol vom spec. Gew. 1,0000 bei 17° gut ausgewaschen, dann rasch mitsammt dem Filter in eine Messflasche von 100 ccm Inhalt gebracht und bis zur Marke mit einer Mischung von Ammonnitrat und Ammoniak vom spec. Gew. 1,0000 bei 17° mit ca. 3,5 Proc. Ammoniak aufgefüllt. Die Bestimmung des specif. Gewichtes dieser Lösung sollte möglichst bei der Temperatur ausgeführt werden, bei welcher die Ammoniakflüssigkeit eingestellt wurde, doch lassen sich für abweichende Temperaturen auch Correcturen anbringen und zwar für 1° ist $\pm 0,0002$ bis 0,00025 je nach der Concentration der Lösung dem Resultat hinzuzufügen resp. abzuziehen. Die Menge der Phosphorsäure, die den gefundenen Werthen entspricht, wird nach einer empirisch festgestellten Tabelle abgelesen, da wegen der Condensation der ammoniakalischen Phosphor-Molybdänsäurelösung das Steigen des Procentgehaltes an Phosphorsäure keine proportionale Erhöhung des specifischen Gewichtes der Lösung zur Folge hat.

Die bisher erhaltenen Resultate auf Grund dieser Tabelle, deren Ausarbeitung noch nicht ganz vollendet ist, berechtigen zu dem Schluss, dass allerdings der gelbe Phosphor-Molybdänsäureniederschlag von constanter Zusammensetzung erhalten werden kann, wenigstens ist er so constant zusammengesetzt, dass aus der Menge desselben, in eben angegebener Weise bestimmt, die Menge der vorhandenen Phosphorsäure berechnet werden kann.

Die Methode hat den Vortheil, dass sie weit schneller zum Ziele führt, falls es sich um eine grosse Zahl von Bestimmungen handelt. Sie liefert Resultate, die mit dem durch die gewöhnliche Gewichtsanalyse festgestellten Gehalt an Phosphorsäure recht gut übereinstimmen.

Bestimmung der Phosphorsäure für landwirthschaftliche Zwecke.

Da, wo es sich lediglich um Bestimmung des Gesamt-Phosphorsäuregehaltes in irgend einer Substanz handelt, wird man sich einer der vorher beschriebenen Methoden bedienen können, unter denen die sogenannte Magnesia-Methode entweder für sich, oder bei Anwesenheit solcher Substanzen, die einer directen Anwendung jener hinderlich sind, nach vorausgehender Abscheidung der Phosphorsäure durch Molybdänsäurelösung in erster Linie Beachtung verdient. In einzelnen speciellen Fällen, so besonders für Zwecke der landwirthschaftlichen Praxis, in

der die Phosphorsäure als Pflanzennahrungsmittel eine so hervorragende Rolle spielt, genügt einfache Kenntniss der Menge der Gesamtposphorsäure nicht, sondern es muss zugleich auch eine Bestimmung der sogenannten „Qualität“ der Phosphorsäure resp. deren Verbindung stattfinden.

Die Pflanzenwurzeln zeigen gegenüber den verschiedenen Phosphorsäureverbindungen durchaus nicht die gleiche Fähigkeit, sich aus denselben die zu ihrem Gedeihen nöthige Phosphorsäure anzueignen; ja sogar bei gleicher chemischer Zusammensetzung bedingt schon die mechanische Beschaffenheit, der physikalische Zustand der Phosphate, oft die grössten Unterschiede hinsichtlich ihres Werthes für die Pflanzenernährung.

Es ist demnach begreiflich, dass der Landwirthschaft sehr daran gelegen sein muss, neben der Kenntniss der Menge der in der Düngung zu verwendenden Phosphorsäure Aufschluss darüber zu erhalten, in welcher Verbindungsform und in welchem physikalischen Zustande dieselbe vorliegt, um daraus den Grad ihrer Wirksamkeit auf die Vegetation ermessen und den Preis schätzen zu können. Diesem durch Theorie und Praxis gebotenen Interesse kamen vor Allem die Versuchstationen entgegen, indem sie einerseits es unternahmen, den in der Landwirthschaft vorkommenden Phosphorsäurematerialien die ihnen gebührende Rangordnung für die Pflanzenernährung auf dem Wege des Versuchs möglichst genau anzuweisen, andererseits Mittel und Wege ausfindig machten, dieses Werthverhältniss auch bei den einzelnen in einem speciellen Düngmittel etwa vorkommenden Phosphorsäureverbindungen rasch durch chemische Analyse festzustellen.

Die Erfahrung hat gezeigt, dass bei den in der Natur vorkommenden phosphorsäurehaltigen Düngmitteln die Wirksamkeit und somit ihr Werth für die Pflanzenernährung im Allgemeinen von dem Grade ihrer Löslichkeit im Boden abhängt, d. h. von der Fähigkeit, im Boden leicht entweder direct oder nach vorausgehender Umwandlung durch Absorption etc. den Pflanzenwurzeln zur Nahrung zu dienen.

Am leichtesten den Pflanzenwurzeln zugänglich sind jedenfalls die in Wasser löslichen Substanzen, und die Industrie hat es daher in die Hand genommen, erfahrungsgemäss wenig wirkende Phosphate durch Behandlung mit Schwefelsäure leichter löslich zu machen, sie „aufzuschliessen“. Alle in dieser Weise erhaltenen Producte nennt man „Superphosphate“. Es bildet sich in Folge der Einwirkung von genügend Schwefelsäure zunächst entweder freie Phosphorsäure oder ein saures, in Wasser lösliches Phosphat, während ein Theil des angewendeten Rohmaterials (Guano, Guanophosphate, Knochen, Phosphorite, Coprolithe etc.) hauptsächlich in Folge zu grober Körnung oder aber bei Mangel an Schwefelsäure unangegriffen, „unaufgeschlossen“ zurückbleibt. Je nach der Art des Materials ist indess mit dieser Reaction die Umwandlung des Phosphats innerhalb des erhaltenen Superphosphats noch nicht beendet. Besonders bei den eisen- und thonerdehaltigen Phosphoriten geht ein Theil der anfänglich löslich gemachten Phosphorsäure in Folge weitergehender Einwirkung auf noch unaufgeschlossenes Rohmaterial Verbindungen ein, die nicht mehr in Wasser löslich sind; man sagt, sie geht zurück, ist „zurückgegangene“ Phosphorsäure geworden ^{210) 211) 214) 267)}. Zieht man aus irgend einem Phosphat mit Säure die Phosphorsäure aus und fügt zu der Lösung Kalkmilch, so erhält man einen Niederschlag, der je nach der Menge des zugesetzten Kalkhydrats aus zweibaschem $\text{Ca}_2\text{H}_2(\text{PO}_4)_2$ oder dreibaschem $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ Kalkphosphat besteht, welches unter dem Namen „gefällter oder präcipitirter, phosphorsaurer Kalk“ in den Handel kommt. Die Superphosphate enthalten demnach in den meisten Fällen:

1) In Wasser lösliche Phosphorsäure (wasserlösliche), die sich zusammensetzen kann aus freier Phosphorsäure, und aus sauren, in Wasser löslichen Phosphaten, namentlich Monocalciumphosphat, aber auch Eisen- und Aluminiumphosphat.

2) Sogenannte zurückgegangene Phosphorsäure, gewöhnlich ein Gemisch verschiedener Phosphate.

3) Unaufgeschlossene Phosphorsäure, also in ursprünglicher Verbindung, wie sie das Rohmaterial enthält.

Während die „wasserlösliche“ Phosphorsäure aus jedem Material für den Landwirth gleichwerthig ist, treten bei der zurückgegangenen Phosphorsäure ebenso wie bei dem gefällten phosphorsauren Calcium hinsichtlich ihrer leichten Aufnehmbarkeit durch die Pflanzenwurzeln schon ganz bedeutende Unterschiede auf, die besonders bei den künstlich dargestellten Präcipitaten hauptsächlich ihren Grund in der Bereitungsweise (Menge des Kalkzusatzes, Wärmegrad beim Trocknen) haben.

Noch grössere Unterschiede bezüglich ihres Werthes für die Pflanzenernährung zeigen die phosphorsäurehaltigen Rohmaterialien (Peru-Guano, Knochen, Guano-

Phosphate, Coprolithen und Phosphorite), in denen derjenige Antheil an Phosphorsäure, welcher für eine Ernteperiode von den Pflanzen aufgenommen werden kann, also „löslich“ oder „bodenlöslich“ geworden ist, ganz ausserordentlich verschieden ist. Ja bei einzelnen der hierher gehörenden Stoffe kann der landwirthschaftliche Werth durch vorausgehende Behandlung wesentlich beeinflusst werden, z. B. bei Knochen durch Entfetten, Dämpfen, Entleimen etc.

Unter diesen Umständen ist es absolut unstatthaft, allein aus dem durch Analyse gefundenen Gesamtgehalte der Phosphate an Phosphorsäure deren Werth bestimmen zu wollen. Ebenso wenig aber ist es bisher gelungen, durch entsprechende Abänderung vorhandener oder durch Einführung neuer Bestimmungsmethoden allen Ansprüchen der Landwirthschaft an eine genaue analytische Feststellung des Wirkungswerthes der im Handel vorkommenden Phosphate zu genügen, und man ist daher bei der Beurtheilung des Werthes besonders der unaufgeschlossenen Phosphorsäure abgesehen von der durch Analyse festgestellten Menge derselben hauptsächlich auf die durch die Praxis gewonnenen Resultate der Düngung angewiesen.

Die analytischen Arbeiten zur Feststellung des Werthes eines Phosphats beschränken sich demnach gewöhnlich auf die Bestimmung nur dreier Gruppen von Phosphorsäureverbindungen, die sich durch ihr verschiedenes Verhalten zu gewissen Lösungsmitteln erkennen lassen, deren Glieder jedoch unter sich noch ganz bedeutende Unterschiede hinsichtlich des landwirthschaftlichen Werthes zeigen können, den man nach äusseren Merkmalen zu schätzen genöthigt ist.

A. Bestimmung der in Wasser löslichen Phosphorsäure.

a. Bereitung der Lösung.

Die sogenannte wasserlösliche Phosphorsäure ist keine bestimmte chemische Verbindung, sondern man fasst unter diesem Namen diejenigen Phosphorsäureverbindungen eines Superphosphats zusammen, welche sich durch Wasser in Lösung bringen lassen. Je nach der Behandlung ist aber deren Menge sehr verschieden, Grund genug, dass besonders früher die Resultate der von verschiedenen Analytikern gefundenen Phosphorsäuremengen in demselben Superphosphat oft nicht genügend übereinstimmten. Von grösster Wichtigkeit ist demnach die Bereitung einer richtigen Lösung, die wirklich genau die Gesamtmenge der „wasserlöslichen“ Phosphorsäure enthält, eine Forderung, deren Erfüllung bei der früher erwähnten Veränderlichkeit der Superphosphate sehr erschwert wird.

Von Einfluss auf das Resultat ist besonders die Zeitdauer der Extraction mit Wasser der Art, dass bei längerer Digestionsdauer in vielen Fällen mehr Phosphorsäure in Lösung¹⁷⁸⁾ erhalten wird; oft wird indess auch ein Verlust beobachtet, während wieder andere Superphosphate bei kürzerer oder längerer Behandlung mit Wasser die gleiche Phosphorsäuremenge an dasselbe abgeben¹⁰²⁾. Diese Erscheinung ist theils bedingt durch nachträgliche Einwirkung freier Säure auf unaufgeschlossenes Phosphat, theils durch eine Ausfällung anfangs gelöster Phosphorsäureverbindungen besonders bei Eisenoxyd und Thonerde haltenden Phosphaten¹⁷⁸⁾. In der Regel reicht eine $\frac{1}{2}$ stündige Digestionsdauer aus, besser ist jedoch eine solche von 2 Stunden anzuwenden, nur Superphosphate mit viel freier Phosphorsäure sind schon nach wenigen Minuten extrahirt¹⁷⁹⁾.

Ferner ist die bei der Extraction angewandte Menge Wasser zu beachten. Grössere Wassermengen ziehen in vielen Fällen zwar mehr Phosphorsäure aus¹⁷⁸⁾, doch sind bei Anwendung von 20 g Superphosphat auf 1 l Wasser die Resultate gut übereinstimmend, so dass trotz Erlenmeyer's Bemerkung¹⁸⁰⁾, dass 1 Thl. saures phosphorsaures Calcium erst in 700 Thln. Wasser von gewöhnlicher Temperatur vollkommen löslich sei, ferner, dass durch kleinere Wassermengen ein grösserer oder geringerer Theil des sauren Phosphats zersetzt werde, das erwähnte Verhältniss zwischen Wasser und Superphosphat beibehalten werden kann¹⁸¹⁾¹⁸²⁾. Früher wandte man dieses Verfahren bei Lahnsuperphosphaten nicht an, sondern extrahirte diese auf dem Filter unter Benutzung der Bunsen'schen Pumpe mit kleinen Mengen Wasser, um dadurch der Zersetzung etwa vorhandener saurer Eisen- und Aluminiumphosphate und anderen Veränderungen der Substanz vorzubeugen¹⁰²⁾, eine Methode, die sogar für alle Superphosphate empfohlen war⁸⁹⁾¹⁸³⁾, doch später gänzlich aufgegeben ist (s. später). Ebenso wenig haben andere Extractionsvorschläge mit heissem Wasser¹⁸⁴⁾ oder mit Alkohol¹⁸⁵⁾ Beachtung gefunden¹⁸⁶⁾¹⁸⁶⁾.

b. Die Bestimmung der wässerigen Lösung.

Geschieht die Bestimmung der Phosphorsäure nicht nach der „Molybdänmethode“, wie jetzt vielfach, so wird zu diesem Zwecke ausschliesslich die früher erwähnte „Urantitrimethode“ angewendet¹⁸⁷⁾. Ursprünglich konnten indess nur dann mit der Gewichtsmethode übereinstimmende Zahlen erhalten werden, wenn die Phosphorsäure an Alkalien oder Magnesia gebunden war^{89) 188)}, während bei Anwesenheit von Eisenoxyl, Thonerde und nach Entfernung dieser selbst durch Kalk Schwierigkeiten entstanden. Man titrirte in der Weise, dass zu der abgemessenen und mit Natriumacetat versetzten Phosphorsäurelösung so lange Uranlösung zugesetzt wurde, bis Blutlaugensalz eben Braunfärbung verursachte (s. früher). Da nun erwärmte essigsäure Calciumphosphatlösung einen Niederschlag von Dicalciumphosphat absetzt¹⁸⁹⁾, so suchten Fresenius, Neubauer und Luck⁸⁹⁾ durch Umkehrung der Operation den hieraus sich ergebenden Fehler zu vermeiden. Abesser, Jani u. Märcker¹⁰²⁾ wiesen indess nach, dass selbst bei genügendem Zusatz von Uranlösung in der Kälte, wie das bei doppelter Ausführung der Bestimmung nach der Vortitrierung¹⁰³⁾ möglich sei, in Kalkphosphatlösungen unbefriedigende Resultate erhalten werden, falls der Titer der Uranlösung auf Natriumphosphat gestellt wurde, und zwar fallen die Resultate zu niedrig aus, da neben dem Uranylphosphat sich Calciumphosphat niederschlägt. In Folge dessen muss der Titer der Uranlösung nicht gegen eine Natriumphosphat-, sondern gegen eine reine Calciumphosphat- (Superphosphat-) lösung gestellt werden^{102) 190)}, die, wie es scheint, nicht durch ein Gemisch von Natriumphosphat mit Chlorcalcium ersetzt werden kann. Da man bei Düngeralysen sehr oft den Phosphorsäuregehalt von Ammoniaksuperphosphaten zu bestimmen hat, muss auch diesem Umstande bei der Titerstellung der Uranlösung Rechnung getragen werden, indem man am besten ein für alle Mal für Anwesenheit von Ammonsalzen in den zu titrierenden Flüssigkeiten z. B. durch Anwendung einer Ammonacetat- statt einer Natriumacetatlösung sorgt. Ammonsalze erniedrigen nämlich den Wirkungswerth der Uranlösung, bedeutender unter Anwendung einer salpetersauren, weniger bei essigsaurer Lösung, so dass nur richtige Resultate erwartet werden können⁵³⁾, wenn der Urantiter nach einer (eisenfreien) Ammonsalze haltender Superphosphatlösung gestellt wird¹⁹¹⁾.

Neben diesen Vorschriften sind indess noch eine ganze Reihe von Vorsichtsmassregeln zu beachten. Zusatz von Natrium- oder Ammoniumacetat ist zwar unvermeidlich, doch muss dessen Menge zu dem Gesamttflüssigkeitsquantum in einem bestimmten Verhältnisse stehen, da essigsäure Salze den Eintritt der Endreaction verzögern¹⁹²⁾, während umgekehrt viel freie Essigsäure denselben beschleunigt in Folge Lösen von Uranphosphat¹⁹³⁾. Ammonchlorid und -nitrat stören nicht. Entsteht durch Natriumacetat in der Phosphatlösung ein Niederschlag von Eisen- und Aluminiumphosphat, so muss dieses zuvor entfernt werden (s. d. Normalvorschriften).

Oft gelingt es auch, ohne Entfernung des Niederschlages bei rascher Arbeit, die gesammte Menge der löslichen Phosphorsäure zu finden, doch nur dann, wenn die Menge der in Essigsäure unlöslichen Phosphate nur gering ist, resp. aus Aluminiumphosphat besteht¹⁹³⁾, während Eisenphosphat durch Titration nicht mit bestimmt werden soll. Angenähert lässt sich letzteres zersetzen durch Blutlaugensalz¹⁹⁴⁾, welches am besten vor Ausfällung der Phosphorsäure in 5 proc. Lösung zugefügt wird¹⁹⁵⁾. Man kann auch nach Zusatz von Citratlösung die Phosphorsäure durch „Magnesiainxur“ im Ueberschuss fällen und dann den in Essigsäure gelösten Niederschlag mit Uran titrieren^{196) 197) 198)}. Es ist ferner versucht worden, das Uranylphosphat zu Uranoxyl zu reduciren und dieses dann mit Chamäleon auszumessen¹⁹⁹⁾, doch hat dies Verfahren ebenso wenig wie der Vorschlag von Gilbert²⁰⁰⁾, der mit einem Ueberschuss von Uranlösung versetzen und mit Phosphatlösung zurücktitrieren will, Anhänger gefunden. Vielmehr war man bestrebt, das bekannte Verfahren noch weiter zu vervollkommen.

Mohr glaubte einen doppelten Titer der Uranlösung für kalkarme und kalkreiche Lösungen in Anwendung bringen zu müssen¹⁹⁶⁾, und Broockmann hat, ausgehend von der Nothwendigkeit der Innehaltung bestimmter Concentrationsverhältnisse, für den Verbrauch verschiedener Uranmengen den entsprechenden Titer in einer Tabelle festgestellt²⁰²⁾, die von Haswell noch erweitert wurde²⁰³⁾.

Es entspricht demnach bei einem Verbräuche von:

Uran- lösung ccm			Uran- lösung ccm		
1,2 . . .	1 ccm ders.	= 0,004167 P_2O_5	22 . . .	1 ccm ders.	= 0,005020 P_2O_5
2,3 . . .	"	= 0,004347 "	23 . . .	"	= 0,005040 "
3,3 . . .	"	= 0,004546 "	24 . . .	"	= 0,005050 "
4,2 . . .	"	= 0,004762 "	25 . . .	"	= 0,005060 "
5,1 . . .	"	= 0,004901 "	26 . . .	"	= 0,005070 "
6,1 . . .	"	= 0,004918 "	27 . . .	"	= 0,005080 "
7,1 . . .	"	= 0,004928 "	28 . . .	"	= 0,005085 "
8,1 . . .	"	= 0,004938 "	29 . . .	"	= 0,005090 "
9,1 . . .	"	= 0,004945 "	30 . . .	"	= 0,005095 "
10,1 . . .	"	= 0,004950 "	31 . . .	"	= 0,005100 "
11,1 . . .	"	= 0,004954 "	32 . . .	"	= 0,005105 "
12,1 . . .	"	= 0,004958 "	33 . . .	"	= 0,005110 "
13,1 . . .	"	= 0,004962 "	34 . . .	"	= 0,005115 "
14,1 . . .	"	= 0,004964 "	35 . . .	"	= 0,005120 "
15,1 . . .	"	= 0,004967 "	36 . . .	"	= 0,005125 "
16,1 . . .	"	= 0,004968 "	37 . . .	"	= 0,005130 "
17,1 . . .	"	= 0,004985 "	38 . . .	"	= 0,005135 "
18,0 . . .	"	= 0,005000 "	39 . . .	"	= 0,005140 "
19,0 . . .	"	= 0,005000 "	40 . . .	"	= 0,005140 "
20,0 . . .	"	= 0,005000 "			

Als Indicator lässt sich am besten fein gepulvertes Ferrocyankalium verwenden^{89) 102)}; nimmt man eine Lösung dieses Salzes¹⁰³⁾, so muss sie täglich frisch bereitet werden. Betreff der Bereitung der Titerflüssigkeit siehe die „Normalbestimmungen“, auch²⁰⁴⁾.

Um aus den Rückständen der Titrations das Uran wieder zu gewinnen, kann man das Uranphosphat in Salz- oder Salpetersäure lösen, mit überschüssigem Eisenchlorid und verdünnter Essigsäure versetzen und durch Kochen Eisenphosphat abscheiden, oder das Phosphat nach Zusatz von Eisenchlorid und Sodaaflösung erwärmen, wobei Uran sich auflöst und wiederum Eisenphosphat gebildet wird²⁰⁵⁾. Heintz²⁰⁶⁾ scheidet die Phosphorsäure in salpetersaurer Lösung durch Zinn ab. Aus der Lösung des Uranphosphats in Soda- oder Ammoncarbonatlösung lässt sich auch durch Chlormagnesium die Phosphorsäure entfernen^{207) 208)}, wobei indess nur ein Theil des Urans wieder gewonnen wird, da gekochtes Uranphosphat in Ammoncarbonat nicht vollkommen löslich ist. Statt dasselbe durch Schmelzen mit Natriumkaliumcarbonat und Holzkohlenpulver aufzuschliessen²⁰⁹⁾, löst man zweckmässig zuerst in Salzsäure, übersättigt mit Natriumcarbonat¹⁴⁹⁾, wobei nur etwas Eisenphosphat ungelöst zurückbleibt. Nach Ausfällung der Phosphorsäure mit Magnesiamixtur neutralisirt man die filtrirte Lösung mit Salzsäure und fällt mit Ammoniak Uranhydroxyd, welches nach dem Auswaschen wieder verwendet werden kann.

B. Die Bestimmung der zurückgegangenen Phosphorsäure (citratlösliche) und verwandter Phosphorsäureverbindungen.

Von den vielen Lösungsmitteln, die zur Bestimmung dieses Phosphatgemisches vorgeschlagen wurden, einprocentige Salpetersäure, Essigsäure, Weinsäure, Citronensäure in verschiedener Stärke, weinsaures Ammon [240 g Weinsäure mit Ammoniak gesättigt + 10 ccm Ammoniak von 0,93 spec. Gew.]²¹²⁾, citronensaures Ammon, hat nur das letztere bleibende Bedeutung erlangt²¹³⁾, da alle übrigen Reagentien einerseits das gefällte Calciumphosphat zu wenig, dagegen die natürlichen Phosphate zu stark angreifen.

Ein Mittel, um auch die sogenannte „bodenlössliche“ Phosphorsäure zu bestimmen, ist damit noch nicht gefunden, vielmehr beschränkt sich dessen Anwendbarkeit auf Bestimmung der aufgeschlossenen aber wieder unlöslich gewordenen Phosphorsäure, deren Beachtung um so wünschenswerther erscheint, je mehr gegenüber dem früheren ablehnenden Standpunkt der Agriculturchemiker die Wirksamkeit der zurückgegangenen Phosphorsäure durch Versuche festgestellt wurde. Man kann drei Modificationen der Bestimmung mittelst Citronensäure unterscheiden:

1. Mit neutralem Ammoncitrat nach Fresenius, Neubauer und Luck ⁸⁹⁾.

a) Direct. 2 g Superphosphat werden nach Entfernung der wasserlöslichen Phosphorsäure durch Auslaugen auf einem Filter mit Citratlösung von 1,09 spec. Gew. fein zerrieben, bei 30° bis 40° eine halbe Stunde digerirt und mit halbconcentrirter Citratlösung gut ausgewaschen. Das Filtrat wird verdampft, und der Rückstand mit Salpeter gegläht. Die Lösung in Wasser wird mit Schwefelsäure eingedampft und mit 40 ccm 5 proc. Schwefelsäure und ebenso viel Wasser längere Zeit digerirt und auf 100 ccm aufgefüllt. Das Filtrat wird nun mit Uranlösung titirt.

b) Indirect nach der Differenzmethode. Da die directe Bestimmung sehr umständlich ist, lässt sich die zurückgegangene Phosphorsäure auch so finden, dass man zweimal 2 g Superphosphat mit Wasser auslaugt, dann in einer Probe die zurückgegangene und die unaufgeschlossene Phosphorsäure nach der Molybdänmethode, in der anderen aber letztere allein nach Entfernung der citratlöslichen Phosphorsäure bestimmt, nachdem der Rückstand mit Natriumcarbonat gegläht wurde. Das Resultat der ersten Bestimmung, vermindert um das der zweiten, giebt die Menge der vorhandenen zurückgegangenen Phosphorsäure. Die Menge der wasserlöslichen und zurückgegangenen Phosphorsäure zusammen lässt sich finden durch Bestimmung der Gesamtposphorsäure nach der Molybdänmethode und durch Bestimmung des nach der Behandlung einer zweiten Probe mit Citratlösung verbleibenden Restes an Phosphorsäure. Die Differenz giebt das Gewünschte.

2. Mit ammoniakalischem Ammoncitrat nach Petermann ³⁰¹⁾.

Auf 1 Liter einer neutralen Ammoncitratlösung vom spec. Gew. 1,09 werden 50 ccm Ammoniak hinzugefügt. Die durch dieses Reagens ausgezogene Phosphorsäure (lösliche und zurückgegangene P_2O_5) wird nach Petermann direct in der Citratlösung mit einem Ueberschuss von Magnesiälösung gefällt. Um Magnesiumsalze zu entfernen, kann das Superphosphat vor der Behandlung mit Citrat mit Wasser ausgelaugt werden ^{242) 215) 216) 217) 218) 268)}. Je nach dem Gehalte der Untersuchungsobjecte werden 10, 5 und 2 g Substanz mit 100 ccm der ammoniakalischen Citratlösung im Porzellanmörser fein zerrieben, in eine 500 ccm Flasche gespült und eine Stunde bei 35° im Wasserbade erwärmt. Von der mit Wasser auf 500 ccm aufgefüllten und filtrirten Lösung dienen 50 bis 100 ccm zur Fällung. Der Niederschlag wird als Magnesiumpyrophosphat unter Beobachtung der früher angegebenen Vorsichtsmaassregeln gewogen. Unter Umständen kann das Resultat etwas zu hoch ausfallen ¹⁸¹⁾, da etwas Calciumammonphosphat ($CaNH_4PO_4 + xH_2O$) mit ausfällt, dessen Menge um so grösser sein soll, je reicher die Citratlösung an $\frac{2}{3}$ -Calciumphosphat ist ^{219) 220)}. Andererseits bleibt bei dem grossen Ueberschuss an Citrat, welches nöthig ist, um die zurückgegangene Phosphorsäure vollständig zu lösen, Phosphorsäure in Lösung ^{219) 221)}. Es ist deshalb vorgeschlagen worden, entweder das Ammonmagnesiumphosphat doppelt zu fällen ¹⁸¹⁾, oder mit Uranlösung zu titriren, zumal auch etwas Magnesiumsulfat und Kieselsäure beigemengt sein könne ²²²⁾. Auch soll die Phosphorsäure direct aus der Citratlösung nach Oxydation mit rauchender Salpetersäure ²⁶²⁾ oder Brom ²²⁴⁾ mit Molybdänlösung gefällt werden können ^{220) 223)}. Dagegen hält Petermann die Richtigkeit seiner Methode aufrecht ²¹⁵⁾, und Grupe und Tollens heben hervor, dass bei Anwendung doppelter Mengen Magnesiälösung zur Fällung die Phosphorsäure aus Citratlösungen vollständig gewonnen werden könne ²²⁵⁾. Obwohl diese Methode eine so vielseitige Bearbeitung und Prüfung erfahren hat, ist zu beachten, dass die durch sie erhaltenen Resultate noch nicht befriedigend zu nennen sind, da bei der grossen Menge von Factoren, die auf den Ausfall derselben von Einfluss sind, eine genügende Berücksichtigung aller dieser noch nicht gelungen zu sein scheint ²⁷³⁾.

Dahin gehört vor Allem a) Das Verhältniss des Citrats zu dem Phosphat; durch Erhöhung der Quantität des ersteren wird mehr Phosphorsäure ausgezogen ^{226) 227) 228)}. b) Aehnlich wirkt grössere Concentration der Lösung. c) Die Reaction der Lösung; in dieser Beziehung ist die Thatsache wichtig, zu beachten, dass Calciumphosphate leichter durch eine saure, Eisen- und Aluminiumphosphate dagegen schneller durch eine alkalische Citratflüssigkeit in Lösung gebracht werden ²²⁹⁾. d) Die Dauer der Einwirkung ²³⁰⁾. e) Die Temperatur der Lösung. f) Der Gehalt der Substanz an Gyps und anderen Kalksalzen. g) Die Feinheit der Substanz etc. ^{231) 232)}. Nimmt man noch dazu den Umstand, dass die in den ersten Monaten des Lagerns der Superphosphate sich abscheidende Phosphorsäure (zurückgegangene) später selbst bei 90° in Citrat unlöslich werden kann ²³³⁾, so sind die vielen verschiedenen Urtheile über die Brauchbarkeit der sogenannten

Citratmethode nicht allein zur Bestimmung der Präcipitate, sondern auch der zurückgegangenen Phosphorsäure leicht erklärlich ^{231) 232) 234) 235) 236) 237) 238) 239) 240)}, für welche letztere die Methode immerhin recht brauchbare Resultate liefert. Die Schwierigkeit einer vollständigen Fällung der Phosphorsäure will neuerdings Glaser ²⁴¹⁾ dadurch beseitigt haben, dass er so viel Schwefelsäure in die Lösung bringt, bis die ganze Kalkmenge in Sulfat übergeführt ist, dabei aber nicht mehr Citratlösung anwendet, als eben zur Lösung erforderlich ist. Die nöthigen Lösungen bestehen aus:

1) 140 g Magnesiumsulfat, 150 g Ammonsulfat, 30 g Ammonchlorid, 350 ccm Ammoniak von 16 Proc. und 1650 ccm Wasser.

2) 50 proc. Citronensäurelösung.

3) Waschlöslichkeit aus 250 ccm Ammoniak von 16 Proc. im Liter.

4) Verdünnter Schwefelsäure: 100 ccm Schwefelsäure von 66° im Liter.

3. Mit Citronensäurelösung nach Grupe und Tollens ²⁴³⁾.

Die vielfach beobachtete Thatsache, dass Citratlösung neben dem Dicalciumphosphat auch grössere oder geringere Mengen Tricalciumphosphat löst, ferner dass die Bestimmung der Phosphorsäure in citronensäurereicher Lösung schwierig ist, und Anderes, führte zu den Versuche, Citronensäurelösung (Anfangs $\frac{1}{4}$ proc., später $\frac{5}{4}$ proc. Lösung) an Stelle der Citratlösung zu setzen, deren Bereitung und Handhabung bequemer sei. 5 g Substanz werden im Mörser mit 400 ccm der $\frac{5}{4}$ proc. Citronensäurelösung bei 17° bis 20° etwa 1 Stunde digerirt, die Lösung auf 500 ccm aufgefüllt und 70 bis 100 ccm direct mit Molybdänlösung behandelt ^{134) 239) 244)}. Die Reaction der Citronensäurelösung auf die verschiedenen Phosphorsäureverbindungen ist indess nicht erheblich verschieden von der der Citratlösungen, und unter verschiedenen Verhältnissen der Versuchsanstellung sind ähnliche Unterschiede in den Resultaten constatirt ²⁴⁵⁾, wie bei der gewöhnlichen Citratmethode.

Ausser der Citronensäure ist ganz besonders die Oxalsäure resp. deren Salze zur Bestimmung der zurückgegangenen Phosphorsäure angewendet worden. So oxalsaures Ammon in der Siedehitze ^{188) 246) 247)}, doch wirkt das Reagens sogar schon in der Kälte auf Rohphosphate ²⁴⁸⁾, und zwar sowohl in neutralem als auch in saurem Zustande ²⁴⁹⁾, und theilt auch im Uebrigen alle Mängel der anderen hier in Frage kommenden Lösungen ^{255) 256)}, so dass diese Methode keine Vorzüge bietet ²⁵⁷⁾; höchstens könnte sie für Fabrikzwecke zulässig sein ²⁵⁹⁾. Das Gleiche ist von der Anwendung des oxalsauren Kaliums ^{260) 261)}, des doppelt-kohlensauren Natriums in der Hitze ²⁶³⁾ und der neuerdings empfohlenen Essigsäure ²⁶⁴⁾ anzuführen.

In jüngster Zeit hat P. Wagner eine Methode ausgearbeitet ²⁶⁶⁾, um in einer Operation sowohl die in Wasser lösliche Phosphorsäure als auch von der zurückgegangenen Phosphorsäure in Superphosphaten, sowie von der Phosphorsäure in gefällten Kalkphosphaten den Antheil zu bestimmen, welcher der wasserlöslichen gleichwerthig ist, d. h. gleichen Nutzeffect im Boden zeigt wie diese. Da nun Wagner durch sorgsam ausgeführte Düngungsversuche den landwirthschaftlichen Werth der erwähnten Phosphorsäureverbindungen zu 70 Proc. der in Wasser löslichen festgestellt hatte, so müssten durch das anzuwendende Lösungsmittel gerade die 70 Proc. der zurückgegangenen Phosphorsäure neben der wasserlöslichen mitbestimmt werden. Der Gesammbefund, mit dem Namen „lösliche Phosphorsäure“ bezeichnet, drückte also den Theil der Phosphatdüngung aus, welcher innerhalb einer Vegetationsperiode für die Pflanzenernährung wirksam werden könnte. Ein diesen Anforderungen genügend entsprechendes Lösungsmittel glaubt Wagner in einer Mischung von neutralem Ammoncitrat mit Citronensäure gefunden zu haben, da die Analysenresultate einzelner Phosphate mit dem durch Düngungsversuche ermittelten Werthe derselben in guter Uebereinstimmung standen. Bei Präcipitaten, Thomasschlacke und Patentphosphatmehl konnten dagegen bisher noch keine befriedigenden Resultate mittelst der neuen Methode erhalten werden. 5 g Substanz werden mit verdünnter Citratlösung in einen $\frac{1}{2}$ Literkolben abgeschlämmt. Die mit gleicher Citratlösung bis zur Marke aufgefüllte Flüssigkeit wird bei gewöhnlicher Temperatur unter Umschütteln 18 Stunden stehen gelassen, dann filtrirt. 50 ccm des Filtrats werden pro 1 mg P_2O_5 mit 1 ccm Molybdänlösung versetzt, nachdem $\frac{1}{4}$ des Volumens an concentrirter Ammonnitratlösung zugefügt wurde. Nach 20 Minuten langem Erwärmen auf dem Wasserbade wird filtrirt und, wie früher angegeben, weiter verfahren. Die erforderlichen Lösungen, so weit sie bei der Molybdänmethode nicht schon erwähnt wurden, sind folgende:

1) Concentrirte Ammoncitratlösung. Die Lösung von 150 g Citronensäure, mit

Ammoniak neutralisirt, wird mit 10 g Citronensäure versetzt und auf 1 Liter mit Wasser verdünnt.

2) Verdünnte Ammoncitratlösung, 1 Vol. der vorigen mit 4 Vol. Wasser.

C. Die Bestimmung der Gesamtmphosphorsäuremenge.

Die Gesamtmphosphorsäure wird in der Regel auch in agriculturchemischen Laboratorien nach den besprochenen bewährten Methoden bestimmt, doch erfordert die Verschiedenartigkeit des zu untersuchenden Materiales und besonders die Anwesenheit grosser Mengen organischer Substanz etc. in vielen Fällen eine besondere Aufmerksamkeit bei Vorbereitung der Substanz zur Analyse resp. bei der Bereitung der Lösung.

Hat man es mit rein mineralischen Phosphaten zu thun, so genügt ein längeres Kochen der fein gepulverten Substanz mit Salpetersäure oder Schwefelsäure^{89) 266) 267)}, die auch bei eisenhaltigen Phosphaten zweckmässig angewendet wird, da sie die Phosphorsäure vollkommen löst, dagegen Kieselsäure, Eisenoxyd und Thonerde grösstentheils ungelöst zurücklässt^{269) 310)}. Sind grössere Mengen organischer Substanz vorhanden, so kann je nach Art derselben deren Zerstörung auf nassem Wege durch Kochen mit Salpetersäure und etwas Salzsäure oder chloresäurem Kalium^{186) 271) 191)}, so beim Knochenmehl, bei Knochenkohle, Fischguano etc.^{273) 274)}, oder durch Schmelzen mit dem vierfachen Gewichte Soda und Salpeter bei Bier^{276) 270) 281)}, oder mit 4 Thln. Soda und 1 Thl. Kaliumchlorat^{277) 278)} ausgeführt werden. Directes Veraschen der Substanz kann nur in seltenen Fällen stattfinden, z. B. bei rohem Knochenmehl, nicht aber bei fermentirtem und allen den phosphorsäurehaltigen Düngmitteln, die saure, phosphorsaure Salze enthalten. Alle diese würden nicht allein Pyrophosphate bilden, deren Umwandlung in Orthophosphate notwendig würde, wie bei Bieraschen²⁷⁹⁾ etc., sondern es könnte sogar Phosphor sich verflüchtigen. Bei Bereitung von Körneraschen setzt man zweckmässig deshalb der Substanz vorher Baryt zu^{280) 289)}. Es lässt sich indess auch die organische Substanz leicht durch Glühen zerstören, nachdem man der Probe eine concentrirte Lösung von Natriumhydrat und Salpeter innig beigemischt hat^{282) 283)}. Man kann auf diese Weise selbst Superphosphate, die sonst schon bei 100° Pyrophosphate geben²⁶³⁾, von organischer Substanz befreien²⁸²⁾. In einzelnen Fällen bekommt man durch Schmelzen der Substanz zu hohe Resultate, weil auch die organischen Phosphorverbindungen Phosphorsäure liefern, wie beim Lofodenguano²⁷⁴⁾. Soll auch der Phosphor in organischen Verbindungen bestimmt werden, so kann die Oxydation mit jodsaurem Silber und Schwefelsäurehydrat bei 180° geschehen²⁸⁴⁾.

Bei Bodenanalysen zieht man zunächst mit Salzsäure in der Kälte aus (s. Art. Boden), oxydirt die Lösung mit Salpetersäure in der Wärme, filtrirt und fällt einen aliquoten Theil der Lösung mit Ammoniak. Der gegläutete Niederschlag wird mit Salpetersäure extrahirt, und die Lösung mit Molybdänlösung gefällt^{287) 288)}, auch²⁸⁹⁾. Diese Extraction der Phosphorsäure ist indess nicht vollständig^{293) 294)}, de Gasparin reducirt daher das Eisenoxyd in verdünnter salzsaurer Lösung mit Natriumhyposulfit²⁹⁵⁾, fügt der Lösung (von 20 bis 50 g Boden) etwa 0,2 bis 0,3 g Thonerde zu, neutralisirt annähernd und kocht nach Zusatz von Natriumacetat, wie früher angegeben. In salzsaurer Lösung der Ackererde soll nach Schulze²⁹⁰⁾ auch durch Antimonsuperchlorid alle Phosphorsäure gefällt werden können. Der Niederschlag wird mit Natronlauge und kieselsaurem Natrium gekocht und im Filtrat die Phosphorsäure mit Magnesialösung bestimmt. Statt in allen diesen Fällen sich der theuern Molybdänmethode zu bedienen, hat man auch versucht, die früher beschriebene Magnesia-Methode nach Zusatz von Citrat anzuwenden^{260) 291) 292) 89)}.

Zur Titration mit Uranlösung lässt sich jedes Phosphat in der Weise vorbereiten, dass man etwa 250 ccm der doppelt starken, sauren Lösung = 10 g Substanz in einem Becherglase annähernd mit Ammoniak neutralisirt und mit der entsprechenden Menge Ammonacetat versetzt. Es wird durch ein Faltenfilter in einen $\frac{1}{2}$ Literkolben filtrirt, und der Niederschlag mit Wasser wenig nachgewaschen. Mit heisser verdünnter Salzsäure wird derselbe nun vom Filter in ein Becherglas gespült, und aus der neutralisirten, mit Ammonicitrat versetzten Lösung die Phosphorsäure mit Magnesialösung und viel Ammoniak in gewöhnlicher Weise gefällt. Giebt man den auf einem kleinen Filter gesammelten Niederschlag nun zu dem früheren Filtrate und füllt auf 500 ccm auf, so ist die gesammte Phosphorsäure in für die Titration geeigneter Verbindung vorhanden²⁸²⁾.

Wenn es auch jedem Analytiker freistehen muss, aus der grossen Zahl der im Vorstehenden beschriebenen Methoden jeweils, die besten auszuwählen, zu deren

Beurtheilung eine Reihe von zusammenfassenden Abhandlungen Anleitung geben²⁹⁾ 102) 296) 297) 298) 299), so liegt doch die Gefahr nahe, dass bei der ausserordentlichen Verschiedenheit der zu analysirenden Materialien um so eher an verschiedenen Orten nicht übereinstimmende Zahlen gefunden werden, wenn nicht genau nach denselben Methoden gearbeitet wird, je mehr die durch die Analyse zu findende Substanz sich von einer genau umschriebenen chemischen Zusammensetzung entfernt. Um diesem Uebelstande abzuhelpen, wurde schon 1872 von einer Anzahl von Agriculturchemikern ein Verfahren vereinbart²⁷⁷⁾, nach welchem die erwähnten Bestimmungen ausgeführt werden sollten. Resultate neuerer Untersuchungen machten dann eine Revision nothwendig, welche die Aufstellung des im Folgenden wiedergegebenen Normalverfahrens für Behandlung und Untersuchung von Phosphorsäurematerialien zur Folge hatte³⁰⁰⁾, dessen Vorschriften im Wesentlichen noch jetzt allgemeine Nachachtung finden.

A. Vorbereitung der Proben im Laboratorium.

1) Trockne Proben von künstlichen Düngmitteln dürfen, namentlich wenn dieselben aus verschiedenen Materialien hergestellt sind (z. B. ammoniakalische Superphosphate), behufs Zerkleinerung gesiebt werden, falls es ihrer groben Beschaffenheit wegen wünschenswerth erscheint; jedoch muss alsdann der gesammte auf dem Siebe verbliebene gröbere Antheil so fein zerkleinert werden, dass er durch die Maschen des Siebes fällt und mit dem zuerst abgesiebten Antheil gleichmässig gemischt werden kann.

2) Bei feuchteren Düngmitteln, wo letzteres nicht erreicht werden kann, ist das Sieben unstatthaft, es hat sich hier die Vorbereitung auf eine sorgfältige Durchmischung in der Reibschale zu beschränken.

3) Bei Ankunft der Proben ist das Gewicht derselben zu bestimmen, und die ganze Menge der Probe — nicht nur ein Theil, wie jetzt vielfach üblich — vorzubereiten und aufzubewahren.

4) Die Aufbewahrung der Restproben soll in Gläsern mit dicht schliessenden Stöpseln, womöglich in einem kühlen Raume, geschehen.

5) Bei Uebersendung von Restproben ist entweder die ganze Menge der letzteren dem controlirenden Chemiker zu übermitteln, oder es hat vor der Theilung der Probe eine sorgfältige Durchmischung in einer grossen Reibschale zu geschehen.

Bei Rohphosphaten und Knochenkohle soll zum Nachweis der Identität der Wassergehalt bestimmt werden, und zwar sollen Rohphosphate bei 100°, die Knochenkohle bei 130° getrocknet werden.

Bei Düngern, welche während des Trocknens kohlen-saures Ammoniak abgeben, ist dieses ausserdem zu bestimmen.

6) Es ist dahin zu wirken, dass den untersuchenden Chemikern nur sorgfältig entnommene, in dicht schliessende Gefässe verpackte Durchschnittsmuster von wenigstens 500 g Gewicht, nicht aber so kleine Proben, wie dieses jetzt vielfach geschieht, übersendet werden.

B. Bestimmung der wasserlöslichen Phosphorsäure der Superphosphate.

I. Extractionsverfahren.

1) 20 g des betreffenden Superphosphats werden in einer Reibschale mit Wasser angeschlämmt und mit dem Pistill leicht zerdrückt, nicht fein zerrieben, in eine Literflasche gespült.

2) Nach Beendigung dieser Operation wird sofort bis zur Marke aufgefüllt.

3) Alle Superphosphate ohne Ausnahme werden zwei Stunden unter häufigem Umschütteln bei Zimmertemperatur digerirt und sodann abfiltrirt.

4) Das Volumen des ungelöst gebliebenen Rückstandes bleibt bei der späteren Berechnung unberücksichtigt.

5) Bei Superphosphaten, deren Phosphorsäuregehalt nicht erheblich mehr als 20 Proc. beträgt, werden 200 ccm Filtrat mit 50 ccm einer Lösung von essig-saurem Ammon (100 g reines essig-saures Ammon und 100 ccm *Acetum concentratum*) auf 1 l behufs Abscheidung des phosphorsaurigen Eisens und des phosphorsaurigen Aluminiums versetzt. Der klar abgesetzte Niederschlag wird abfiltrirt, dreimal mit heissem Wasser ausgewaschen, geglüht, gewogen und zur Hälfte als aus Phosphorsäure bestehend gerechnet.

6) Bei Superphosphaten von erheblich mehr als 20 Proc. löslicher Phosphorsäure werden 100 ccm Filtrat nach dem Verdünnen mit 100 ccm destilliertem Wasser mit 50 ccm essigsaurem Ammon versetzt, und es wird alsdann wie oben verfahren.

II. Ausführung der maassanalytischen Bestimmung der Phosphorsäure.

1) Die maassanalytische Bestimmung der Phosphorsäure ist in allen Superphosphaten zulässig, welche nicht mehr als 1 Proc. Phosphorsäure in Verbindung mit Eisenoxyd oder Thonerde enthalten.

2) Zur Titration wird eine aus reinem salpetersauren Uran bereitete Lösung verwendet. Zur Herstellung der Normalconcentration (1ccm = 0,005 g Phosphorsäure) löst man 1000 g salpetersaures Uran in 28200 ccm Wasser und versetzt zur Abstumpfung der meistens vorhandenen kleinen Mengen von freier Salpetersäure mit 100 g essigsaurem Ammon.

3) Die Titerstellung dieser Lösung erfolgt entweder gegen eine, wie oben angegeben bereitete Lösung eines circa 16 Proc. lösliche Phosphorsäure enthaltenden, vollkommen eisenfreien Superphosphats oder gegen eine Lösung von 7,5 g Tricalciumphosphat in einer entsprechenden Menge Schwefelsäure. Bei der Titerstellung der Uranlösung sind dieselben Mischungsverhältnisse der Phosphorsäurelösung mit essigsaurem Ammon einzuhalten wie bei der Untersuchung der Superphosphate.

In jedem Falle wird der Phosphorsäuregehalt der Titerflüssigkeit nach der Molybdänmethode festgestellt.

4) Zur Ausführung der Titration werden 50 ccm der vom phosphorsauren Eisenniederschlag abfiltrirten, durch das Waschwasser des letzteren nicht verdünnten Lösung des zu untersuchenden Superphosphats (darin 40 ccm ursprüngliche Lösung und 10 ccm essigsaure Ammonlösung) verwendet. Die Endreaction wird nach jedesmaligem lebhaften Aufkochen über der freien Flamme oder Erwärmen im kochenden Wasserbade auf einer weissen Porzellanplatte entweder durch fein geriebenes Blutlaugensalz oder eine täglich frisch zu bereitende Lösung desselben festgestellt.

III. Ausführung der gewichtsanalytischen Bestimmung der Phosphorsäure nach der Molybdänmethode.

Ausser der bekannten, allgemein als absolut zuverlässig bewährten Methode der Phosphorsäurebestimmung (genau beschrieben von Abesser, Jani und Märcker¹⁰²) wird auf Vorschlag von P. Wagner-Darmstadt nachstehendes, abgekürztes Verfahren zur Prüfung empfohlen: 25 resp. 50 ccm kiesel säure freier Phosphatlösung, in welcher 0,1 bis 0,2 g Phosphorsäure enthalten seien, werden in ein Becherglas gebracht, und mit so viel concentrirter Ammonnitratlösung und mit so viel Molybdänsäurelösung versetzt, dass die Gesamtflüssigkeit 15 Proc. Ammonnitrat enthalte, und auf 0,1 g Phosphorsäure nicht unter 50 ccm Molybdänlösung vorhanden seien. Der Inhalt des Becherglases wird im Wasserbade auf ca. 80° bis 90° erhitzt, etwa eine Stunde zur Seite gestellt, dann filtrirt und der Niederschlag mit verdünnter Ammonnitratlösung ausgewaschen. Das Becherglas wird jetzt unter den Trichter gestellt, das Filter mit einem Platindraht durchstochen, der Niederschlag mit 2½ proc. Ammoniakflüssigkeit unter reichlichem Nachwaschen des Filterpapiere in das Becherglas gespült, durch Umrühren mit dem Glasstabe gelöst und noch so viel 2½ proc. Ammoniakflüssigkeit zugefügt, dass das Flüssigkeitsvolum circa 75 ccm beträgt. Auf 0,1 g Phosphorsäure werden jetzt 10 ccm Magnesiamixtur unter beständigem Umrühren eingetröpfelt und das Becherglas, mit einer Glasplatte bedeckt, zwei Stunden zur Seite gestellt. Darauf wird der Niederschlag abfiltrirt, mit 2½ proc. Ammoniak bis zum Verschwinden der Chlorreaction ausgewaschen und getrocknet. Den Niederschlag bringt man alsdann in einen Platintiegel, wirft auch das zusammengekräulte Filter mit hinein, erhitzt bei bedecktem Tiegel, bis das Filter verkohlt ist, glüht 10 Minuten den schief gelegten Tiegel in der Flamme des Bunsen'schen Brenners, darauf noch 5 Minuten im Gebläse, lässt im Exsiccator erkalten und wägt.

Concentration der Lösungen.

1) Molybdänlösung: 150 g molybdänsaures Ammon mit Wasser zu 1 l Flüssigkeit gelöst und in 1 l Salpetersäure von 1,2 spec. Gew. gegossen.

2) Concentrirte Ammonnitratlösung: 750 g Ammonnitrat mit Wasser zu 1 l Flüssigkeit gelöst.

3) Verdünnte Ammonnitratlösung zum Auswaschen: 150 g Ammonnitrat und 10 ccm Salpetersäure mit Wasser zu 1 l Flüssigkeit gelöst.

4) Magnesiamixtur: 55 g krystallisiertes Chlormagnesium und 70 g Chlorammonium in 1 l 2¹/₂ proc. Ammoniakflüssigkeit gelöst.

C. Bestimmung der citratlöslichen Phosphorsäure.

Obleich die seither zur Bestimmung der citratlöslichen Phosphorsäure vorgeschlagenen und angewandten Methoden ihren Zweck anerkannterweise nicht entfernt erfüllen, verabredet man sich aus praktischen Gründen doch, im Falle die Forderung gestellt wird, die citratlösliche Phosphorsäure zu bestimmen, die folgende Methode anzuwenden, behält sich aber vor, in jedem einzelnen Falle auf die Mängel derselben hinzuweisen.

5 g unausgewaschenes Superphosphat werden unter Zerdrücken in einer Reibschale mit 100 ccm Petermann'scher Citratlösung in einen ¹/₄ Literkolben gespült, eine Stunde bei 40° digerirt, dann bis zur Marke aufgefüllt, filtrirt, und im Filtrate die Phosphorsäure bestimmt.

D. Bestimmung der unlöslichen Phosphorsäure.

I. Knochenmehl.

5 g Knochenmehl werden verascht, die erhaltene Asche in Salzsäure oder Salpetersäure aufgelöst, die Lösung in einer Porzellanschale auf dem Wasserbade bis zur Entfernung der überschüssigen Säure eingedampft, mit einigen Cubikcentimetern Säure aufgenommen und zu 500 ccm aufgefüllt. Von dieser Lösung werden 200 ccm mit 50 ccm essigsäurem Ammon versetzt und titirt. Die Zerstörung der organischen Substanz mittelst Kaliumchlorats und Salzsäure oder Salpetersäure ist an Stelle des Veraschens ebenfalls zulässig.

Bei fermentirtem Knochenmehl ist dieses Oxydationsverfahren unter allen Umständen anzuwenden.

II. Im Fischguano, Fleischdünger und ähnlichen organischen stickstoffhaltigen Düngmitteln.

Hier hat die Zerstörung der organischen Substanz entweder durch Oxydation mit Kaliumchlorat und Salzsäure oder Salpetersäure, oder durch Schmelzen mit einem Gemisch von Soda und Salpeter oder Soda und Kaliumchlorat, nicht aber durch Veraschen zu erfolgen. Bei der Oxydation auf nassem Wege kann als Säure die Salzsäure angewendet werden, wenn beabsichtigt wird, die Phosphorsäure durch Titration zu bestimmen, anderenfalls hat man Salpetersäure, bei schwer oxydirbaren Substanzen event. unter Zusatz einer kleinen Menge (10 ccm) Salzsäure zu wählen.

III. In Rohphosphaten.

Im Falle dieselben organische Substanz enthalten, ist letztere nicht durch Glühen, sondern entweder durch Oxydation auf nassem Wege, oder durch Schmelzen mit einem oxydirenden Gemisch zu bestimmen. In letzterem Falle ist die Kieselsäure vor der gewichtsanalytischen Bestimmung der Phosphorsäure sorgfältigst abzuscheiden, was bei der Oxydation auf nassem Wege nur in Ausnahmefällen nothwendig ist. Die Ausführung der Untersuchung auf Phosphorsäure erfolgt nach der gewichtsanalytischen Methode.

IV. In Superphosphaten (Gesamtposphorsäure).

Durch Oxydation mit Kaliumchlorat und Salpetersäure event. unter Zusatz von etwas Salzsäure wird die vorhandene organische Substanz zerstört und die unlösliche Phosphorsäure gleichzeitig in Lösung gebracht; die Bestimmung der letzteren erfolgt auf gewichtsanalytischem Wege.

Schliesslich möge noch eines Versuches von Schlösing Erwähnung gethan werden, der in Erdphosphaten die Phosphorsäure durch Reduction mittelst Kohlenoxyd bestimmt. Kieselsäure wird mit der in Salpetersäure gelösten Substanz getränkt und im Kohlenschiffchen im Porzellanrohr stark geglüht. Die Gase, durch erwärmte Silberlösung geleitet, geben Phosphorsilber, nach dessen Oxydation

phosphorsaures Silber Ag_3PO_4 entsteht ³⁰¹⁾. Bei Anwesenheit von Eisen und Nickel ist diese Methode nicht anwendbar; die Bestimmung der Phosphorsäure kann alsdann als Phosphoreisen erfolgen ³⁰²⁾.

Bei der Analyse der Eisenerze ist hauptsächlich auf vollständige Oxydation des Eisens sowohl als der vorhandenen organischen Substanz Bedacht zu nehmen ^{303) 304)}. Die Phosphorsäure kann dann direct mit Molybdäulösung nach Lipowitz oder mit Magnesialösung gefällt werden, nachdem das Eisenoxyd durch Schwefelkalium und Kaliumallicat entfernt ist, event. nach Zusatz von Weinsäure zum Filtrat ³⁰⁵⁾.

Der Vorschlag von Dantine ³⁰⁶⁾, den Phosphorsäuregehalt von Kalkphosphaten aus der Erhöhung des specif. Gewichtes einer bestimmten Salzsäure in Folge Lösung der Phosphate zu berechnen, ist selbst für die Technik unbrauchbar ³⁰⁷⁾. Hat man es dagegen mit reinen Phosphorsäurelösungen zu thun, oder kann man solche leicht darstellen, ohne dass andere Säuren oder Basen vorhanden sind, so lässt sich der Phosphorsäuregehalt recht wohl aus dem specifischen Gewichte der wässrigen Lösung nach der S. 382 angegebenen Tabelle erkennen ³⁰⁸⁾. Gr.

Phosphorsäure-Salze s. S. 384 u. ff.

Phosphorselenide s. unter Selen.

Phosphorsellinsäure s. unter Orsellinsäure Bd. IV, S. 909 u. 911.

Phosphorstickstoffverbindungen s. S. 422.

Phosphorsulfobromide, Phosphorsulfochloride s. unter Phosphorsulfide.

Phosphorsulfide. Der Phosphor verbindet sich mit Schwefel in verschiedenen Verhältnissen, von denen als eigenthümliche Verbindungen folgende zu nennen sind:

Phosphoresquisulfid P_4S_3 ,	Phosphortetrasulfid P_2S_4 bzw. P_3S_5 ,
Phosphortrisulfid P_2S_3 ,	Phosphorpentasulfid P_2S_5 .

Früher unterschied man noch eine weitere Reihe phosphorreicherer Subsulfüre, welche sich ohne erhebliche Wärmeentbindung beim Zusammenschmelzen von gewöhnlichem Phosphor und Schwefel unter Wasser, Alkohol oder Steinöl bildeten:

Halbschwefelphosphor P_4S , Einfach-Schwefelphosphor P_4S_2 ,

deren Existenz als eigenthümliche Verbindungen aber zweifelhaft geworden ist.

Nach den Beobachtungen von Schulze ¹⁰⁾ und Isambert ¹¹⁾ sind diese Subsulfüre nur Auflösungen des Schwefels im Phosphor, aus denen sich im Vacuum oder im Kohlensäurestrom der Phosphor bei 100° abdestilliren lässt, und die durch Erhitzen daraus unter heftiger Explosion oder durch Erhitzen des Phosphors mit einigen Schwefelmetallen entstehenden sogenannten rothen Modificationen sind wahrscheinlich nicht Verbindungen, in denen der Phosphor in der rothen Modification enthalten ist, sondern Gemenge von amorphem Phosphor mit Phosphoresquisulfid. Auch die nach dem Auflösen von Schwefel in flüssigem Schwefelphosphor bei gelinder Wärme sich abscheidenden und für Sechsfach- und Zwölf-fach-Schwefelphosphor gehaltenen Krystalle sind aller Wahrscheinlichkeit nach nichts Anderes, als wie schon Faraday ¹⁾ annahm, mehr oder weniger mit Phosphor verunreinigte Schwefelkrystalle ?).

Phosphorsulfide: ¹⁾ Pelletier, Ann. chim. 4, p. 1. — ²⁾ Faraday, Ann. ch. phys. [2] 7, p. 71. — ³⁾ Dupré, Ebend. [2] 73, p. 435; J. pr. Chem. [1] 21, S. 243. — ⁴⁾ Berzelius, Ann. Chem. 46, S. 129, 255. — ⁵⁾ Böttger, J. pr. Chem. [1] 12, S. 357. — ⁶⁾ Wicke, Ann. Chem. 86, S. 115; JB. 1853, S. 328. — ⁷⁾ Ramme, Ber. 1879, S. 940, 1350. — ⁸⁾ Lemoine, Bull. soc. chim. [2] 1, p. 407; Ann. Chem. Suppl. 3, S. 241; JB. 1864, S. 132. — ⁹⁾ Isambert, Compt. rend. 96, p. 1499; JB. 1883, S. 325. — ¹⁰⁾ Schulze, Ber. 1880, S. 1862; 1883, S. 2066. — ¹¹⁾ Isambert, Compt. rend. 96, p. 1628, 1771; JB. 1883, S. 327, 329; vergl. dagegen Lemoine, Compt. rend. 96, p. 1630; JB. 1883, S. 328. — ¹²⁾ Dervin, Bull. soc. chim. [2] 41, p. 433; JB. 1884, S. 363. — ¹³⁾ Kekulé, Ann. Chem. 90, S. 310. — ¹⁴⁾ Michaelis, Ebend. 164, S. 22. — ¹⁵⁾ Serullas, Ann. ch. phys. [2] 42, p. 25; Pogg. Ann. 17, S. 101. — ¹⁶⁾ Lemoine, Compt. rend. 93, p. 489; 98, p. 45; JB. 1881, S. 194; 1884, S. 382. — ¹⁷⁾ Seiler, Inauguraldiss. Göttingen 1876. — ¹⁸⁾ Michaelis, Ber. 1871, S. 777; 1872, S. 4; Ann. Chem. 164, S. 36. — ¹⁹⁾ Claesson, Bull. soc. chim. [2] 25, p. 185; JB. 1876, S. 335. — ²⁰⁾ Hittorf, Pogg. Ann. 126, S. 198; JB. 1865, S. 130. — ²¹⁾ Weber, JB. 1859, S. 80. — ²²⁾ Rathke, Zeitschr. Chem. 1870, S. 57. — ²³⁾ Kubierschky, J. pr. Chem. [2] 31, S. 93. — ²⁴⁾ Wurtz,

Nach Ramme⁷⁾ ist auch die Existenz des Trisulfids zweifelhaft, indem beim Erhitzen phosphorreicherer Gemische von Phosphor und Schwefel stets das Tetrasulfid als die niederste Phosphorverbindung entstehen soll. Nach Dervin¹²⁾ ist das Trisulfid möglicher Weise eine Verbindung des Tetrasulfids mit Sesquisulfid.

Der Schmelzpunkt von solchen Schwefel-Phosphorgemischen liegt meistens weit unterhalb des Schmelzpunktes von jedem der beiden Bestandtheile [Pelletier¹⁾, Faraday²⁾ und Dupré³⁾].

8 Thle. Phosphor und 1 Thl. Schwefel erstarren bei + 25⁰ (Pelletier)

4 " " " " " " " " 15⁰ " 4⁰ (Faraday)

2 " " " " " " " " 10⁰ " 4⁰ (Faraday)
(nach Dupré erstarrt dieses Gemisch erst nach längerer Abkühlung auf - 19⁰
schmilzt dann wieder bei + 5⁰ bis 6⁰.)

1 Thl. Phosphor und 1 Thl. Schwefel erstarren bei + 5⁰¹⁾, schmelzen bei 11,25⁰²⁾

2 " " " 2 Thle. " bleiben bei - 4⁰ noch flüssig³⁾

1 " " " 3 " " erstarren bei 12,5⁰¹⁾

1 " " " 3 " " " 37,5⁰ zu einer zerreiblichen
Masse³⁾).

Diese Schwefel-Phosphorgemische rauchen und leuchten an der Luft, und entzünden sich zum Theil noch leichter als der Phosphor. Ueber dieselben mögen hier noch folgende Angaben Platz finden.

Der sogenannte flüssige Halb-Schwefelphosphor, Phosphorsemisulfid P₄S₈, welcher durch Zusammenschmelzen von 4 At. Phosphor und 1 At. Schwefel unter Wasser oder in einer zugeschmolzenen Glasröhre im Wasserbade⁴⁾, oder auch durch Digestion von Phosphor mit einer alkoholischen Lösung von Fünffach-Schwefelkalium⁵⁾ bereitet wird, nach Wicke⁶⁾ schon bei Berührung von Schwefel mit Phosphor bei gewöhnlicher Temperatur entstehen soll, bildet bei 0⁰ und darüber eine farblose, durchsichtige, ölarartige Flüssigkeit, welche bei niedriger Temperatur in feinen Krystallen erstarrt. In ausgekochtem Wasser kann er unverändert aufbewahrt werden, in lufthaltigem oxydirt er sich zu Phosphorsäure; beim Kochen mit Wasser entweicht Schwefelwasserstoff. Beim Digeriren mit Alkalien bildet sich unterphosphorigsaures Salz, Mehrfach-Schwefelalkali, und es bleibt schwefelfreier Phosphor zurück.

Der Halb-Schwefelphosphor löst noch mehr Phosphor in der Wärme auf, der beim Erkalten aber wieder herauskrystallisiert.

Zur Darstellung der sogenannten rothen Modification des Halb-Schwefelphosphors erhitzt man mit flüssigem Einfach-Schwefelphosphor durchfeuchtetes Natriumcarbonat im Sandbade, bis die von unten beginnende Röthung nicht mehr zunimmt, wirft nach dem Abschneiden der Röhre dieselbe sofort in Wasser, um eine Entzündung zu verhindern, und wäscht den sich abscheidenden rothen Halb-Schwefelphosphor mit Wasser aus⁴⁾.

Tief zinnoberrothes Pulver, beim Erhitzen schwarz werdend, geht beim Erhitzen im Wasserstoffstrome wieder in flüssigen Halb-Schwefelphosphor über. Verbindet sich nach Berzelius mit Metallsulfureten zu Hyposulfophosphiten.

Phosphormonosulfid, Einfach-Schwefelphosphor P₂S₈. Die flüssige Modification wird wie die vorhergehende Verbindung durch vorsichtiges Zusammenschmelzen von 1 At. Schwefel mit 2 At. Phosphor dargestellt (Berzelius⁴⁾). — Klare, gelbe, schwer bewegliche, das Licht stark brechende Flüssigkeit. Ihr Erstarrungspunkt liegt tiefer als der des Halb-Schwefelphosphors. Raucht an der Luft und entzündet sich leicht. Oxydirt sich an feuchter Luft zu Schwefel- und

Ann. ch. phys. [3] 20, p. 472; JB. 1847 u. 1848, S. 362. — ²⁶⁾ Cloëz, Compt. rend. 24, p. 388; JB. 1847 u. 1848, S. 695. — ²⁶⁾ Carius, Ann. Chem. 112, S. 190; 119, S. 291; JB. 1861, S. 581. — ²⁷⁾ Chevrier, Zeitschr. Chem. 1869, S. 413. — ²⁸⁾ Kowalewsky, Ann. Chem. 119, S. 303. — ²⁹⁾ Baudrimont, Ann. ch. phys. [4] 2, p. 58; JB. 1861, S. 138. — ³⁰⁾ Gladstone, Phil. Mag. 35, p. 345; JB. 1849, S. 244. — ³¹⁾ Henry, Ber. 1869, S. 638. — ³²⁾ Wöhler u. Hiller, Ann. Chem. 93, S. 274. — ³³⁾ Weber u. Thorpe, Zeitschr. Chem. 1871, S. 467. — ³⁴⁾ Rathke, Ebend. 1870, S. 57. — ³⁵⁾ Carius, Ann. Chem. 106, S. 307. — ³⁶⁾ Chevrier, J. pharm. chim. [4] 5, p. 117; JB. 1866, S. 115. — ³⁷⁾ Flemming, Ann. Chem. 135, S. 56. — ³⁸⁾ Gladstone, Ebend. 64, S. 245; 74, S. 88. — ³⁹⁾ Gladstone u. Holmes, Chem. Soc. J. [2] 3, p. 1; JB. 1865, S. 159. — ⁴⁰⁾ Thorpe u. Dyson, Chem. Soc. J. 41, p. 297; JB. 1882, S. 247. — ⁴¹⁾ Thorpe, JB. 1881, S. 20. — ⁴²⁾ Chevrier, Compt. rend. 66, p. 748; JB. 1868, S. 191. — ⁴³⁾ Schiff, Ann. Chem. 101, S. 303. — ⁴⁴⁾ Isambert, Compt. rend. 102, p. 1386. — ⁴⁵⁾ V. u. C. Meyer, Ber. 1879, S. 610. — ⁴⁶⁾ Goldschmidt, Ber. 1882, S. 303. — ⁴⁷⁾ Böttger, Ber. 1878, S. 1352.

Phosphorsäure, an trockner bildet sich phosphorige Säure, es krystallisirt phosphorhaltiger Schwefel heraus, und es bildet sich eine braune Masse, welche mit Wasser in Phosphorsäure, Schwefelsäure und amorphem Phosphor zerfällt. Beim Erhitzen in einer luftbaltigen Röhre bildet sich ein weisses Sublimat, aus Phosphorigsäureanhydrid bestehend. Von kaltem Wasser wird es wenig verändert. Bei der Destillation mit Wasser geht Phosphor über, während eine schwammige Masse von Schwefel zurückbleibt. Gegen Aether, Alkohol, flüchtige und fette Oele verhält er sich wie der Halb-Schwefelphosphor. Beim Digeriren mit ätzenden Alkalien bildet sich unterphosphorigsaures Salz und Mehrfach-Schwefelmetall. Beim Digeriren mit Metalllösungen scheiden sich Schwefelmetalle aus. Beim gelinden Erwärmen mit Schwefelmetallen findet eine explosionsartige Reaction statt; ein Theil des Einfach-Schwefelphosphors destillirt über, während ein anderer Theil sich in die rothe Modification umwandelt und in Verbindung mit dem Schwefelmetall zurückbleibt.

Die rothe Modification erhält man durch gelindes Erhitzen der flüssigen mit trockenem Schwefelmangan in einem mit Wasserstoff gefüllten Apparate. Der grösste Theil des überschüssigen Schwefelphosphors destillirt von selbst über, und beim Behandeln der rückständigen gelbgrünen Masse mit Salzsäure hinterbleibt der rothe Schwefelphosphor ungelöst. Pommeranzengelbes Pulver, dem amorphem Phosphor sehr ähnlich, wird beim Erhitzen dunkler. Geschmack- und geruchlos, geht bei der trocknen Destillation wieder in die flüssige Modification über, entzündet sich erst gegen 100°. Gegen starke Kalilauge verhält es sich wie die flüssige Modification. Ammoniak löst es nur wenig mit gelber Farbe⁴⁾.

Phosphormonosulfid verbindet sich nach Berzelius⁴⁾ mit Schwefelmetallen zu untersulfophosphorigsauren Salzen, Hyposulfophosphiten, welche sich leicht durch Erhitzen des Einfach-Schwefelphosphors mit Metallen oder Schwefelmetallen erhalten lassen. — Phosphorsulfür-Eisen $\text{FeS.P}_2\text{S}$ bildet ein kohlschwarzes Pulver. — Phosphorsulfür-Kupfer $\text{CuS.P}_2\text{S}$, schwarzbraune Masse, wenig löslich in Säuren. Beim Erhitzen unter Luftabschluss entweicht ein schwefelreicheres Phosphorsulfid, und es bleibt eine dem Kupferoxydulhypophosphit entsprechende Schwefelverbindung $\text{P}_2\text{S.Cu}_2\text{S}$ als leberfarbige Masse zurück, welche auch auf nassem Wege durch Einwirkung von Phosphorsulfür auf eine ammoniakalische Lösung von Kupferchlorür entstehen soll. — Phosphorsulfür-Mangan $\text{MnS.P}_2\text{S}$, grüne Verbindung. — Phosphorsulfür-Quecksilber, schmutzig rothe Masse, ein gelbes Pulver gebend. — Phosphorsulfür-Silber $\text{Ag}_2\text{S.P}_2\text{S}$, schwarze Masse, kaum löslich in heisser Salpetersäure.

Erhitzt man Phosphorsulfür mit Schwefelzink, so erhält man eine rothe Masse $\text{ZnS.P}_4\text{S} + \text{ZnS.P}_2\text{S}$, aus welcher durch Behandeln mit Salzsäure ein rother Schwefelphosphor P_2S abgeschieden wird, welchen Berzelius als eine Verbindung von Phosphorsemisulfid mit Phosphormonosulfid $\text{P}_4\text{S.P}_2\text{S}$ betrachtet, und welcher dieselben Eigenschaften wie der rothe Einfach-Schwefelphosphor besitzt.

Diese Sub sulfüre des Phosphors sind, wie schon oben erwähnt, nicht als eigentliche chemische Verbindungen des Phosphors mit Schwefel zu betrachten, sondern ihr ganzes Verhalten deutet darauf hin, dass sie nur mechanische Gemenge der beiden Elemente sind.

Phosphoresquisulfid, Anderthalbfach-Schwefelphosphor P_4S_5 . Bildet sich beim Zusammenschmelzen von 4 At. amorphem Phosphor mit 3 At. Schwefel in einem Kolben mit langem weiten Halse, der mit einem weiten, unter Quecksilber tauchenden Rohre versehen ist⁸⁾. Die Einwirkung findet erst bei 160° und dann unter starker Wärmeentwicklung statt. Man reinigt das entstandene Sesquisulfid durch Erhitzen in verschlossenen Röhren auf 280°, wobei sich der amorphe Phosphor unten absetzt, oder besser durch Auflösen in Schwefelkohlenstoff und Krystallisation.

Wendet man gewöhnlichen Phosphor an, so erfolgt die Vereinigung gegen 130° unter starker Explosion. Durch Beimengen der doppelten Menge Sand, aus dem man durch Kohlensäure alle Luft verdrängt hat, zu dem auf dem Wasserbade geschmolzenen Schwefelphosphorgemisch, lässt sich die Reaction mässigen und die Explosionsgefahr beseitigen⁹⁾. Es entsteht auch beim Erhitzen des Triphosphorhexasulfids mit gewöhnlichem Phosphor auf 320°⁷⁾.

Gelber krystallinischer Körper, krystallisirt aus Schwefelkohlenstoff, Phosphortrichlorid oder -sulfchlorid in geraden rhombischen Prismen von 81° 30' ⁸⁾, derben aufgesetzten Pyramiden⁷⁾. Spec. Gew. 2,00 bei 11°. Er schmilzt im reinen Zustande bei 167° zu einer wenig gefärbten Flüssigkeit^{7) 9)}, die sich bei stärkerem Erhitzen etwas röthlich färbt. Das aus Schwefelkohlenstoff krystallisirte schmilzt

gewöhnlich etwas niedriger (142° Lemoine)⁸⁾, weil es eine Spur des Lösungsmittels hartnäckig zurückhält. Es siedet sehr regelmässig gegen 380°⁹⁾, sublimirt aber schon unter 300° in wahrscheinlich regulären Krystallen⁹⁾. Dampfdichte gef. 7,9, ber. 7,62⁹⁾. Seine Bildungswärme $P_4 + S_8 = 36,8$ Cal. Es löst sich leicht in Schwefelkohlenstoff und heissem Phosphortrichlorid. Auch Alkohol und Aether löst es, jedoch unter gleichzeitiger Zersetzung⁸⁾. Es verändert sich nicht merkbar an der Luft, verbrennt bei 100° langsam zu Phosphorsäure und schwefiger Säure. Kaltes Wasser ist ohne Wirkung, siedendes bildet langsam Schwefelwasserstoff und phosphorige Säure. Schwefelsäure und Salzsäure wirken in der Kälte nicht ein. Salpetersäure und Königswasser greifen es beim Erwärmen regelmässig, nicht stürmisch an. Feuchtes Chlor bildet langsam Schwefelsäure und Phosphorsäure⁸⁾. Wässriges Kali löst es unter Entwicklung von Wasserstoff und Phosphorwasserstoff und Bildung von Schwefelkalium und phosphorigsaurem Kali⁸⁾. In Schwefelalkalien löst es sich vollständig, indem sich wahrscheinlich bestimmte Doppelverbindungen bilden⁶⁾. Von Bleioxydhydrat wird es erst bei 200° unter Abscheidung von Schwefelblei zersetzt⁸⁾.

Phosphortrisulfid, Thiophosphorige Säure P_2S_3 , nach der Dampfdichte richtiger P_4S_6 . Bildet sich beim Zusammenschmelzen von 2 At. rothem Phosphor mit 3 At. Schwefel in einer Kohlensäureatmosphäre. Die Verbindung erfolgt ohne Explosion, aber mit so lebhafter Wärmeentwicklung, dass ein Theil der Masse mit Heftigkeit sublimirt¹³⁾¹⁴⁾. Berzelius⁴⁾ stellte es durch Erhitzen eines Gemenges von rothem Phosphorsulfür mit Schwefel oder der Verbindung desselben mit einem Schwefelmetall, z. B. Schwefelmangan, in einer sauerstofffreien Atmosphäre dar. Nach Serullas¹⁵⁾ bildet es sich auch bei der Zersetzung von Phosphorchlorür mit Schwefelwasserstoff. Nach Ramme⁷⁾ ist die Existenz des Trisulfids zweifelhaft; es entsteht unter obigen Bedingungen immer das Phosphortetrasulfid.

Zur Darstellung verfährt man nach Michaelis¹⁴⁾ am zweckmässigsten in der Weise, dass man in einen langhalsigen, mit Kohlensäure gefüllten Kolben einen kleinen Theil des Gemenges von Phosphor und Schwefel hineinbringt, und erhitzt bis die Verbindung stattgefunden hat. Man kann dann, ohne weiter zu erwärmen, den übrigen Theil des Gemenges in kleinen Portionen eintragen, da bei der Vereinigung einer jeden Portion immer so viel Wärme entsteht, um die Vereinigung der folgenden einzuleiten.

Graugelbe krystallinische Masse mit freien Krystallen in den Drusenräumen¹³⁾, zarte Nadeln den Schwefelkrystallen ähnlich⁴⁴⁾, geruch- und geschmacklos, raucht nicht an der Luft, schmilzt leicht und sublimirt leichter als Schwefel. Es siedet gegen 490°; seine Dampfdichte (10,2 bei höherer, 12,0 bei niedriger Temperatur) führt auf das Molekulargewicht P_4S_6 ⁴⁴⁾. Es löst sich in Schwefelkohlenstoff und kann daraus in Krystallen erhalten werden. Beim Erhitzen an der Luft verbrennt es mit weislicher Flamme, an feuchter Luft wird es feucht und weich, bald darauf sauer und zeigt dann einen hepatischen Geruch. Mit Wasser zersetzt es sich in Schwefelwasserstoff und phosphorige Säure. Es löst sich leicht in Alkalien, Ammoniak und kohlensauen Alkalien mit gelber Farbe, und wird aus dieser Lösung durch Säuren blassgelb und flockig gefällt. Mit organischen hydroxylhaltenden Verbindungen zersetzt es sich zu entsprechenden Schwefelverbindungen und phosphoriger Säure.

Das Phosphortrisulfid ist eine Sulfosäure und verbindet sich mit Schwefelmetallen zu Thiophosphiten. Verbindungen dieser Art, die thiophosphorigsauren Salze, wurden von Berzelius in grösserer Anzahl durch Zusammenschmelzen der entsprechenden Phosphorsulfürmetalle (thiunterphosphorigsaure Salze) mit Schwefel in dem richtigen Verhältniss dargestellt. Dieselben enthalten auf 1 Mol. P_2S_3 2 Mol. MS bzw. M_2S . Manche geben beim Erhitzen Phosphortrisulfid ab, während reines Schwefelmetall zurückbleibt.

Phosphoreisensulfid, Eisenthioosphit $P_2S_3 \cdot 2FeS$ entsteht beim Erwärmen von mit flüssigem Phosphorsulfür befeuchtetem Schwefelkies unter starker Erhitzung und bleibt nach Ueberdestilliren des überschüssigen Phosphorsulfürs als dunkelgelbe, schwach metallisch glänzende Masse zurück, welche sich nicht in Salzsäure löst, und beim Erhitzen unter Verlust von Schwefel in schwarzbraunes Phosphorsulfür-Eisen übergeht. — Phosphorsulfid-Kupfer $P_2S_3 \cdot 2CuS$ ist pulverförmig dunkelgelb. — Phosphorsulfid-Quecksilber gelblichweiss. — Phosphorsulfid-Silber $P_2S_3 \cdot 2Ag_2S$ lässt sich direct durch Erhitzen von fein vertheiltem Silber mit Phosphor und Schwefel im Wasserstoffgas erhalten, doch ist diese Darstellung wegen der Heftigkeit der Einwirkung eine gefährliche Operation. Graue klumpige Masse, nach dem Zerreiben ein hellgelbes abfärbendes Pulver gebend.

Thiophosphite, welche gleichzeitig auch noch Sauerstoff enthalten, wurden von Lemoine¹⁶⁾ durch Einwirkung der Alkalien auf Phosphoresquisulfid oder besser Phosphortrisulfid erhalten. Wirft man 50 g Phosphortrisulfid in kleinen Portionen in 933 ccm einer auf 0° abgekühlten Natronlauge und lässt langsam im Vacuum über Schwefelsäure verdunsten, so krystallisirt zuerst Natriumsulfid $\text{Na}_2\text{S} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ heraus, dann folgen Abscheidungen, welche den Verbindungen $\text{P}_2\text{OS}_2 \cdot 2\text{Na}_2\text{O} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ und $\text{P}_2\text{OS}_3 \cdot 3\text{Na}_2\text{O} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ entsprechen. Beim Zusammenbringen mit gut gekühltem Schwefelammonium krystallisirt zuerst Ammoniumphosphit heraus, und aus der Mutterlauge erhält man das Salz $\text{P}_2\text{OS}_2 \cdot 2\text{NH}_4\text{O} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, welches beim Wiederauflösen in Wasser und Verdampfen in $\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{NH}_4\text{O} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ übergeht. Die Lösungen dieser Salze geben mit Bleiacetat, gelb bis roth gefärbte Salze, welche jedoch bald in Schwefelblei und phosphorige Säure übergehen. Mit Salzsäure entwickeln sie Schwefelwasserstoff. Beim Erhitzen auf 200° bis 240° verlieren sie Schwefelwasserstoff, halten aber Schwefel hartnäckig zurück¹⁶⁾.

Perthiophosphorigsäure-Aethyläther, Phosphormercaptid $\text{PS}_3(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ entsteht neben dem Aethylthiophosphorigsäurechlorid auf Mercaptan. Farblose, unangenehm, jedoch nicht nach Mercaptan riechende Flüssigkeit, zwischen 240° bis 280° unter theilweiser Zersetzung destillirend. Nach Claesson¹⁹⁾ tritt hierbei Spaltung in Phosphor und Aethyldisulfid ein. Spec. Gew. 1,24 bei 12°. Zerfällt mit Wasser allmählig in phosphorige Säure und Mercaptan.

Aethylthiophosphorigsäurechlorid $\text{P}(\text{SC}_2\text{H}_5)_3\text{Cl}_2$ ist eine farblose, bei 172° bis 175° siedende Flüssigkeit von stechendem, zugleich an Mercaptan erinnerndem Geruch. Spec. Gew. 1,30 bei 12°. Mit Wasser zersetzt sie sich in phosphorige Säure, Salzsäure und Mercaptan. Mit Phosphorpentabromid entsteht Phosphorsulfobromchlorid PSBrCl_2 ¹⁸⁾.

Phosphortetrasulfid, nach dem Ergebniss der Dampfdichte richtiger Triphosphorhexasulfid P_3S_6 , bildet sich nach Seiler¹⁷⁾ beim Erhitzen der Lösungen von Phosphor und Schwefel in Schwefelkohlenstoff in langen, durchsichtigen, hellgelben Krystallen, und lässt sich auch durch Zusammenschmelzen der Elemente im richtigen Verhältniss erhalten (Ramme⁷⁾). Es schmilzt bei 248° bis 249° und wird durch Wasser in Schwefelwasserstoff, phosphorige Säure, Phosphorsäure und einen gelben, bei 310° noch nicht schmelzenden Körper zerlegt. Nach Dervin¹²⁾ erhält man bei der Einwirkung der Schwefelkohlenstofflösung von 2 Thln. Schwefel und 1 Thl. Phosphoresquisulfid im directen Licht einen weissen, mehr oder weniger gelblichen krystallinischen Niederschlag, und nach einigen Monaten durchsichtige, gelb gefärbte Nadeln von P_2S_4 (s. unter Phosphorpentasulfid). Erhitzt man unter Druck eine Lösung von Schwefel und Phosphoresquisulfid auf 180°, so erhält man je nach dem Mengenverhältniss Tetra- oder Pentasulfid. Reicht die Menge des Schwefels zur Bildung des Tetrasulfids nicht aus, so findet man in der Röhre ausser den Nadeln des Tetrasulfids auch noch kleine Krystallkörner, welche einer Verbindung $\text{P}_4\text{S}_3 \cdot 2\text{P}_2\text{S}_4$ entsprechen und sich beim Erhitzen mit Schwefelkohlenstoff auf 200° in Tetrasulfid und Sesquisulfid spalten. Enthält der Schwefelkohlenstoff schon Phosphoresquisulfid gelöst, so findet diese Zersetzung nicht statt. Erhitzt man das Phosphortrisulfid mit Schwefelkohlenstoff im zugeschmolzenen Rohr, so erhält man auch das Gemenge von Phosphortetrasulfid und -sesquisulfid¹²⁾.

Phosphorpentasulfid, Phosphorpersulfid P_2S_5 . Bildet sich wie das Trisulfid durch Zusammenschmelzen von rothem Phosphor mit Schwefel in geeigneten Verhältnissen in einer Kohlensäureatmosphäre¹³⁾. Lässt man die Lösung von Phosphor und Schwefel längere Zeit im Sonnenlicht stehen, so trübt sich dieselbe, es scheidet sich ein gelbliches Pulver aus, das nach Jahresfrist krystallisirt und aus Phosphorpentasulfid besteht, auch wenn ein Ueberschuss von Phosphor zugegen war⁴⁴⁾.

Graugelbe krystallinische Masse. Bilden sich bei langsamem Krystallisiren einzelne Krystalle, so sind dieselben fast farblos und tief gestreift. In schön ausgebildeten, büschelförmig vereinigten blassgelben Krystallen erhält man es beim Erhitzen der Lösungen von Phosphor und Schwefel in Schwefelkohlenstoff auf 210°^{7) 12)}. Es siedet höher, als Schwefel, bei 530° (Hittorf²⁰⁾, 518° (Goldschmidt⁴⁶⁾, 520° (Isambert⁴⁴⁾), die Farbe seines Dampfes ist weniger tief als die des Schwefeldampfes. Seine Dampfdichte ist 7,65 (V. u. C. Meyer⁴⁵⁾, 8,0 (Isambert⁴⁴⁾) berechnet für P_2S_5 7,67. An der Luft erhitzt verbrennt es mit blasser Phosphorflamme. An feuchter Luft oder mit Wasser zersetzt es sich in Phosphorsäure und Schwefelwasserstoff. Mit Phosphorpentachlorid setzt es sich zu Phosphorsulfochlorid um²¹⁾, mit Chlorkohlenstoff auf 200° erhitzt bildet es Schwefelkohlenstoff und Phosphorsulfochlorid²²⁾. In ätzenden Alkalien und Ammoniak löst es sich mit blassgelber Farbe unter Bildung von Thiophosphaten²³⁾, Säuren entwickeln

daraus Schwefelwasserstoff unter Abscheidung von Schwefel. Kohlensäure Alkalien lösen es schon in der Kälte unter Abscheidung von Schwefel, bei 60° entwickelt sich Kohlensäure und beim Sieden entweicht auch Schwefelwasserstoff ⁴⁾).

Auf organische Verbindungen wirkt das Phosphorpentasulfid ähnlich dem Trisulfid. Mit Essigsäure giebt es Thiacetsäure; mit Alkohol Mercaptan, daneben entstehen aber auch Thiophosphorsäureäther. Auf andere organische Körper wirkt es wasserentziehend, z. B. auf Campher, Brenztraubensäure; Milchsäure zerfällt in gasförmige Produkte ⁴⁷⁾.

Thiophosphorsaure Salze.

Das Phosphorpentasulfid ist das Sulfanhydrid einer Sulfosäure, welche mit Schwefelmetallen Thiophosphate bilden kann. Salze der Perthiophosphorsäure, welche nur Schwefel, keinen Sauerstoff enthalten, lassen sich auf nassem Wege nicht darstellen, da Wasser sofort zersetzend auf dieselben einwirkt.

Das Phosphorpersulfid-Kalium soll sich gemengt mit Phosphorpentasulfid bilden, wenn Phosphorwasserstoffgas über erhitztes Kaliumheptasulfuret geleitet wird. Das farblose Salz ist in Wasser löslich, indem es sich in phosphorsaures Salz und Schwefelwasserstoff zersetzt. Verbindungen mit den Sulfiden der Schwermetalle sind von Berzelius ⁴⁾ auf trockenem Wege durch Erhitzen der Phosphorsulfur-Metalle mit der entsprechenden Menge Schwefel dargestellt worden. Dieselben enthalten daher auf 1 Mol. P_2S_5 , 2 Mol. M_2S resp. MS . Beim Erhitzen verhalten sie sich wie die Phosphortrisulfid-Metalle. Es sind nur wenige dieser Verbindungen untersucht.

Phosphorpersulfid-Kupfer, Kupferthiophosphat $P_2S_5 \cdot 2CuS$, blassgelbes Salz. — Phosphorpersulfid-Quecksilber, Quecksilberthiophosphat, durchsichtige, stark glänzende, blassgelbe Nadeln, oder schöne glänzende, zinnoberähnliche Krystalle.

Ausser diesen sind noch thiophosphorsaure Salze und Aether bekannt, welche neben Schwefel Sauerstoff enthalten, und die sich daher von den nicht für sich darstellbaren Hydraten $PS(OH)_3$, Monothiophosphorsäure, $PS(SH)(OH)_2$, Dithiophosphorsäure, $PS(SH)_2$, OH Trithiophosphorsäure ableiten.

Das Natriumsalz der Monothiophosphorsäure $PSO_3Na_3 + 12H_2O$ wurde von Wurtz ²⁴⁾ durch Erwärmen von Phosphorsulfochlorid mit mässig concentrirter Natronlauge, von Kubierschky ²⁵⁾ durch Einwirkung von Natronlauge auf gepulvertes Phosphorpentasulfid dargestellt. Trägt man fein gepulvertes Phosphorpentasulfid in mässig concentrirte Natronlauge (im Verhältniss 6 NaOH : P_2S_5) unter Abkühlung ein, so bildet sich zuerst vorzugsweise Natriumdithiophosphat neben Natriumpolysulfuren, die man durch Versetzen mit absolutem Alkohol, wobei die Thiophosphate fast vollständig herausfallen, trennt. Das Salzgemisch wird hierauf in Wasser gelöst, und die Lösung einige Zeit auf 90° erwärmt, dabei findet reichliche Schwefelwasserstoffentwicklung statt, und die Lösung enthält fast nur noch Mononatriumthiophosphat, welches beim Verdampfen krystallisirt. Dünne sechseckige Blättchen, Schmelzpunkt 60°. Kalium- und Ammoniummonothiophosphat bilden sich analog, sind aber nicht in fester Form zu erhalten. — Magnesiummonothiophosphat $(PSO_3)_2Mg_3 + 20H_2O$ scheidet sich als weisses Krystallpulver aus. — Das Magnesium-Ammoniumdoppelsalz $PSO_3(NH_4)Mg \cdot 9H_2O$ bildet prächtige, sternförmig gruppirte Nadelchen.

Die Dithiophosphate lassen sich auf die gleiche Weise erhalten. Zur Darstellung des Natriumdithiophosphats $PS_2O_2Na_3 + 11H_2O$ wird die Lösung des mit Alkohol ausgefallenen Salzgemisches in Wasser nur auf 50° bis 55° erwärmt, um die Trithiophosphorsäure zu zerstören, und wieder mit Alkohol gefällt. Der mit Alkohol erhaltene Niederschlag ist fast reines Dithiophosphat. Man krystallisirt ihn aus wenig nicht über 40° warmem Wasser um. Farblose sechseckige Prismen oder feine glänzende Nadeln, welche schon bei 45° bis 46° schmelzen. — Kaliumdithiophosphat lässt sich nicht krystallisirt erhalten. — Ammoniumdithiophosphat $PS_2O_2(NH_4)_3 \cdot 2H_2O$ bildet sich analog beim Versetzen von Schwefelphosphor mit Ammoniak, und scheidet sich beim Ueberschichten der Lösung in farblosen feinen Nadeln ab. — Bariumdithiophosphat $(PS_2O_2)_2Ba \cdot 6H_2O$, weisser seidenglänzender Niederschlag. — Calciumdithiophosphat, farblose Nadeln. — Magnesiumdithiophosphat leicht löslich und unbeständig. — Ammoniummagnesiumphosphat $PS_2O_2Mg(NH_4) + 6H_2O$ gleicht äusserlich dem Monothiophosphat.

Von der Trithiophosphorsäure konnte bis jetzt noch kein Salz rein isolirt werden, doch ist die Bildung eines solchen bei der Einwirkung der Natronlauge auf Phosphorpentasulfid, besonders wenn dieselbe unter 20° stattfand, nicht zu bezweifeln.

Von den Reactionen dieser Thiophosphate seien folgende erwähnt. Sämmtliche Verbindungen werden durch Säuren leicht unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff zerlegt. Die Monothiophosphate werden durch Barium-, Strontium- und Calciumsalze gefällt; die Dithiophosphate nur durch Barium- und Strontiumsalze; die Trithiophosphate geben nur mit Bariumchlorid einen Niederschlag. Mit Cadmium-, Kupfer-, Silber- und Mercurosalzen entstehen Niederschläge, welche mit Ausnahme des Cadmiumsalzes mehr oder weniger gefärbt sind und sich all leicht zersetzen. Wenig Quecksilberchlorid giebt mit Thiophosphaten einen gelben bis grauen Niederschlag, der sich leicht schwärzt; viel Quecksilberchlorid eine weissen Niederschlag, der unverändert bleibt. Mangansulfat erzeugt mit Monothiophosphat eine weisse, mit Dithiophosphat eine grüne Färbung bezw. grünen Niederschlag. Ferrosulfat giebt mit Dithiophosphat keine, mit Monothiophosphat eine graugrüne Fällung. Wenig Eisenchlorid färbt intensiv roth; viel Eisenchlorid giebt nur mit Monothiophosphaten einen dunkel rothbraunen Niederschlag. Kobaltsulfat giebt mit Monothiophosphat einen blauen, im Ueberschuss mit blauer Färbung löslichen, mit Dithiophosphat einen schmutzig grünen, im Ueberschuss grün löslichen Niederschlag, mit Triphosphat eine rothe bis braune Färbung. Nickelsalze färben die Lösung nur violett. Die durch Eisen-, Kobalt- und Nickelsalze hervorgebrachten gefärbten Lösungen geben charakteristische Spectralreactionen. Salpetersäure scheidet sofort Schwefel ab; Kaliumpermanganat, Chromsäure, Ferricyankalium werden zum Theil schon in der Kälte, stets beim Erwärmen unter Schwefelabscheidung reducirt. Jodlösung wird von Monothiophosphat unter Abscheidung von Schwefel entfärbt, Di- und Trithiophosphat bewirken gleichfalls Entfärbung, aber ohne Schwefelabscheidung. Die Thiophosphate sind um so löslicher, je mehr Schwefelatome sie enthalten²⁵⁾.

Thiophosphorsäureester.

Solche entstehen bei der Einwirkung von Alkoholen auf Phosphorpentasulfid oder Phosphorsulfchlorid oder -bromid. Sie sind besonders von Cloëz²⁶⁾ Carius²⁶⁾, Chevrier²⁷⁾ und Kowalewsky²⁸⁾ untersucht.

Monothiophosphorsäureäthyläther $\text{PS}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ bildet sich bei der Einwirkung von absolutem Alkohol¹⁸⁾ ²⁶⁾, besser Natriumäthylat²⁷⁾ auf Phosphorsulfchlorid oder Phosphorsulfbromid. Gewürzartige, nach Terpentinöl²⁶⁾, faulen Rüben²⁷⁾ riechende, nicht erstarrende Flüssigkeit, unlöslich in Wasser, und mit Wasserdämpfen destillirbar. Für sich destillirt, entsteht Schwefeläthyl und viel Äthyläther. Concentrirte Schwefelsäure bildet unter Abspaltung von Alkohol Thioderivate der Pyro- und Metaphosphorsäuren. Alkalien geben Äethylphosphorsäuren vom gleichen Schwefelgehalt wie der neutrale Aether, nur der Perthiophosphorsäureäther wird unter Bildung schwefelärmerer Aethersäuren zersetzt. Beim Erhitzen mit Alkoholen im zugeschmolzenen Rohre entstehen dagegen als Hauptproducte die um 1 Schwefelatome ärmere Diäthylsäure und Alkylsulfid.

Phosphorperchlorid liefert Diäthylthiophosphorsäurechlorid, Chloräthyl und Phosphoroxychlorid, im weiteren Verlauf Monoäthylthiophosphorsäurechlorid und schliesslich Phosphorthiochlorid. Aehnlich wirkt Phosphorjodür oder Jod und Phosphor²⁶⁾. Mit Blei-, Silber-, Quecksilberchlorid oder -jodid bildet es schön krystallisirbare Doppelsalze²⁶⁾.

Diäthylthiophosphorsäure $\text{PS}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{OH}$ bildet sich neben Dithiophosphorsäureäthyläther bei der Einwirkung von Phosphorpentasulfid auf Alkohol²⁶⁾. Zähflüssige Flüssigkeit, zugleich sauer und bitter schmeckend. Von ihren Salzen ist das Ammonium-, Kalium-, Natrium-, Barium-, Calcium- und Bleisalz leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Das Silbersalz unlöslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Das Blei- und Zinksalz fällt beim raschen Eindampfen ölig aus²⁶⁾.

Äethylthiophosphorsäure $\text{PS}(\text{OC}_2\text{H}_5)(\text{OH})_2$ bildet sich bei der Einwirkung von Alkohol auf Phosphorsulfchlorid²⁶⁾ ²⁷⁾. Oeliges Liquidum, schwerer als Wasser und darin unlöslich, riecht ekelhaft und lässt sich nicht destilliren. Sie bildet krystallisirbare Salze. Das Bariumsalz ist nach $\text{P}_2\text{O}_5(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{B} + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ zusammengesetzt²⁶⁾. Das Kalium- und Natriumsalz erhält man durch Versetzen des Phosphorsulfchlorids mit alkoholischem Kali oder Natron.

Monothiophosphorsäureisoamylester $\text{PSO}_3(\text{C}_5\text{H}_{11})_3$ bildet sich aus Phosphorsulfchlorid und Natriumisoamylat. Farblose Flüssigkeit vom spec. Gew. 0,849 bei 12°; destillirt unzersetzt im Wasserdampf²⁷⁾.

Isoamylthiophosphorsäure $\text{PSO}_3(\text{C}_5\text{H}_{11})_2\text{H}_2$ bildet sich bei der Einwirkung des Amylalkohols auf Phosphorsulfchlorid²⁷⁾.

Dithiophosphorsäureäthylester $\text{PS}(\text{SC}_2\text{H}_5)(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ entsteht bei Einwirkung von Alkohol auf Phosphorpentasulfid ²⁶⁾. Farblose öartige Flüssigkeit von gewürzhaftem, zugleich knoblauchartigem Geruch. Mit Wasserdämpfen ohne Zersetzung destillirbar. Geht bei Behandlung mit alkoholischem Kalium- oder Ammoniumsulfhydrat in Salze der

Dithioäthylphosphorsäure $\text{PS}_2\text{O}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{H}$ über. Die freie Säure, durch Einwirkung von Mercaptan auf den Aether im zugeschmolzenen Rohre gewonnen, ist eine durchsichtige, farblose, zähflüssige Masse, im Vacuum nadelartige, zerfließliche Krystalle gebend. Durch Einwirkung von Alkoholen auf den Aether entstehen Monothioäthylphosphorsäure und Alkylsulfide.

Das Quecksilbersalz der Dithiodiäthylphosphorsäure $[\text{PS}_2\text{O}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_2\text{Hg}$ scheidet sich in glänzenden zugespitzten Säulchen ab, wenn man das bei der Darstellung des Perthiophosphorsäureäthers entstehende Salz aus Alkohol umkrystallisirt.

Der entsprechende Dithiophosphorsäuremethylester $\text{PS}_2\text{O}_2(\text{CH}_3)_2$ entsteht beim Uebergießen von 1 Thl. Phosphorpentasulfid mit 5 Thln. Holzgeist ²⁸⁾, daneben bildet sich die Dithiomethylphosphorsäure, welche sich durch Ausziehen mit Wasser trennen lässt. Der neutrale Ester ist ein in Wasser wenig lösliches Oel. Die Aethersäure $\text{PS}_2\text{O}_2(\text{CH}_3)\text{H}$ eine zähe Flüssigkeit, die sich schon unter 100° zersetzt. Sie giebt krystallisirbare Salze. Das Bleisalz $[\text{PS}_2\text{O}_2(\text{CH}_3)_2]_2\text{Pb}$ krystallisirt aus Alkohol in Prismen, schmilzt unter 100° ²⁸⁾.

Dithioisomylphosphorsäure $\text{PS}_2\text{O}_2(\text{C}_5\text{H}_{11})_2\text{H}$ entsteht neben Perthiophosphorsäureamylester bei der Einwirkung von Phosphorpentasulfid auf Isoamylalkohol ²⁸⁾. Syrup, bildet lösliche Salze. Das Bleisalz $[\text{PS}_2\text{O}_2(\text{C}_5\text{H}_{11})_2]_2\text{Pb}$ bildet monokline Prismen oder Täfelchen vom Schmelzpunkt 70° .

Perthiophosphorsäure-Aethylester $\text{PS}_4(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ bildet sich bei der Einwirkung von Mercaptan oder besser Quecksilbermercaptid auf Phosphorpentasulfid. Oelartige hellgelbe Flüssigkeit. Alkoholisches Kaliumsulfhydrat giebt das Kaliumsalz der Diäthylperthiophosphorsäure; alkoholisches Kalihydrat ein anderes Salz, wahrscheinlich der Diäthyltrithiophosphorsäure. Die freie Perthiophosphorsäure PS_4H_3 krystallisirt in schwefelgelben, durchsichtigen, zerfließlichen Prismen ²⁶⁾.

Perthiophosphorsäureisomylester $\text{PS}_4(\text{C}_5\text{H}_{11})_3$, gelbe dicke Flüssigkeit, zersetzt sich oberhalb 100° in Amylsulfid ²⁸⁾.

Dithiopyrophosphorsäureäthylester $\text{P}_2\text{O}_5\text{S}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ entsteht bei der Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf thiophosphorsaures Aethyl. Nicht ohne Zersetzung siedendes Oel, in Wasser ziemlich löslich, giebt mit alkoholischem Kalihydrat das Kaliumsalz $\text{P}_2\text{O}_5\text{S}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{K}$ ²⁶⁾.

Trithiopyrophosphorsäureäthylester $\text{P}_2\text{S}_3(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ bildet sich nach Michaelis ¹⁴⁾ aus Pyrophosphorsulfobromid und absolutem Alkohol. Es entsteht zuerst das Trioxäthylpyrophosphorsulfobromid $\text{P}_2\text{S}_3(\text{OC}_2\text{H}_5)_3\text{Br}$ als klare gelbe Flüssigkeit von ätherischem Geruch, spec. Gew. 1,357 bei 10° , welche mit Wasser und Alkalien sich langsam zersetzt und bei längerem Digeriren mit Alkohol in den bromfreien Aethyläther übergeht. Gelbe, schwach aromatische, an Terpinolöl erinnernde Flüssigkeit, welche sich mit Wasserdämpfen theilweise unzersetzt destilliren lässt. Spec. Gew. bei 17° 1,1892. Mit alkoholischem Ammoniak wird es unter Bildung einer amorphen Substanz zersetzt ¹⁴⁾.

Neben diesem Aether bildet sich, besonders wenn der Alkohol nicht ganz wasserfrei ist, der schon von Carius ²⁶⁾ beobachtete

Pentathiopyrophosphorsäureäthylester $\text{P}_2\text{S}_5(\text{OC}_2\text{H}_5)_3(\text{SC}_2\text{H}_5)_2$. Grosse, schöne, tafelförmige, bei $71,2^\circ$ ²⁶⁾ schmelzende Krystalle, die leicht in Dithiodiäthylphosphorsäure $\text{PS}_2\text{O}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{H}$ übergehen ²⁶⁾.

Thiometaphosphorsäureäthylester $\text{PO}_2\text{S}(\text{C}_2\text{H}_5)$ entsteht bei anhaltendem Behandeln des Thioorthophosphorsäureäthers mit concentrirter Schwefelsäure ²⁶⁾.

Bromide und Chloride der Thiophosphorsäure.

Phosphorthiobromid, Phosphorsulfobromid PSBr_3 wurde zuerst von Baudrimont ²⁹⁾ durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff oder Schwefelantimon auf Phosphorpentabromid, sowie durch Destillation von Phosphorbromür mit Schwefel dargestellt. Später erhielt es Michaelis ¹⁸⁾ durch Einwirkung von Brom auf eine Lösung von Phosphor und Schwefel in Schwefelkohlenstoff. Aus Phosphorbromid und Schwefelwasserstoff wurde es schon 1849 von Gladstone ³⁰⁾ dargestellt, seiner Natur nach aber nicht erkannt.

Zur Darstellung löst man gleiche Theile Phosphor und Schwefel für sich in Schwefelkohlenstoff auf, und tropft zu der Mischung der beiden Lösungen 8 Thle Brom mittelst eines Scheidetrichters hinzu, entfernt den Schwefelkohlenstoff durch Erhitzen im Wasserbade, und destillirt den trüb aussehenden Rückstand möglichst schnell über. Das Sulfobromid scheidet sich theils in der Vorlage, theils im Hals der Retorte in Krystallen ab; den übrigen Theil gewinnt man, wenn der flüssige Inhalt der Vorlage so lange mit frischen Mengen Wassers behandelt wird, bis das anfänglich schwere gelbe Oel zu einer festen Masse $\text{PSBr}_3 + \text{H}_2\text{O}$ erstarrt ist. Man löst diese in Schwefelkohlenstoff, trocknet mit Chlorcalcium und destillirt dann den Schwefelkohlenstoff im Kohlensäurestrom ab, wobei das Sulfobromid als gelbes Oel zurückbleibt, das aber meistens schon in Berührung mit einem festen Körper krystallinisch erstarrt.

Gelbe reguläre Octaëder oder strahlig krystallinische Masse von aromatischem, die Augen heftig reizendem Geruch. Spec. Gew. 2,85 bei 17° . Schmilzt bei 38° und kann dann wochenlang im überschmolzenen Zustande verharren. In Aether, Phosphorchlorür und -bromür ist es leicht löslich, mit Phosphorpentachlorid setzt es sich zu Phosphorpentabromid und Phosphorsulfochlorid um. Mit Alkohol verwandelt es sich schon in der Kälte in den Monothiophosphorsäureäther. Gegen Wasser ist es ziemlich beständig und wird in der Kälte von demselben erst nach längerer Berührung angegriffen. In der Siedehitze wird es leichter zersetzt, doch lässt sich ein grosser Theil des Sulfobromids mit den Wasserdämpfen überdestilliren.

Bei langsamer Destillation wird das Sulfobromid grösstentheils zersetzt, indem eine Verbindung von Phosphorsulfobromid mit Phosphortribromid $\text{PSBr}_3 \cdot \text{PBr}_3$ entsteht, welche bei 205° siedet und in einer Kältemischung zu einer weissen, bei -5° schmelzenden Masse erstarrt, und durch öftere Destillation vollends in Phosphorbromür und Schwefel zersetzt werden kann. Giesst man die Verbindung in Wasser, so erhält man das schon erwähnte Hydrat $\text{PSBr}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ als gelbe krystallinische, an der Luft nicht rauchende Masse, dessen spec. Gew. bei $18^\circ = 2,7937$ und dessen Schmelzpunkt bei 35° liegt. Anfangs raucht das Hydrat nicht an der Luft, später entwickelt sich Bromwasserstoffsäure. Durch Schmelzen zerfällt es in Wasser und Sulfobromid, und auch der Lösung in Schwefelkohlenstoff lässt sich das Wasser durch Chlorcalcium entziehen.

Phosphorsulfobromchlorid PSBrCl_2 entsteht analog dem Phosphoroxymchlorid bei der Einwirkung von Brom auf Aethylthiophosphorsäurechlorid (s. S. 458) unter starker Erwärmung. Der zwischen 150° bis 180° überdestillirende Theil wird so lange mit Wasser geschüttelt, bis keine Einwirkung mehr wahrgenommen wird, man trennt dann mit dem Scheidetrichter, entwässert mit Chlorcalcium und entfernt durch gelindes Erwärmen Salzsäure und Bromwasserstoff ¹⁸⁾.

Schwach gelb gefärbte Flüssigkeit von aromatischem Geruch, siedet gegen 150° unter Zersetzung. Gegen Wasser verhält es sich ähnlich wie das Sulfobromid.

Pyrophosphorsulfobromid $\text{P}_2\text{S}_3\text{Br}_4$ bildet sich nach Michaelis ¹⁴⁾ bei der Einwirkung von Brom auf Phosphortrisulfid. 100 g fein gepulverten Schwefelphosphors werden mit Schwefelkohlenstoff übergossen und 200 g mit dem gleichen Volumen Schwefelkohlenstoff verdünntes Brom hinzugefügt, und durch Schütteln möglichst vielfache Berührung des Broms mit dem ungelösten Schwefelkohlenstoff herbeigeführt. Das erhaltene Product wird im Wasserbade mit der Vorsicht destillirt, dass die Temperatur nicht über 80° steigt, der Rest des Schwefelkohlenstoffs im Kohlensäurestrom verjagt, der Rückstand mit dem sechsfachen Volumen wasserfreien Aethers behandelt, und der Aether im Kohlensäurestrom verjagt.

Oelige, hellgelbe Flüssigkeit, raucht stark an der Luft und trübt sich unter Abscheidung von Schwefel. Der Geruch ist aromatisch und stechend, unangenehmer als der des Orthosulfobromids. Spec. Gew. 2,2621 bei 17° . Zerfällt beim Erhitzen in Schwefel, Phosphorpentasulfid und die Verbindung $\text{PSBr}_3 + \text{PBr}_3$. Mit Phosphorpentabromid liefert es Phosphorsulfobromid $3\text{P}_2\text{S}_3\text{Br}_4 + \text{PBr}_3 = 3\text{PSBr}_3$. Mit Wasser zersetzt es sich leicht in Schwefel, Schwefelwasserstoff, phosphorige Säure, Phosphorsulfobromid und vielleicht eine Pyrosulfophosphorsäure $\text{P}_2\text{S}_3(\text{OH})_4$. Mit Alkohol entsteht zuerst Trioxäthylpyrophosphorsulfobromid $\text{P}_2\text{S}_3(\text{OC}_2\text{H}_5)_3\text{Br}$, dann Pyrosulfophosphorsäureäthyläther $\text{P}_2\text{S}_3(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ und $\text{P}_2\text{S}_3(\text{OC}_2\text{H}_5)_3(\text{SC}_2\text{H}_5)_2$.

Phosphorsulfochlorid PSCl_3 wurde zuerst von Serullas ¹⁶⁾ durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Phosphorpentachlorid dargestellt. Es entsteht ferner bei der Einwirkung von Schwefelmetallen auf Phosphorpentachlorid, bei der Vereinigung von Schwefel mit Phosphorchlorür durch Erhitzen auf 130° ²¹⁾; bei der Einwirkung von Phosphor auf Halb-Chlorschwefel ²²⁾, beim Erhitzen von Phosphorpentasulfid mit Phosphorpentachlorid ²³⁾ oder Phosphoroxychlorid; bei der

Einwirkung von Phosphorchlorür auf Schwefeldioxyd, Thionylchlorid, Halb-Chlorschwefel (Michaelis), sowie durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Schwefelkohlenstoff²⁶⁾ 34).

Zur Darstellung erhitzt man 3 Mol. Phosphorpentachlorid mit 1 Mol. Phosphorpentasulfid im zugeschmolzenen Rohre auf 150°, wobei schon nach wenigen Minuten die Einwirkung erfolgt³²⁾, oder man bringt 172 Thle. Phosphorpentachlorid in einen 2 bis 3 Liter fassenden Kolben und streut 115 Thle. gepulvertes Schwefelantimon in 5 bis 6 Portionen hinzu. Zuerst braucht es einige Augenblicke bis die Reaction erfolgt, dann aber schreitet sie in Folge der eintretenden Wärmeentwicklung rasch weiter, und es ist nöthig den Hals des Ballons mit einem nassen Tuche zu kühlen. Während der Operation muss man den Ballon stark schütteln und die Flüssigkeit über die Wand verbreiten. Wenn das Schwefelantimon unverändert bleibt, ist die Reaction beendet. Das flüssige Product wird bei 125° bis 128° überdestillirt, und das Destillat durch Schütteln mit einer eiskalten Schwefelnatriumlösung von gleichzeitig übergegangenem Antimonchlorid und Arsenchlorid sowie von Phosphoroxychlorid befreit, und nach dem Trocknen mit Chloralcalcium nochmals rectificirt. Weitere Darstellungsweisen sind von Chevrier³⁵⁾ und Flemming³⁷⁾ angegeben worden.

Farblose, stark lichtbrechende, leicht bewegliche Flüssigkeit von in der Kälte nicht unangenehm, aromatischem, in der Wärme scharfem und reizendem Geruch. Spec. Gew. 1,631²⁹⁾, 1,636³⁶⁾ bei 22°; 1,6816 bei 0°⁴¹⁾. Siedep. 124,25°²⁹⁾; 124,5°³⁶⁾, 125°¹⁵⁾ 31), 126° bei 770 mm⁴¹⁾. Dampfdichte 5,963 bei 168°, 5,879 bei 168° bis 300°; ber. 5,803.

Mit Wasser zersetzt es sich sehr langsam unter Bildung von Phosphorsäure und Schwefelwasserstoff. Der grösste Theil geht bei der Destillation mit Wasserdämpfen unzersetzt über. Mit Alkohol unter Druck erhitzt entsteht Thiophosphorsäureäther. Alkalien bilden thiophosphorsaures Salz. Mit Schwefelwasserstoff dampfförmig durch ein glühendes Rohr geleitet, entsteht Schwefelphosphor und Salzsäure. Chlor bildet Chlorschwefel und Phosphorpentachlorid. Silbernitrat wirkt heftig nach der Gleichung $\text{PSCl}_3 + 4\text{AgNO}_3 = \text{Ag}_3\text{PO}_4 + \text{AgCl} + \text{SO}_2 + 2\text{NOCl} + \text{N}_2\text{O}_4$ ein⁴⁰⁾.

Nach H. Rose soll sich beim Einleiten von Phosphorwasserstoff in Einfach-Chlorschwefel ein gelblicher zäher Syrup bilden, welcher nach der Formel PCl_2S_6 zusammengesetzt sei.

Eine Verbindung PCl_5S_2 will Gladstone³⁸⁾ durch Einwirkung von Schwefel auf Phosphorpentachlorid erhalten haben, welche aber wohl besser als ein Gemenge von Phosphorsulfchlorid mit Schwefeldichlorid betrachtet wird.

Amide der Thiophosphorsäuren.

Thiophosphaminsäure $\text{PS}(\text{NH}_2)(\text{OH})_2$ bildet sich beim Schütteln von Phosphorsulfchlorid mit mässig verdünnter Ammoniakflüssigkeit neben Chlorammonium³⁹⁾.

Thiophosphodiaminsäure $\text{PS}(\text{NH}_2)_2\text{OH}$ soll sich beim Behandeln von Phosphorsulfchlorid und Ammoniakgas und Behandeln der zusammengebackenen Masse mit Wasser bilden³⁹⁾, doch ist die Existenz dieser beiden Verbindungen noch zweifelhaft⁴²⁾ 43).

Thiophosphotriamid $\text{PS}(\text{NH}_2)_3$ bildet sich bei andauernder Einwirkung von Ammoniak auf Phosphorsulfchlorid, bis 60 Proc. des Chlorids an Ammoniak aufgenommen sind, und hinterbleibt beim Ausziehen mit kaltem Wasser als weisse bis gelblichweisse amorphe Masse von 1,7 spec. Gew. bei 13°. Zersetzt sich beim Erhitzen auf 200°. Durch heisses Wasser geht es in thiophosphorsaures Ammonium über⁴²⁾ 43).

C. H.

Phosphorwasserstoffe. Der Phosphor kann sich mit Wasserstoff in verschiedenen Verhältnissen verbinden. Man unterscheidet gewöhnlich drei Arten von Phosphorwasserstoff: festen, flüssigen und gasförmigen.

Fester Phosphorwasserstoff P_3H oder P_4H_2 . Bei Einwirkung von Ammoniak auf Phosphor erhielt Comaille¹⁾ eine grünlichgelbe amorphe Masse, welche der Formel P_3H entsprechen soll. Blondlot²⁾ will so nur amorphen Phosphor erhalten haben, Flückiger³⁾ ein Phosphoroxydammoniak.

Phosphorwasserstoffe: 1) Comaille, Compt. rend. 68, p. 263. — 2) Blondlot, Bull. soc. chim. [2] 11, p. 350. — 3) Flückiger, Pharm. Vierteljahrsschr. 12, S. 321; JB. 1863, S. 173. — 4) P. Thénard, Ann. ch. phys. [3] 14, p. 5; Ann. Phys. 55, S. 27. — 5) H. Rose, Pogg. Ann. 12, S. 549. — 6) Le Verrier, Ann. ch. phys. 60, p. 174; Ann. Phys. 18, S. 333. — 7) Rüchordff, Pogg. Ann. 128, S. 463. — 8) Hittorf, Ann. Phys.

Durch Zersetzung des Phosphorcalciums oder Phosphorkaliums (Magnus⁹⁾ mit Wasser oder Salzsäure entsteht nach Thénard⁴⁾ und Rose⁵⁾ ein Wasserstoffphosphor von der Formel P_2H . Derselbe bildet sich auch beim Zerfallen des flüchtigen Phosphorwasserstoffs bei Einwirkung von Licht, Salzsäure und anderen Agentien. Aus Phosphorwasserstoff und Chlorgas (Le Verrier⁶⁾ und bei Zerlegung von Phosphordijodid durch Wasser (Rüdorff⁷⁾ soll derselbe Phosphorwasserstoff P_2H entstehen. Hittorf⁸⁾ erhielt bei letzterem Verfahren nur amorphen Phosphor.

Die Verbindung P_2H oder P_4H_2 ist gelb oder grüngelb. Aus Phosphorcalcium- und Salzsäure erhielt Thénard einen blattgrünen Phosphorwasserstoff. Bei Luftabschluss zerfällt die Verbindung erst über 175^0 in ihre Bestandtheile, an der Luft erhitzt, verbrennt sie; auch durch einen Hammerschlag tritt Entzündung ein.

Einen krystallisirten Phosphorwasserstoff von der Formel P_2H_2 will Janssen¹⁰⁾ beim Kochen von Phosphor mit Kalkmilch erhalten haben und beschreibt ihn als aus hexagonalen Prismen bestehend und sehr explosiv.

Die Bildungswärme des festen Phosphorwasserstoffs P_2H bestimmte Ogier¹¹⁾ durch Zersetzung mit Brom zu 17700 Cal. Irrthümlich hatte Ogier¹²⁾ früher die Zahl 66700 Cal. angegeben. Die rothen oder gelben Zersetzungsproducte des sogenannten Phosphorigsäureanhydrids (s. dieses) sind nach Reinitzer vielleicht Oxyderivate des festen Phosphorwasserstoffs $n(P_4H_2)$.

Flüssiger Phosphorwasserstoff, Phosphordihydrid PH_3 , bildet sich bei der Zersetzung des Phosphorcalciums durch Wasser, zerfällt aber zum grössten Theil in nicht selbstentzündliches Phosphorwasserstoffgas PH_3 und festen Phosphor-

- 126, S. 193. — ⁹⁾ Magnus, Pogg. Ann. 17, S. 527. — ¹⁰⁾ Janssen, Repert. chim. appl. 3, p. 393. — ¹¹⁾ Ogier, Compt. rend. 89, p. 707; JB. 1879, S. 119; Ann. ch. phys. [5] 20, p. 5; JB. 1880, S. 113. — ¹²⁾ Ogier, Compt. rend. 87, p. 210; JB. 1878, S. 98. — ¹³⁾ A. W. Hofmann, Ber. 1874, S. 531. — ¹⁴⁾ Dumas, Ann. ch. phys. 31, p. 135. — ¹⁵⁾ Brössler, Ber. 1881, S. 1757. — ¹⁶⁾ Fournier u. Vauquelin, Ann. chim. 21, p. 202. — ¹⁷⁾ Fresenius, Zeitschr. anal. Chem. 6, S. 203. — ¹⁸⁾ Herapath, Pharm. J. Trans. 7, p. 57. — ¹⁹⁾ Berzelius, Wöhler s. Gmel-Kraut's Handb. 1, Abthl. 2, S. 138. — ²⁰⁾ Dumas, Compt. rend. 43, p. 1126. — ²¹⁾ Davy, Dulong s. Gmel-Kraut's Handb. 1. c. — ²²⁾ H. Rose, Pogg. Ann. 6, S. 199; 8, S. 191; 14, S. 183; 24, S. 109, 295; 32, S. 467; 46, S. 633. — ²³⁾ Grotthaus, Ann. chim. 64, p. 32. — ²⁴⁾ Oppenheim, Bull. soc. chim. [2] 1, p. 163. — ²⁵⁾ Grove, Chem. Soc. J. [2] 1, p. 263. — ²⁶⁾ Schwarz, Dingl. pol. J. 191, S. 396. — ²⁷⁾ Böttger, Gmel-Kraut's Handb. [1] 2, S. 138. — ²⁸⁾ Gautier u. Etard, Compt. rend. 94, p. 1357; Monit. sc. [3] 12, p. 694; JB. 1882, S. 1237. — ²⁹⁾ Dybrowsky, JB. 1886, S. 735. — ³⁰⁾ Leeds, Ber. 1879, S. 1834, 2131. — ³¹⁾ Gmelin s. Gmel-Kraut's Handb. 1. c. S. 139; Clark u. Henderson, Chem. News 39, p. 102; JB. 1879, S. 993. — ³²⁾ Ogier, Bull. soc. chim. [2] 32, p. 483; JB. 1879, S. 225. — ³³⁾ Riban, Compt. rend. 88, p. 581; Bull. soc. chim. [2] 31, p. 385; JB. 1879, S. 224. — ³⁴⁾ Davy, Thénard, Dumas, Graham, Gengembre, Raymond, Rose s. Gmel-Kraut's Handb. 1, Abthl. 2, S. 140. — ³⁵⁾ Ogier, Compt. rend. 87, p. 210; JB. 1878, S. 98. — ³⁶⁾ Merz u. Weith, Ber. 1880, S. 718. — ³⁷⁾ Landolt, Ann. Chem. 116, S. 193. — ³⁸⁾ Bonet y Bonfil, J. pr. Chem. 54, S. 247. — ³⁹⁾ Buff u. Hofmann, Ann. Chem. 113, S. 129. — ⁴⁰⁾ Houton, Labillardière, Rose, Thomson, Vauquelin u. Dumas, sowie Gay-Lussac, Thénard, Buff, Dumas, Gmel-Kraut's Handb. [1] 2, S. 144. — ⁴¹⁾ Winkler, Ann. Phys. 111, S. 443. — ⁴²⁾ Balard, Dalton, Graham s. Gmel-Kraut's Handb. 1, Abthl. 2, S. 146. — ⁴³⁾ Böttger, Beiträge. 2, S. 116. — ⁴⁴⁾ Jones, Chem. News 37, p. 36; JB. 1878, S. 276. — ⁴⁵⁾ Bineau, Ann. ch. phys. 68, p. 431. — ⁴⁶⁾ de Wilde, Bull. acad. belg. [3] 3, p. 771; Ber. 1883, S. 216. — ⁴⁷⁾ Rose, Ann. Phys. 24, S. 151; 46, S. 636. s. auch Leverrier, Ann. ch. phys. 60, p. 192. — ⁴⁸⁾ Bineau, Ann. ch. phys. 68, p. 431. — ⁴⁹⁾ Ogier, Compt. rend. 1879, Nr. 17; Ber. 1879, S. 2379. — ⁵⁰⁾ Serullas, Schweigg. J. 64, S. 238. — ⁵¹⁾ Damoiseau, Compt. rend. 91, p. 883; JB. 1880, S. 272. — ⁵²⁾ Houton, Labillardière, Ann. ch. phys. 6, p. 304; Baeyer, Ann. Chem. 155, S. 266. — ⁵³⁾ Hofmann, Ann. Chem. 103, S. 355; Ber. 1873, S. 286; Lissenko, Ber. 9, S. 1313. — ⁵⁴⁾ Oppenheim, Bull. soc. chim. [2] 1, p. 163; JB. 1864, S. 139. — ⁵⁵⁾ Ogier, Bull. soc. chim. [2] 32, p. 483; JB. 1879, S. 225. — ⁵⁶⁾ de Wilde, Bull. acad. belg. [3] 3, p. 474; Ber. 1883, S. 217. — ⁵⁷⁾ Cailletet u. Bordet, Compt. rend. 95, p. 58; JB. 1882, S. 14. — ⁵⁸⁾ Arch. exp. Pathol. u. Pharmacol. 15, p. 439. — ⁵⁹⁾ s. Gmel-Kraut's Handb. 1. Abthl. 2, S. 143. — ⁶⁰⁾ Ann. Phys. 24, S. 307. — ⁶¹⁾ Bull. acad. belg. [3] 3, p. 771. — ⁶²⁾ Poleck u. Thümmel, Ber. 1883, S. 2442. — ⁶³⁾ Gavazzi, Gaz. chim. ital. 13, p. 324; Ber. 1883, S. 2279. — ⁶⁴⁾ Kulisch, Ann. Chem. 232, S. 327. — ⁶⁵⁾ Aschan, Chem. Ztg. 10, S. 82, 102. — ⁶⁶⁾ Ber. 1870, S. 179. — ⁶⁷⁾ Bull. acad. belg. [3] 3, p. 774; Ber. 1883, S. 217.

wasserstoff P_2H_4 . Der unzersetzt verdampfte flüssige Phosphorwasserstoff macht das entweichende Gas selbstentzündlich (Thénard). Zur Gewinnung der flüssigen Verbindung wird das entweichende Gas durch eine Kältemischung abgekühlt, wobei sich eine farblose Flüssigkeit verdichtet, deren Zusammensetzung nach Thénard PH_3 ist. Der flüssige Phosphorwasserstoff erstarrt bei -20° noch nicht und scheint sich bei 30° bis 40° unter Zersetzung zu verflüchtigen. An der Luft entzündet sich die Verbindung sofort und ertheilt dem 500fachen ihres Gewichtes an nicht selbstentzündlichem Phosphorwasserstoffgas die Eigenschaft der Selbstentzündlichkeit.

Durch Einwirkung des Lichtes zerfällt die Verbindung nach der Gleichung $5PH_3 = 3PH_2 + P_2H_4$. Salzsäure zersetzt eine unbegrenzte Menge der Flüssigkeit, welche auch durch Wasserstoffsuperoxyd zersetzt wird.

Wird Kohlensäure mit dem Dampf des Phosphorwasserstoffs PH_3 beladen, so bildet sich in der Ausströmungsöffnung eine kaum sichtbar grünliche Flamme, deren Temperatur so niedrig ist, dass eine Kerze sich nicht entzünden lässt (A. W. Hofmann¹⁸).

Comaille giebt an, die Dampfdichte des flüssigen Phosphorwasserstoffs der Formel P_2H_4 entsprechend gefunden zu haben. Belege fehlen.

Selbstentzündlicher, also die Verbindung PH_3 enthaltender Phosphorwasserstoff bildet sich nach Brössler¹⁵ in Uebereinstimmung mit Davy, aber entgegen der Angabe von Dumas¹⁴), wenn Stückchen Phosphor zu Zink und verdünnter Schwefelsäure gebracht werden. Erwärmung erleichtert die Reaction, die dann auch bei 20° fort dauert. Ebenso entwickelt sich selbstentzündliches Gas mit Zink, Kalilauge und Phosphor, oder Zinn, Salzsäure und Phosphor nach Zusatz einiger Tropfen concentrirter Salpetersäure.

Phosphorwasserstoffgas, Phosphortrihydrür, Phosphin PH_3 . Freier Wasserstoff vermag sich mit Phosphor nicht zu verbinden (Fourcroy und Vauquelin¹⁶), wohl aber bildet sich Phosphorwasserstoff, wenn phosphorige oder unterphosphorige Säure, nicht Phosphorsäure [Fresenius¹⁷ gegen Herapath¹⁸], mit nascentem Wasserstoff, z. B. mit Zink und verdünnter Schwefelsäure, zusammen trifft (Berzelius, Wöhler¹⁹). Phosphor allein giebt keine Reaction (Dumas, dagegen Dusart²⁰). Durch Erhitzen von phosphoriger oder unterphosphoriger Säure bildet sich Phosphorwasserstoffgas (Davy, Dulong²¹), ebenso wenn Phosphor mit alkoholischer Kalilauge gekocht wird [H. Rose²²], Grotthuss²³], bei der Zerlegung des Phosphorcalciums mit concentrirter Salzsäure, beim Erhitzen von Phosphor mit syrrupdicker Phosphorsäure oder Chlorwasserstoff, Brom- oder Jodwasserstoff (Oppenheim²⁴). Feuchter geschmolzener Phosphor gab bei Einwirkung des galvanischen Stromes etwas Phosphorwasserstoffgas (Grove²⁵). Phosphorzink, mit verdünnten Säuren oder siedender Kalilauge behandelt, giebt ebenfalls Phosphorwasserstoff (Schwarz²⁶). Phosphorkupfer und weingeistige Cyankaliumlösung ebenfalls (Böttger²⁷). Auch bei der Fäulniss von Fleisch (auch Fischfleisch) in geschlossenen Behältern tritt nach Gautier²⁸ und Etard etwas Phosphorwasserstoff auf. Wird Phosphor mit Wasser über 200° erhitzt, so entsteht etwas Phosphorwasserstoff (Oppenheim) und Dybrowsky²⁹ beobachtete seine Bildung schon beim längeren Erwärmen von Phosphor mit Wasser, Magensaft oder Blut auf 35° bis 41° . Bei der Einwirkung des Sonnenlichtes geht nach Gmelin die Zersetzung des Wassers durch Phosphor rascher vor sich. Leeds³⁰) fand, dass feuchter Phosphor in einer Kohlensäureatmosphäre Phosphorwasserstoff bildet, ohne die Kohlensäure zu reduciren.

Zur Darstellung des Gases leitet man das mit dem Dampf der Verbindung PH_3 vermischte, selbstentzündliche, aus Phosphor und Alkalilauge erhaltene Gas durch concentrirte Salzsäure. Das Gas enthält mehr oder weniger Wasserstoff; das aus flüssigem Phosphorwasserstoff durch Belichtung erhaltene ist rein. Es ist farblos, widerlich nach faulen Fischen riechend und sehr giftig. $\frac{1}{4}$ Proc. der Luft beigemischt tödtete Thiere in 8 bis 30 Minuten. Wahrscheinlich beruht die giftige Wirkung des Phosphors auf der Bildung von Phosphorwasserstoffgas (Dybrowsky). Nach Clark und Henderson³¹) wirkt schon $\frac{1}{5000}$ des Gases in der Luft auf kleine Thiere tödtlich. Die toxische Wirkung auf den thierischen Organismus untersuchte auch Brilliant³²).

Selbstentzündliches Phosphorwasserstoffgas wird erhalten: bei der Zersetzung der Verbindungen des Phosphors mit den Alkali- oder Erdalkalimetallen durch Wasser; bei Zerlegung von Phosphorzink, -zinn, -eisen durch verdünnte Säuren (HCl oder H_2SO_4); aus Phosphor und Alkali- oder Erdalkalilösungen, oder Zinkhydroxyd und Eisenhydroxydul; aus Phosphorkupfer und Cyankaliumlösung.

Die Darstellung geschieht am zweckmässigsten mit Phosphor (1 Thl.) und concentrirter Alkalilauge (2 Thln.) (Gengembre) oder 16 Thln. Kalkhydrat und 4 Thln. Wasser (Raymond). Kalilauge giebt ein an Wasserstoff ärmeres Gas. Bei längerem Erhitzen wird das Gas immer reicher an Wasserstoff in Folge der Zersetzung des unterphosphorigsauren Salzes in Phosphat und Wasserstoff (Rose, Dumas). Das Gas verliert seine Selbstentzündlichkeit durch die Einwirkung des Sonnenlichtes unter Abscheidung des festen Phosphorwasserstoffs als gelbes Pulver; mitunter wurde auch keine Abscheidung wahrgenommen. Graham hat eingehende Untersuchungen mit zahlreichen Substanzen wie Gasen, Säuren, Säuren, Holzkohle, Thon etc., welche die Selbstentzündlichkeit des Gases aufzuheben vermögen, angestellt. Die Selbstentzündlichkeit wird nach Graham wieder hergestellt, wenn $\frac{1}{1000}$ bis $\frac{1}{10000}$ Salpetrigsäuregas beigemischt wird. Reine Salpetersäure wirkt nicht, wohl aber, wenn ihr einige Tropfen rother rauchender Säure beigefügt werden. Chlor- oder Bromwasser wirken nicht wie salpetrige Säure (Landolt⁸⁷).

Ueber die Ursache der Selbstentzündlichkeit ist die Ansicht Thénard's, dass beigemengter Dampf der Verbindung PH_2 das wirksame Agens sei, fast allgemein angenommen; früher waren die Anschauungen sehr getheilt⁸⁹. Bonet y Bonfil⁸⁸ hält die Annahme der Gegenwart von PH_2 nicht für nöthig und vermuthet, dass in den beiden Arten von Phosphorwasserstoff der Phosphor in verschiedenen Zuständen enthalten sei.

Der Inductionsfunken zersetzt das Phosphorwasserstoffgas in amorphen Phosphor und Wasserstoff; ebenso wirkt eine elektrisch glühende Spirale (Buff u. A. W. Hofmann⁸⁹). Nach Graham soll der elektrische Funken dem Phosphorwasserstoffgas die Eigenschaft der Selbstentzündlichkeit erteilen.

Das Phosphorwasserstoffgas verbrennt an der Luft mit glänzender Flamme unter Ausstossung dicken weissen Rauches, der aus Phosphorsäure besteht und wenn einzelne Blasen des selbstentzündlichen Gases an die Luft kamen, regelmässige, beim Aufsteigen sich erweiternde Ringe bildet. In Sauerstoff tretende Blasen bewirken blitzartige, mit Erschütterung verbundene Verbrennung.

Ein Gemenge von sogenanntem nicht selbstentzündlichem Phosphorwasserstoff und Sauerstoff explodirt von selbst, sobald der Druck vermindert wird, z. B. durch Erheben der das Gemenge enthaltenden Röhre aus dem absperrenden Quecksilber (Houton, Labillardiere⁴⁰). Nach einigen Stunden tritt übrigens auch bei gewöhnlichem Druck die Verpuffung stets von selbst ein (Rose); auch findet eine langsame Verbrennung zuvor statt, und das selbstentzündliche Gas verliert diese Eigenschaft, wenn es über Wasser aufgehoben wird.

Das Gas entzündet sich beim Erhitzen auf 149^0 an der Luft, sonst nicht (Davy, Thénard⁸⁴). Wird nur $\frac{1}{500}$ seines Gewichtes an flüssigem Phosphorwasserstoff beigemischt, so wird das Gas durch dessen Dampf selbstentzündlich an der Luft oder im Sauerstoff. Bei allen Bildungsweisen des Phosphorwasserstoffs, bei welchem zugleich die flüssige Verbindung PH_2 entsteht, zeigt das auftretende Gas die Eigenschaft, selbstentzündlich zu sein. Auch eine sehr geringe Menge von Salpetrigsäuregas macht den Phosphorwasserstoff selbstentzündlich (Graham). Die Bildungswärme des Phosphorwasserstoffs bestimmte Ogier⁸⁶ durch Zersetzung mit Brom zu $+ 36800$ Cal. Wird ein kalter Gegenstand in die Flamme des Phosphorwasserstoffs gehalten, so setzen sich in Folge unvollständiger Verbrennung gelbe bis braunrothe Flecken an jenem ab, welche aus amorphem Phosphor bestehen. Beim Hindurchleiten durch eine glühende Röhre setzt sich ein glänzender Ueberzug in letzterer ab (Merz und Weith⁸⁶).

Salzsaure Kupferchlorürlösung absorbiert das Phosphorwasserstoffgas nach Ribban⁸³ lebhaft, wobei sich eine später wieder verschwindende, weisse Krystallmasse abscheidet. Dieselbe ist sehr zersetzlich, hält sich nur in der Mutterlauge und besitzt die Zusammensetzung $\text{Cu}_2\text{Cl}_2 \cdot 2\text{PH}_3$. Beim Erwärmen oder bei Wasserezusatz zerfällt die Krystallmasse in nicht entzündlichen Phosphorwasserstoff, Salzsäure und schwarzes Kupferphosphür Cu_3P_2 . Bei weiterem Durchleiten von Phosphorwasserstoff verflüssigen sich die Krystalle und gehen in die Verbindung $\text{Cu}_2\text{Cl}_2 \cdot 4\text{PH}_3$ (?) über, welche ihrerseits in einem indifferenten Gasstrom unter Verlust von PH_3 in die Krystallmasse und zuletzt in Kupferchlorür übergeht. Kupferchlorürlösung kann zur Darstellung reinen Phosphorwasserstoffgases, sowie zur Bestimmung dieses Gases in Gemengen angewandt werden.

Durch Compression gleicher Volumina Phosphorwasserstoff und Salzsäure bei 14^0 auf 20 Atm. erhielt Ogier⁸² kleine glänzende Krystalle des Chlorhydrats des Phosphorwasserstoffs PH_2Cl , welches in der Zusammensetzung dem Salmiak entspricht. Bei gewöhnlichem Druck tritt die Krystallbildung erst bei $- 30^0$ bis $- 35^0$ ein.

In Chlorgas entzündet sich jedes Phosphorwasserstoffgas von selbst. Brom und Jod zersetzen ebenfalls (Thomson), letzteres bildet bei gelindem Erwärmen Jodphosphonium (s. dieses). Schwefel zersetzt in der Wärme und bildet Schwefelphosphor und Schwefelwasserstoff (Thomson, Vauquelin, Dumas). Phosphortrichlorid soll nach Rose⁶⁰ Phosphor und Salzsäure liefern, nach de Wilde⁶¹ entsteht fester Phosphorwasserstoff P_3H . Phosphortribromid wirkt ebenso. Kalium, Zink, Eisen, Kupfer und Antimon zerlegen das Phosphorwasserstoffgas in der Hitze unter Bildung von Phosphormetallen (Davy, Dalton, Gay-Lussac, Thénard, Buff, Dumas).

Schweflige Säure, Schwefelsäure, Chlorwasser, unterchlorige Säure und deren Salzlösungen, ferner Stickoxydul, Stickoxyd, Salpetersäure, Arsensäure, sowie viele Oxyde der Schwermetalle und deren Salzlösungen zerlegen ebenfalls das Phosphorwasserstoffgas [Balard, Dalton, Graham, Rose⁴², Böttger⁴⁸]. Die Salzlösungen der Alkali-, Erdalkali- und Erdmetalle zerlegen das Gas und bilden unterphosphorigsaure und phosphorigsaure Salze (Winkler⁴¹).

Nach Kulisch⁶⁴ wird es von den Lösungen der Leichtmetallsalze nicht verändert. Die Salzlösungen der Schwermetalle zerlegen es, wobei Reduction zu Metallen oder Bildung von Phosphormetallen eintritt. Mit Silbernitrat erzeugt es eine gelbe Verbindung, wohl $Ag_3P \cdot 3AgNO_3$, dann schwarzes Phosphorsilber⁶². Die Chloride des Eisens, Kobalts, Nickels, Kupfers und Chroms bilden Chlorwasserstoff und Phosphormetall resp. Phosphor und Metall (Rose). Quecksilberchlorid giebt eine gelbe, aus Phosphorquecksilber-Chlorquecksilber bestehende Verbindung (Dumas, Rose), nach Aschan⁶⁵ eine gelbe Verbindung $3Hg_2P_2 \cdot 7HgCl_2$, eine rothe $4Hg_2P_2 \cdot 5HgCl_2$ und eine braune $Hg_2P_2 \cdot HgCl_2$. Die beiden letzteren zerlegen sich bei Luftzutritt rasch. Platinchlorid erzeugt die gelbe Verbindung $Pt + PH_3$, arsenige Säure giebt Phosphorarsen AsP ⁶³. Phosphorwasserstoff reducirt gelöstes Kaliumpermanganat nach den Gleichungen $6KMnO_4 + 4PH_3 = 3Mn_2O_3 + 2KHPO_3 + 2KH_2PO_3 + 3H_2O$ und $2KMnO_4 + PH_3 = Mn_2O_3 + K_2HPO_4 + H_2O$ (Jones⁴⁴). Andere Gleichungen gab Gavazzi⁶⁸. Die Chloride des Phosphors zerlegen Phosphorwasserstoffgas zu Chlorwasserstoff und Phosphor (Rose). Nach de Wilde⁴⁶ tritt jedoch fester Phosphorwasserstoff auf und nicht Phosphor. Phosphortribromid wirkt ebenso.

1 Vol. Wasser löst nach Dybkowsky 0,1122 Vol., nach Davy 0,125 Vol. nicht selbstentzündliches Phosphorwasserstoffgas, oder nach Gengembre 0,018 Vol., nach Henry 0,0214 Vol., nach Davy 0,025 Vol., nach Dalton 0,125 Vol. und nach Raymond 0,25 Vol. selbstentzündliches Gas. Die Lösung entläßt das Gas bei Siedhitze unverändert, leuchtet im Dunkeln, schmeckt widrig und setzt in Luft und Licht amorphen Phosphor ab.

Auch Weingeist, Aether, flüchtige Oele und verschiedene Arten von Blut lösen etwas des Gases auf.

Beim Einleiten von Phosphorwasserstoff in Chloracetylchlorid bildet sich Chloracetylphosphid $CH_3Cl \cdot COPH_2$; beim Zusammentreffen von Phosphorwasserstoff mit Perchlorsäureäther oder Trichloracetylchlorid entsteht Trichloracetylphosphid $CCl_3 \cdot COPH_2$ s. Bd. III, S. 127.

Beim Erhitzen einer ätherischen Lösung von Phosphorwasserstoff mit Chlorcyan entsteht nach Darmstadt und Henninger⁶⁶ Cyanäthylphosphid $CN \cdot PHCH_2H_5$. Syrupförmige Flüssigkeit, die über Schwefelsäure erstarrt und aus Aether in rhombischen Tafeln vom Schmelzpunkt 49^0 bis 50^0 krystallisirt. Es löst sich in Wasser, Alkohol und Aether und giebt bei der Oxydation Aldehyd.

Phosphoniumverbindungen.

Phosphorwasserstoffgas vereinigt sich nach H. Rose⁴⁷ auch im Sonnenlichte nicht merklich mit Chlorwasserstoff; indess tritt nach dem Absorbiren der Salzsäure des Gasgemisches durch Ammoniak selbstentzündliches Phosphorwasserstoffgas auf, woraus Bineau⁴⁸ schloss, dass doch eine Verbindung zu Phosphoniumchlorid PH_4Cl aus PH_3 und HCl stattgefunden haben müsse, obwohl auch bei -12^0 sich keine derartige Verbindung condensirte.

Phosphoniumchlorid PH_4Cl erhielt dagegen Ogier⁶⁶ in Krystallen, als er ein Gemenge gleicher Volumina Chlorwasserstoff und Phosphorwasserstoff bei 14^0 einem Druck von 20 Atm. aussetzte. Schmelzpunkt 20^0 .

Phosphoniumbromid PH_4Br bildet sich nach Serullas⁶⁰ beim Zusammentreffen von Bromwasserstoffgas und Phosphorwasserstoff. Ogier⁴⁹ erhielt sie durch Einleiten von Phosphorwasserstoffgas in kalte gesättigte Bromwasserstoffsäure. Damoiseau⁶¹ aus Phosphor und concentrirter Bromwasserstoffsäure bei 100^0 bis 120^0 . Farblose Würfel, leicht sublimirbar, Siedepunkt 30^0 . Dampfdichte 1,906 (Bineau⁴⁸), entspricht also einem Gemenge der beiden Gase,

in welche die Verbindung sich dissociirt. Mit Wasser zersetzt sich das Bromid ebenfalls in dieselben Gase.

Phosphoniumjodid PH_4J . Houton, Labillardière⁵²⁾ und Gay-Lussac haben diese Verbindung bereits beobachtet, indess wurde sie erst von Serullas und Rose näher untersucht. Beim Zusammentreffen von Phosphorwasserstoff und Jodwasserstoffgas oder einer concentrirten wässerigen Lösung derselben bildet sich Phosphoniumjodid, ebenso aus Phosphorwasserstoff und Jod (A. W. Hofmann⁵³⁾, sowie beim Erhitzen von amorphem Phosphor mit concentrirter Jodwasserstoffsäure auf 160° (Oppenheim⁵⁴⁾, oder aus Jodwasserstoffgas und Phosphor in der Kälte neben Phosphordijodid (Damoiseau⁵¹⁾). Aus unterphosphoriger Säure und Jodwasserstoff erhielt Lissenko⁵⁵⁾ etwas Jodphosphonium und glaubt, dass die Bildung dieses Körpers aus Jodphosphor und Wasser auf jener Reaction beruht. Zur Darstellung zersetzt man Jodphosphor durch wenig Wasser. Baeyer⁵²⁾ und A. W. Hofmann haben Vorschriften für dieses Verfahren gegeben. Nach Ersterem löst man 100 g Phosphor in Schwefelkohlenstoff und fügt langsam 175 g Jod zu. Hierauf wird der Schwefelkohlenstoff im Kohlensäurestrom abdestillirt und 50 g Wasser vorsichtig einfließen gelassen. Beim Erhitzen sublimirt das Phosphoniumjodid in eine als Vorlage dienende weite Röhre. Hofmann verwendet auf 100 Thle. Phosphor 170 Thle. Jod und 60 Thle. Wasser.

Damoiseau empfiehlt concentrirte Jodwasserstoffsäure und Phosphor unter Einleiten von Jodwasserstoffgas anzuwenden. Das Krystallblei wird durch Waschen mit Jodwasserstoffsäure von phosphoriger Säure befreit. Diamantglänzende, würfelähnliche Krystalle (nach Rose quadratisch). Siedepunkt 80° .

Nach Ogier ist die Bildungswärme des Phosphoniumjodids aus Jodwasserstoff und Phosphorwasserstoff 24170 Cal.

Mit Wasser oder Alkalilaugen zersetzt sich die Verbindung sehr leicht unter Entwicklung von nicht selbstentzündlichem Phosphorwasserstoffgas. Mit Jod-, Brom-, Chlor- oder Salpetersäure zusammengebracht, entflammt sich die Verbindung. Ihr Verhalten zu Oxyden und Salzen ist von Serullas untersucht worden. Phosphoniumjodid liefert mit Phosphortrichlorid unter Wärmeabsorption nach de Wilde⁵⁶⁾ Phosphordijodid P_2J_4 , Chlorwasserstoff, Phosphorwasserstoffgas und festen Phosphorwasserstoff. Die Zersetzung ist eine complicirte und beruht auf lauter exothermischen Reactionen⁵⁷⁾.

Phosphoniumhydrat PH_4OH ist nach Cailletet und Bordet⁵⁷⁾ wahrscheinlich eine weisse Substanz, welche sich bildet, wenn Phosphorwasserstoff bei Gegenwart von Wasser stark comprimirt wird. Bei Aufhebung des Druckes zersetzt sich die Verbindung sofort. Ihre kritische Temperatur ist $+ 28^\circ$. Mit Kohlensäure comprimirt giebt Phosphorwasserstoff ebenfalls eine weisse zersetzliche Substanz, deren kritische Temperatur $+ 22^\circ$ ist. Auch mit Schwefelkohlenstoff doch nur bei Gegenwart von Wasser entsteht eine weisse feste Verbindung.

Ueber Phosphoniumverbindungen mit organischen Radicalen s. unter Phosphorradicale, organische (Bd. V., S. 351).

Hmn.

Phosphorweinsäure, veraltete Bezeichnung für Aetherphosphorsäure.

Phosphuranylit von der Flat Rock Mine in Mitchell County in Nord-Carolina in einer Granitader als Ueberzug auf Quarz, Feldspath und Glimmer; mikroskopisch kleine rectanguläre Tafeln von tief citronengelber Farbe. Giebt im Kolben Wasser, wird röthlichbraun, beim Erkalten bräunlichgelb, ist in Salpetersäure leicht löslich und enthält nach F. A. Genth*) 11,30 Phosphorsäure, 71,73 Uranoxyd, 4,40 Bleioxyd, 10,48 Wasser.

Kt.

Photantypimeter s. unter Photometer, chemische.

Photen syn. Anthracen.

Photicit ist dichter Rhodonit von Elbingerode am Harz.

Photochemie s. Licht, chemische Wirkungen (Bd. IV, S. 113).

Photocyanin nannte Schönbein den nach der Behandlung von Cyanin (s. Bd. II, S. 554) mit Ozon oder Bleihyperoxyd im Sonnenlicht entstehenden, gegen Säuren indifferenten blauen Farbstoff, welcher durch weitere Einwirkung von Ozon oder Chlor und Aussetzen im Sonnenlicht in das rothe lösliche Photoerythrin übergeht.

Photoelektrische Ströme s. unter Photometer, chemische.

*) Am. Chem. J. 1, p. 92.

Photogen nennt man das aus den Braunkohlen, Schiefeln etc. gewonnene und zu Leuchtzwecken dienende flüchtige Oel.

Photographie, zu deutsch Lichtschreibekunst, ist die Kunst mit Hülfe der chemischen Wirkung des Lichtes ein Bild zu erzeugen. Ein solches Bild ist stets ein Abbild, d. h. die Copie eines in der Natur vorhandenen Gegenstandes. Den ersten Versuch, ein solches Abbild mit Hülfe der chemischen Wirkung des Lichtes zu erlangen, machte der deutsche Arzt Johann Heinrich Schultze in Halle a. S. im Jahre 1727¹⁾. Derselbe copirte mit Hülfe des Sonnenlichtes Buchstaben aus dickem Papier, die auf ein Glasgefäß geklebt waren, auf einen in demselben Gefäße mit Hülfe von Kalk und Kochsalz erzeugten Silberniederschlag.

Die Entdeckung blieb unbeachtet. Mehr Aufmerksamkeit erregten die im Jahre 1802 angestellten Versuche Wedgewood's und Davy's, auf mit Silbernitrat imprägnirtem Papier die Bilder des Sonnenmikroskops festzuhalten. Es gelang ihnen jedoch nicht dieselben zu fixiren, d. h. lichtfest zu machen.

1839 veröffentlichte Fox Talbot einen Process der „photogenic-drawing“, welcher die Grundlage der modernen photographischen Positivverfahren und Lichtpauverfahren geworden ist²⁾. Nach demselben wird Papier mit Kochsalzlösung imprägnirt, dann mit Silberlösung überstrichen und dadurch Chlorsilber gebildet. Dieses lichtempfindliche Papier benutzte Talbot zum Copiren von Blättern und durchsichtigen Zeichnungen mit Hülfe des Lichtes; indem er letztere auf das Papier legte, mit einer Glasplatte bedeckte und der Sonne aussetzte, diese schien durch die durchsichtigen und halbdurchsichtigen Stellen der aufgelegten Gegenstände hindurch und färbte das darunter liegende Papier. Die undurchsichtigen Stellen hielten dagegen das Licht zurück, hier blieb demnach das „photogenische“ Papier weiss. So erschienen Pflanzenblätter in dem Abbild mit ihrem Umriss weiss auf schwarzem Grunde, ebenso Zeichnungen. Das erhaltene Bild wurde durch Entfernung des Chlorsilbers mittelst heisser Kochsalzlösung lichtfest gemacht (fixirt). 1840 verwendete Sir John Herschel für den Fixirprocess das unterschwefelsaure Natron. Die erhaltenen Bilder können wieder als Original benutzt, d. h. auf frisches lichtempfindliches Papier gedeckt und dem Lichte ausgesetzt werden; dadurch entsteht von dem ersten Abbild ein zweites. Natürlich liefert das erste Abbild, welches weiss auf schwarzem Grunde ist, ein umgekehrtes Abbild, d. h. schwarz auf weissem Grunde. Diesen „Lichtcopirprocess“ kann man beliebig oft wiederholen, so dass diese Art der Photographie einen Vervielfältigungsprocess darstellt.

Einen ganz andern Weg schlug N. Niépce, und nachher Daguerre ein. Sie suchten das optische Bild, welches die *Camera obscura* entwirft mit Hülfe lichtempfindlicher Platten zu fixiren. Dies gelang ihnen u. a. nach stundenlanger Exposition mit Hülfe von Silberplatten, die durch Räuchern in Joddämpfen in Jodsilber umgewandelt worden waren. Durch einen Zufall machte Daguerre die Beobachtung, dass das durch einen nur kurze Zeit dauernden Lichteindruck erzeugte unsichtbare Bild durch Räuchern mit Quecksilberdampf leicht sichtbar gemacht werden kann, indem alsdann die Quecksilberdämpfe sich an den belichteten Stellen am stärksten condensiren. Das so erzeugte Lichtbild wurde Daguerreotypie genannt, und der Erfinder gegen Zusicherung einer Jahrespension von 6000 Francs veranlasst, sein Verfahren zu veröffentlichen. Solches geschah am 10. August 1839³⁾.

Photographie: ¹⁾ Eder, Photogr. Corresp. Jahrg. 1881. — ²⁾ London and Edinburgh philosoph. Magazine. March 1839. 14, p. 209; Philosophical transactions. February 1839. — ³⁾ Compt. rend. 1839, p. 200 ff. — ⁴⁾ Compt. rend. 1847, p. 21. — ⁵⁾ H. W. Vogel, Photogr. Mittheil. 11, S. 8, 239. — ⁶⁾ Nach Anderen H. Anthray in New-York, Brit. Journ. of Photogr. 1862, p. 221. — ⁷⁾ Photogr. Mittheil. 9, S. 88, 109. — ⁸⁾ Ebend. 7, S. 65; 8, S. 211, 90, 127. — ⁹⁾ British Journ. of Photogr. 1878, p. 146; Photogr. Mittheil. 15, S. 200. — ¹⁰⁾ Photogr. Mittheil. 13, S. 172. — ¹¹⁾ Ebend. 16, S. 175. — ¹²⁾ Ann. ch. phys. 3, p. 1874. — ¹³⁾ s. Licht, chemische Wirkungen S. 115, 124. — ¹⁴⁾ Ber. 16, S. 1170. — ¹⁵⁾ s. Licht, chemische Wirkungen S. 120. — ¹⁶⁾ Fortschritte der Photographie von H. W. Vogel, Verlag von Oppenheim. Berlin, S. 93. — ¹⁷⁾ Die Photographie mit Bromsilbergelatine v. J. M. Eder. Halle, bei Knapp. 3. Aufl. S. 143. — ¹⁸⁾ Schumann, Photogr. Archiv 1882, S. 121. — ¹⁹⁾ s. Fortschritte der Photographie. Berlin, bei Oppenheim. S. 90, 113. — ²⁰⁾ Vogel, Lehrbuch der Photographie. III. Buch, Berlin 1878. — ²¹⁾ Photogr. Corresp. 1883, S. 111; Die Photographie mit Bromsilbergelatine von Eder. 3. Aufl., S. 97. — ²²⁾ s. Vogel, Lehrbuch der Photographie. Berlin, bei Oppenheim. 3. Aufl., S. 296, Eder; Handbuch der Photographie. Halle, bei Knapp, Heft 7. — ²³⁾ Wien. Acad. Ber. 1884, S. 1120. — ²⁴⁾ Vogel, Die Photographie farbig

1842 nahm Fox Talbot ein Patent auf Herstellung von Bildern in der Camera mittelst Jodsilberpapier. Er imprägnirte Papier mit Silberlösung, tauchte es dann in eine Kaliumjodlösung und wusch und trocknete es. Dieses Papier ist wenig lichtempfindlich, erlangt aber eine hohe Lichtempfindlichkeit durch Eintauchen in eine Mischung von Gallussäure und Silbersalz, so dass es zur Aufnahme der Bilder in der Camera obscura geeignet war. Hier schwärzte es sich der Lichtwirkung proportional, so dass das erhaltene Bild an der Stelle der stärksten Lichtwirkung am dunkelsten erschien und somit in Bezug auf Helligkeit das Umgekehrte des Originals darstellt. Man nannte solches Bild deshalb ein Negativ. Durch Fixiren desselben mit Hülfe von unterschwefligsaurem Natron, Waschen und Trocknen wurde dasselbe vollendet und dann nach dem photogenischen Verfahren (s. oben) auf Chlorsilberpapier copirt, so entstand ein „Positiv“. Diese Herstellung eines Negativs in der Camera und nachherige Benutzung desselben zur Verfertigung von Positiven ist die Grundlage des modernen photographischen Processes.

Die ersten Negative von Talbot, Calotypien genannt, waren wegen des unvermeidlichen Papierkorns nicht so fein als die Aufnahmen Daguerre's auf polirten Silberplatten; sie fanden in Folge dessen nur mässigen Beifall, obgleich man den grossen Vorthell, nach einem gewonnenen Negativ beliebig viele Positive copiren zu können, nicht verkannte.

1846 kam Niépce de St. Victor auf die Idee, statt des körnigen Papiers das structurlose Eiweiss im Negativprocess anzuwenden. Er versetzte Eiweisslösung mit Jodkalium, überzog mit der Mischung Glasplatten, liess dieselben trocknen und tauchte sie alsdann in Silberlösung. So entstand Jodsilber in der Eiweiss-schicht, welches in der Camera obscura exponirt und dann entwickelt ein viel feineres Bild lieferte als Calotyppapier. Das Vervielfältigen mit Hülfe von silberhaltigem Papier geschah wie bei Talbot. Nun überzog Niépce auch das Papier mit Eiweiss, welches, durch Silberlösung coagulirt, eine äusserst widerstandsfähige lackartige Schicht bildete, die feinere und brillantere Bilder lieferte als das rohe Papier *).

1851 wurde durch Fry und Archer die leicht zersetzbare Eiweisslösung durch eine haltbare Pyroxylinlösung, Collodium genannt, ersetzt, die mit viel grösserer Sicherheit zu arbeiten erlaubt.

So entstand das Collodiumverfahren, welches 25 Jahre lang im Negativprocess ausschliesslich herrschte. Nach diesem Verfahren wird lösliches Jodid und etwas Bromid enthaltendes Collodium auf Glasplatten ausgebreitet, halb trocken in Silberlösung getaucht, dadurch Jod- und Bromsilber gebildet, die Schicht mit der anhängenden Silberlösung (nasse Platte) in der Camera exponirt, dann mit einer sauren reducirenden Lösung übergossen (Eisenvitriol, Pyrogallol). Diese Stoffe reduciren nicht das Jod oder Bromsilber, wohl aber das an der nassen Platte hängende salpetersaure Silber. Es scheidet sich pulveriges Silber aus, dieses legt sich an die belichteten Stellen nach Maassgabe der Belichtung und macht diese dadurch sichtbar. Das erhaltene Bild ist meistens für den Copirprocess (s. oben) noch zu dünn, es wird deshalb verstärkt, indem man einen erneuten Niederschlag von Silber darauf hervorbringt durch Aufgiessen einer Mischung von Pyrogallol mit verdünnter Silberlösung, aus welcher sich pulveriges Silber langsam niederschlägt. Hat das Bild die hinreichende Intensität erlangt, so wird es fixirt, d. h. Jodsilber und Bromsilber durch eine Lösung von unterschwefligsaurem Natron entfernt. Das Bild wird dann getrocknet, durch eine Lackschicht vor mechanischen

Gegenstände. Berlin 1885, S. 11, 37, 44, 93, 116; Schumann, Photogr. Wochenbl. 1885. — ²⁵⁾ H. W. Vogel, Die Photographie farbiger Gegenstände, S. 100. — ²⁶⁾ s. Skalenphotometer, Vogel's Lehrb. d. Photographie 3. Aufl., S. 175. — ²⁷⁾ s. Vogel u. Sawyer, Das Pigmentverfahren, 2. Aufl. Berlin, bei Oppenheim. — ²⁸⁾ s. die Platinotypie von Pizzighelli u. Hübl. Wien 1882; Vogel, Fortschritte der Photographie. Berlin 1883, S. 141. — ²⁹⁾ Philos. Transactions, February 1840, p. 210. — ³⁰⁾ s. P. Anthrakotypie u. Cyanotypie. Wien 1880. — ³¹⁾ s. H. W. Vogel, Fortschritte der Photographie. Berlin 1883, S. 9. — ³²⁾ Photogr. Mittheil. Jahrg. 2, S. 35, 37, 60, 70, 132. — ³³⁾ s. Pizzighelli, Anthrakotypie. — ³⁴⁾ Vogel, Lehrbuch der Photographie 3, S. 47, 388. — ³⁵⁾ s. Vogel, Lehrbuch der Photographie 3. Aufl. S. 36; Eder, Ueber die Reaction der Chromsäure auf Gelatine etc. Halle, bei Knapp 1878; Husnik, Das Gesamtgebiet des Lichtdrucks 3. Aufl. Wien, bei Hartleben; Husnik, Die Heliographie. Wien, bei Hartleben; J. Schnauss, Der Lichtdruck, 2. Aufl., 1886. Düsseldorf, Liesegang's Verl. — ³⁶⁾ s. Grüne, Ueber die Umwandlung der Silberbilder: Ber. 1868, Aprilheft; Photogr. Mittheil. V, S. 20, 46, 57. — ³⁷⁾ Photogr. Corresp. 1876, Novemberheft; Photogr. Mittheil. 13, S. 228. — ³⁸⁾ Photogr. Mittheil. 21, S. 33. — ³⁹⁾ Berl. Acad. Ber. 51, S. 1205.

Verletzungen geschützt und dann zur Herstellung von Positiven mit Hülfe des Lichtes nach Talbot's Manier (s. oben) verwendet.

Der Zusatz von Bromsilber neben Jodsilber erwies sich als vorthellhaft nicht etwa, weil Bromsilber für grüne Strahlen empfindlicher ist als Jodsilber, sondern weil schwache Lichteindrücke von bromhaltigem Jodsilber viel besser wiedergegeben werden, als von reinem Jodsilber⁵⁾.

Die nasse Jodbromsilbercollodiumplatte, wie sie in dem beschriebenen nassen Collodiumverfahren gebraucht wird, hält sich nur kurze Zeit. Man versuchte sie für Zwecke des Reisens dadurch haltbarer zu machen, dass man die anhängende Silberlösung abwusch und sie mit einem Präservativ überzog, z. B. Tannin, Gallussäure, Morphin; so erhielt man „Trockenplatten“, deren Empfindlichkeit jedoch der nasser Platten sehr erheblich nachstand. Der Grund ist, dass die Zersetzung des Jodsilbers im Licht durch Gegenwart von Silbernitrat ganz bedeutend mehr befördert wird als durch die Gegenwart sonstiger Jod absorbirender Körper wie Tannin, Morphin etc. (siehe Licht, chemische Wirkung S. 123).

In den sechziger Jahren machte Russel⁶⁾ die Entdeckung, dass der unsichtbare Lichteindruck auf negative Platten nicht nur durch Silberniederschlag, sondern auch durch Reduction mit alkalischer Pyrogallussäure sichtbar gemacht werden könne, indem diese die belichteten Stellen viel stärker angreift als wie die nicht belichteten. Man nennt diese Entwicklung die alkalische (jetzt die chemische, weil die belichteten Stellen hierbei chemisch zersetzt werden, während bei der älteren Art der Entwicklung, der sauren oder physikalischen, nur Silberpulver auf die belichteten Stellen niedergeschlagen wird). H. W. Vogel stellte fest, dass gegenüber dem chemischen Entwickler das Verhalten der Silbersalze ein erheblich anderes ist, als gegen den physikalischen. Letzterer wirkt auf Jodsilber nur schwach, weil Jodsilber durch alkalische Pyrogallussäure schwer reducibel ist; viel besser dagegen auf Bromsilber. Der saure (physikalische Entwickler) wirkt umgekehrt auf Jodsilber am stärksten⁷⁾.

Diese Thatfachen waren von Bedeutung für die Cultivirung eines neuen Negativprocesses, den zuerst Sayce und Bolton 1864 in der „Photogr. News“ veröffentlichten, und der darin bestand, dass man Silberhaloidsalze im flüssigen Collodium erzeugte, indem man dasselbe mit Silbernitrat, dann mit Jod und Bromalkalisalz versetzte; es bildete sich dann Jod und Bromsilber, die in dem colloidalen Collodium fein vertheilt blieben (Emulsion). Die aus den Wechselsetzungen hervorgehenden löslichen Nitrats konnte man durch Waschen mit Wasser entfernen und somit ohne Silberbad durch Auftragen der Emulsion auf Glasplatten lichtempfindliche Jodbromsilbercollodsichten darstellen. Dieser Process wurde von Lea und Wortley weiter cultivirt⁸⁾. Er führte, nachdem man das Jodsilber eliminierte und die alkalische Entwicklung ausschliesslich anwendete, zur Herstellung von Bromsilbercollodiumemulsionsplatten, die an vormal so empfindlich waren, als die bis dahin bekannten Jodsilbertrockenplatten. Ein Fortschritt darüber hinaus wurde mit Collodiumemulsionen nicht gemacht.

1871 zeigte Maddox, dass man an Stelle des Collodiums bei Herstellung solcher Emulsionen auch Gelatine benutzen könne. Diese Thatfache erregte aber erst Beachtung, als Bennet 1878 feststellte, dass solche Gelatineemulsionen durch längeres Erwärmen ganz bedeutend empfindlicher werden⁹⁾, ebenso durch Kochen (Wortley¹⁰⁾ und durch Ammoniak (Monckhoven¹¹⁾), und dass man im Stande sei, in dieser Weise trockne haltbare Bromsilbergelatineplatten herzustellen, die über zehnmal empfindlicher sind als die besten nassen Collodiumplatten. Dieser Umstand führte von 1878 an einen Umschwung in der Photographie herbei. Das Collodiumverfahren musste dem Gelatineverfahren weichen. Jetzt werden Gelatinetrockenplatten in besonderen Fabriken für den Handel hergestellt; sie erleichtern die Ausübung der Photographie so erheblich, dass dieselbe jetzt von Künstlern, Wissenschaftsmännern, Ingenieuren, Militärs etc. als Beobachtungshilfsmittel behufs Erlangung bildlicher Darstellungen in umfangreichster Weise angewendet wird.

Die hohe Empfindlichkeit der Gelatineplatten gegenüber den Collodiumtrockenplatten erklärt sich nicht aus der Verschiedenheit der Medien (Gelatine oder Pyroxilin), sondern aus der Thatache, dass Bromsilber und auch Chlorsilber in verschiedenen Modificationen auftreten. Stass wies dieses bereits 1874 nach¹²⁾. Er stellte vier verschiedene Bromsilbermodificationen auf, das flockige, pulverige und körnige, ausserdem das geschmolzene. Monckhoven nahm dagegen ein weisses und grünes Bromsilber an¹¹⁾. H. W. Vogel erkannte, dass das aus wässrigen Gelatinelösungen niedergeschlagene Bromsilber von dem aus alkoholischen Collodiumemulsionen niedergeschlagenen Bromsilber sich schon durch sein Verhalten gegen das Sonnenspectrum unterscheidet. Das erstere hat seine stärkste Empfindlichkeit im Hellblau, in der Mitte zwischen F und G, das andere im Indigo nahe Violett,

so dass man blau und violett empfindliches Bromsilber unterscheiden kann. Diese zeigen aber noch folgende charakteristische Unterschiede: 1) Das blauempfindliche Bromsilber steigert durch Erwärmen seine Empfindlichkeit sehr bedeutend (unter Umständen auf das Zwanzigfache), das violett empfindliche nur sehr wenig; 2) das blauempfindliche Bromsilber ist viel schwerer reducirt durch alkalische Pyrogallussäure als das violett empfindliche; 3) der alkalische Entwickler wirkt auf blauempfindliches Bromsilber an zwanzigmal stärker als der saure, auf violett empfindliches höchstens zweimal stärker; 4) chemische und optische Sensibilisatoren¹³⁾ steigern die Empfindlichkeit von violett empfindlichem Bromsilber relativ mehr als die von blauempfindlichem Bromsilber¹⁴⁾.

Die neuesten Fortschritte im Negativprocess bestehen in der Entdeckung der farbenempfindlichen Verfahren. Bisher waren photographische Platten nur für die sogenannten chemischen, d. h. die stark brechbaren violetten und blauen Strahlen merklich empfindlich, für die grünen, gelben und rothen wenig oder nicht. Gelbe Körper wurden deshalb in der Photographie oftmals schwarz, blaue und violette dagegen weiss. Diese Fehler störten bei Aufnahmen farbiger Stoffe, Gemälde und Portraits, oft in erheblichem Grade und nöthigte dann zur umfassenden Correctur (Negativ-Retouche). Da entdeckte H. W. Vogel 1873 die That-sache, dass Bromsilber und Chlorsilber durch Beimischung von gewissen Farbstoffen, welche grünes, gelbes und rothes Licht absorbiren, für diese Strahlen empfindlich werden (s. Licht, chemische Wirkung S. 115). Darauf fussend, versuchten Cros und Ducos du Havron, Jues die Aufnahme farbiger Stoffe. 1884 veröffentlichte H. W. Vogel sein farbenempfindliches Collodiumverfahren¹⁵⁾. Clayton und Attout Tailfer (Paris) führten mit Eosin gefärbte Gelatineplatten (isochromatische Platten), H. W. Vogel mit Chinolinroth und Cyanin gefärbte Platten (Azalinplatten) in den Handel ein. Neuerdings ist es Vogel und Obernetter gelungen, die Empfindlichkeit dieser farbertonrichtigen Platten durch Einführung von Eosinsilberverbindungen in erheblicher Weise zu steigern¹⁶⁾.

Diesen Fortschritten im negativen Process stehen nicht minder namhafte im Positivprocess gegenüber. Dahin gehört das auf die Lichtempfindlichkeit von Gelatinechromat basirende Pigmentverfahren (Kohleindruck¹⁷⁾, der zum Copiren von Zeichnungen verwendete Anilindruck, das Staubverfahren, der Platindruck, die Combinationen von Photographie- und Pressendruck, die unter dem Namen Lichtdruck, Photolithographie, Heliographie, Photogravure, Lichtkupferdruck etc. bekannt sind. Näheres s. unten.

Ueber die Technik der wichtigsten photographischen Processe sei Folgendes bemerkt:

A. Negativverfahren.

1) Der Gelatineemulsionsprocess. Man löst 12 g Bromammonium und 2 g Gelatine in 100 ccm Wasser, säuert ganz schwach mit Essigsäure an und erwärmt im Wasserbade bis 75°, lässt 20 g Silbernitrat in 100 g Wasser gelöst und schwach angesäuert hinzutropfeln, siedet dann 2 bis 4 Stunden und versetzt mit 10 g Gelatine, die vorher in Wasser aufgequollen ist, lässt erstarren, quetscht die Emulsionsgallerte durch Canvas, wäscht die erhaltene Nudel durch fliessendes Wasser oder decantirt, bis das Wasser sich mit Silberlösung nicht mehr trübt, dann trocknet man die Nudel, schmilzt sie, filtrirt durch Baumwolle, vertheilt sie auf horizontal gelegte Glasplatten, lässt diese erstarren und dann im Trockenschranke mit künstlichem Luftzuge trocknen¹⁸⁾. Emulsionsmethoden mit Ammon oder kohlen-saurem Ammon hat Eder veröffentlicht¹⁷⁾. Wir verweisen darauf.

Neuerdings setzt man neben Bromammonium etwa $\frac{1}{50}$ desselben Jodkalium zu, dadurch wird eine kleine Quantität Jodsilber gebildet, das die Platten weicher (Gegensatz an zu hoher Intensität) und empfindlicher macht¹⁹⁾ und Klarheit der Schatten bewirkt.

Gegenwart von Ammon veranlasst die gewünschte Empfindlichkeit auch ohne Kochen (s. oben). Von den darauf basirenden kalten Emulsionsmethoden ist Henderson's eine der besten.

Man löst bei 50° 2 bis 3 g Gelatine in 75 ccm Wasser, fügt 3 g kohlen-saures Ammon zu, ferner 22 g Bromammonium und 3 ccm Jodkaliumlösung 1 : 10, zum Schluss 200 ccm Alkohol von 92° und 9 ccm Ammoniak (spec. Gew. 0,91), hierzu giebt man 30 g Silbernitrat, gelöst in 150 ccm Wasser unter Schütteln, lässt dann 10 bis 12 Stunden im verschlossenen Kolben stehen, setzt dann 40 g Gelatine, die vorher in Wasser aufgequollen ist, hinzu und lässt erstarren. Die erstarrte Masse wird durch Canvas gequetscht und gewaschen (s. oben), dann weiter in der oben beschriebenen Weise verarbeitet.

Gelatineemulsion hat den Uebelstand, sich nicht zu halten, sie verdirbt im

flüssigen Zustande schnell. Thymol und Carbolsäure vermehren die Haltbarkeit, jedoch auf Kosten der Empfindlichkeit. H. W. Vogel versuchte eine haltbare Emulsion herzustellen, indem er Collodium und Gelatine gemeinschaftlich in Essigsäure und Alkohol löste. Zu dem Zwecke wird fertige Gelatineemulsion getrocknet, dann in Eisessig gelöst und mit Collodium, welches statt Aether Methylalkohol enthält, gemischt. Die so erhaltene Emulsion erstarrt in der Kälte, wird durch Wärme flüssig, lässt sich dann wie Collodium giessen und trocknet auf Glasplatten binnen wenigen Minuten. Diese Platten hatten den Vortheil, selbst in heissem Wasser unlöslich zu sein, so dass die Behandlung der Platten in heissen Klimaten keine Schwierigkeiten darbietet, während gewöhnliche Gelatineemulsionsplatten das Behandeln mit warmen Flüssigkeiten nicht vertragen. Leider ist die Haltbarkeit der Collodiumgelatineemulsion dadurch beeinträchtigt, dass sich in der sauren Flüssigkeit bald Essigäther bildet, der dann die Emulsion niederschlägt¹⁹⁾.

Die Emulsionsplatten werden behufs photographischer Aufnahmen in der *Camera obscura* belichtet. Der Lichteindruck ist unsichtbar, wird aber sofort sichtbar gemacht und zu einem intensiven Bilde „entwickelt“, wenn man die Platte in eine Mischung von 1 Vol. gesättigter Eisensulfatlösung und 3 Vol. gesättigter neutraler oxalsaurer Kalilösung legt. Es bildet sich in dieser Flüssigkeit Ferrooxalat, welches sich in einem Ueberschuss des Kaliumoxalats zu einem löslichen Doppelsalze vereinigt, welches sehr energisch Chlorsilber und Bromsilber reducirt. Dieses Reductionsmittel wirkt zunächst auf die Stellen, wo das Licht bereits eine Reduction eingeleitet hat. Diese werden zu schwarzgrauem Silberpulver reducirt und dadurch das Bild kräftig sichtbar gemacht. Aehnlich, aber weniger energisch wie Ferrooxalat wirken Ferrocitrat, Ferrotartrat. Die starke Entwicklungskraft dieser Lösungen wurde von Lea entdeckt²⁰⁾. Eder erfand die jetzt übliche einfache Präparation dieser Oxalatentwickler. Neben denselben ist für gleichen Zweck der alkalische Pyrogallusentwickler in Gebrauch. Da eine wässrige Pyrogalluslösung sich bald zersetzt, so verwendet man Mischungen derselben mit neutralem schwefligsauren Salz. Da ferner der reine Entwickler leicht auch die nicht belichteten Stellen angreift, so setzt man Bromkalium zu, dessen Gegenwart die Reduction erschwert. Eder giebt folgende Formel²¹⁾: A) 10 g Pyrogallol, 25 g Na_2SO_3 , 100 g H_2O ; B) 5 g NH_4Br , 50 g NH_3 (d 0,91), 150 g H_2O . Unmittelbar in Gebrauch mischt man 100 ccm H_2O mit 4 ccm Lösung A und 4 ccm Lösung B. Verdünnung verlangsamt die Entwicklung und mildert den Contrast des Bildes, Zusatz von Bromammonium 1:10 vermehrt sie. Das fertig entwickelte Bild wird gewaschen, dann in unterschweflige Natronlösung 1:6 gelegt, bis alles Bromsilber gelöst ist, dann lange gewaschen um alles Hyposulfit, welches sonst mit der Zeit Zersetzungen unter Bildung von Schwefelsilber veranlasst, zu entfernen.

Um die Gelatinehaut widerstandsfähiger zu machen, legt man das Bild oftmals noch in Alaun, wäscht abermals, trocknet und schützt die Schicht durch Uebergiessen mit Negativlack.

Complicirter ist das ältere Collodiumverfahren, dessen Platten nur frisch präparirt brauchbar sind, so dass deren Fertigung der Aufnahme unmittelbar vorangehen muss.

Als Grundlage dient ein jodirtes (und bromirtes) Collodium. 7 g Jodcadmium, 3,2 g Jodammon, 1,2 g Bromammon werden in 175 ccm Alkohol gelöst, filtrirt und mit 525 ccm Collodium (2 g Collodiumwolle, 50 ccm Alkohol, 50 ccm Aether) versetzt. Diese Flüssigkeit trägt man auf gereinigte Glastafeln unter Einhaltung gewisser Manipulationen²²⁾, lässt sie halbtrocken werden und taucht sie dann in Silberlösung (10 g AgNO_3 , 100 g H_2O), der man 2,5 ccm Jodkaliumlösung (1:100) zugesetzt hat, um das Auflösungsvermögen für Jodsilber, welches zum „Anfressen der Platte“ führt, zu vermindern. In der Silberlösung (Silberbad) erfolgt die Bildung von Jod- und Bromsilber in der Schicht unter Wechselzersetzung. Die Platte wird aus dem Bade genommen, sobald sie völlig homogen erscheint (bei gelbem Lampenlicht), dann nass von anhängender Silberlösung in die „Cassette“ zum photographischen Apparat transportirt und hier die Aufnahme bewerkstelligt. Die Exposition mit diesen nassen Platten dauert etwa fünfmal so lange als mit den oben beschriebenen Gelatineplatten. Das unsichtbare Bild wird in der Dunkelkammer durch Uebergiessen der Platte mit Eisenvitriollösung (5 FeSO_4 , 3 bis 5 g Eisessig, 100 g Wasser) „entwickelt“. Hierbei wirkt der Eisenvitriol nicht auf das Jodsilber, sondern auf die anhängende Silberlösung, schlägt daraus pulveriges Silber nieder, welches sich an den belichteten Stellen in Folge Molekularanziehung anlegt und so das Bild zum Vorschein bringt; dasselbe wird noch dunkler gemacht (um für den Copirprocess geeignet zu sein), und zwar indem man die Platte mit einer Mischung von verdünnter Silberlösung (2 g AgNO_3 , 2 g Citronsäure, 100 g H_2O) und Pyrogallol (1:240)

übergiesst und dadurch einen neuen Silberniederschlag erzeugt, der sich zu den bereits durch die Entwicklung erzeugten addirt und dadurch das Bild verstärkt. Schliesslich wird dasselbe mit Natriumhyposulfitlösung behandelt, zur Entfernung des Jod- und Bromsilbers gewaschen (fixirt) und lackirt.

Der Collodiumprocess wird jetzt hauptsächlich noch zu Reproduktionen (Aufnahme von Zeichnungen, Karten u. dergl.) angewendet. Die mit den beschriebenen Processen erhaltenen Platten sind empfindlich im Wesentlichen für Blau (Indigo) und Violett, wenig für Grün, noch viel weniger für Gelb und Roth. Gemische von Brom und Jodsilber zeigen eine grössere Empfindlichkeit für Spectralgrün, als reines Jodsilber, dessen Empfindlichkeit im Spectrumbau plötzlich bei Wellenlänge 436 abbricht (s. Licht, chem. Wirkungen Bd. IV, S. 123). Für die matten Farben gefärbter Objecte spielt diese Grüneempfindlichkeit jedoch nur eine unbedeutende Rolle. Wichtiger ist die grössere Empfindlichkeit der Mischung $\text{AgJ} + \text{AgBr}$ für schwaches Licht.

Durch Beimischung von gewissen Farbstoffen können nun photographische Platten für gelbes, rothes und grünes Licht empfindlich gemacht werden, dadurch lassen sich „farbenblinde“ Platten in „farbenempfindliche“ verwandeln.

Ueber farbenempfindliche Collodiumverfahren s. Vogel, Photographie farbiger Gegenstände 1885, Berlin bei Oppenheim. Farbenempfindliche Gelatinplatten werden jetzt erzeugt durch Färbung der Schicht mit Eosin (Clayton u. Attout), Erythrosin (Dr. Eder²³) für Erregung von Gelb- und Grüneempfindlichkeit; Cyanin²⁴) für Rothempfindlichkeit. Im Handel befinden sich mit Eosin und mit Vogel's Azalin (Chinolinroth + Chinolinblau) gefärbte Platten; letztere sind empfindlich für Grün, Gelb und Roth²⁵).

Die Bereitung der gefärbten Platten geschieht entweder durch Baden fertiger Emulsionsplatten in sehr verdünnter Farbelösung unter Zusatz von Ammon (zur Vermehrung der Empfindlichkeit), oder durch Mischen von Farbstoff zur Emulsion. Letzteres Verfahren giebt haltbarere und reinere, ersteres Verfahren empfindlichere Platten.

H. W. Vogel empfiehlt neuerdings Baden von Gelatineplatten eine Minute lang in einer Mischung von 4 ccm Azalintinctur (1 Thl. Chinolinroth, $\frac{1}{10}$ Chinolinblau, 500 Alkohol), 2 ccm Ammoniak und 100 ccm Wasser und Trocknen. Die Entwicklung dieser Platten geschieht wie oben beschrieben.

Bei der Aufnahme mit farbenempfindlichen Platten ist die Einschaltung eines gelben, völlig planen Glases zur Abdämpfung der blauen Strahlen eine Nothwendigkeit. Die Exposition dauert etwa dreimal so lange als bei gewöhnlichen Platten. Durch Einführung der Eosinsilberverbindungen als optische Sensibilisatoren (s. oben) ist es Obernetter und H. W. Vogel gelungen, farbenempfindliche Platten herzustellen, die auch ohne gelbes Strahlenfilter farbertonrichtige Bilder liefern und an Empfindlichkeit die gewöhnlichen Platten noch übertreffen³⁹). Zur Herstellung solcher Platten werden Gelatinbromsilberplatten in einer Lösung von 50 ccm Erythrosin 1 : 1000, 50 ccm Silbernitrat 1 : 1000, 2 ccm Ammon und 200 ccm Wasser gebadet und getrocknet.

B. Die Positivprocesse.

Die gedachten negativen Processe liefern als Aufnahme direct nach der Natur ein negatives Bild, welches (in der Transparenz) die hellen Gegenstände dunkel, die dunklen hell wiedergiebt.

Bei sehr kurzer Exposition erhält man Platten, welche, wenn man sie auf dunklem Fond betrachtet, positiv erscheinen, indem alsdann das durchscheinende Schwarz des Fonds den Schatten, das in den hellen Theilen niedergeschlagene graue Silber die Lichte bildet. Solche Bilder werden als Panotypen, Ferrotypen noch mehrfach verfertigt.

Gewöhnlich pflegt man nach Negativen positive Bilder mit Hilfe von Talbot's Verfahren (s. oben) zu fertigen. Neben demselben sind aber sehr zahlreiche andere Positivprocesse bekannt, die sich auf Anwendung der verschiedenartigsten lichtempfindlichen Körper: Eisen, Kupfer, Uran, Silber und Platinosalze, Chromate, gründen. Der leichteste dieser Positivprocesse und zugleich der verbreitetste ist der Talbot'sche Silberpapierprocess. Amateure pflegen behufs Ausübung desselben das im Handel befindliche haltbare gesilberte Papier anzuwenden, welches hergestellt wird, indem man Albuminpapier (Papier überzogen mit chlorenatriumhaltiger Eiweisslösung) auf citronsäure Silberlösung (1 AgNO_3 , 1 Citronsäure, 10 H_2O) schwimmen lässt und trocknet. Photographen benutzen fertig gekauft Albuminpapier, welches sie selbst durch Schwimmen auf Silberlösung (1 : 10) sensibilisiren und getrocknet unter dem Negativ dem Lichte exponiren. Die so

erhaltenen Copien werden gewaschen behufs Entfernung und Gewinnung des noch unzersetzten Silbernitrats, dann in eine verdünnte neutralisirte Goldauflösung 6 Chlorgold : 10000 Wasser gelegt. Hier schlägt sich an Stelle des metallischen Silbers, aus dem das Bild besteht, etwas Gold nieder ($3\text{Ag} + \text{AuCl}_3 = 3\text{AgCl} + \text{Au}$), und färbt das Bild mehr blau. Das so „getonte“ Bild wird behufs Entfernung des Chlorsilbers in Natriumhyposulfatlösung gelegt, worin das Chlorsilber unter Bildung des Doppelsalzes $\text{Ag}_2\text{Na}_4(\text{S}_2\text{O}_3)_3$ sich löst. Dieses ist durch sorgfältiges Waschen zu entfernen, weil es sonst sich unter Ausscheidung von Schwefel und Bildung von Schwefelsilber unter Gelbwerden zersetzt. Dieses Gelbwerden kann auch durch andere Ursachen bewirkt werden, z. B. Fäulnisse, Aufhängen der Bilder an feuchten Wänden, Einwirkung schwefelwasserstoffhaltiger Gase.

Der Pigmentdruckprocess beruht auf der Eigenschaft des Leims, bei Gegenwart von Kaliumdichromat im Licht unauf löslich zu werden, indem sich durch Reduction im Licht Chromsuperoxyd ($\text{Cr}_2\text{O}_3\text{CrO}_5$) bildet, welches gerbend auf die Gelatine wirkt (Poitevin, s. Licht, chem. Wirkungen). Mischt man der Gelatine Farbstoffe bei, so werden diese von den im Licht gererbten Stellen mechanisch festgehalten und bilden dann ein Bild in der Farbe des zugesetzten Pigments (daher der Name Pigmentdruck). In dieser Weise lassen sich Bilder in jeder Farbennuance herstellen (Facsimili nach Handzeichnungen). Behufs Ausführung dieses Processes wird Papier mit gefärbter Gelatine überzogen (Pigmentpapier, jetzt Handelsproduct). Dieses in Lösungen von 5 Thln. Kaliumdichromat in 100 Thln. Wasser empfindlich gemacht, getrocknet und unter einem Negativ exponirt. Eine sichtbare Veränderung findet hierbei nicht statt, deshalb ist zur Controle der Belichtungsdauer ein Photometer nöthig²⁶). Das unsichtbare, in heissem Wasser unlösliche, oberflächlich liegende Bild wird „entwickelt“, indem man es auf einen mit coagulirter Gelatine überzogenen Bogen presst, an welchem es festhaftet (Uebertragungsprocess) und dann in heisses Wasser taucht, dieses dringt rückseitig in das Bild, löst den unlöslich gebliebenen Gelatinetheil auf, so dass nun die vom Licht getroffenen, d. h. die Bildstellen zurückbleiben. Man kann auch derartige Bilder auf Glas, Holz, Elfenbein und Metall übertragen. Der Process giebt Bilder, welche bei Anwendung echter Farbe zwar nicht verbleichen und verschmessen, aber mechanisch sehr leicht verletzbar sind; ihre Herstellung ist nicht so einfach wie die der „Silberbilder“. Aus diesem Grunde haben sie in der Praxis wenig Anwendung gefunden²⁷).

Der Platinruck, erfunden von Willis²⁸), beruht auf der Reduction des Ferrioxalats und seiner Doppelsalze im Licht zu Ferrooxalat [$\text{F}_2(\text{O}_2\text{O}_4)_6\text{K}_6$] = $2\text{FeC}_2\text{O}_4 + 3\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 2\text{CO}_2$ und auf der Fähigkeit dieses Ferrooxalats, in Lösung Platinchlorür (PtCl_4) zu Platinschwarz zu reduciren [$6(\text{C}_2\text{O}_4\text{Fe}) + 3\text{K}_2\text{PtCl}_4$] = $2\text{C}_6\text{O}_{12}\text{Fe}_2 + \text{Fe}_2\text{Cl}_6 + 6\text{KCl} + 3\text{Pt}$]. Man präparirt photographisches Gelatinepapier mit einer Lösung von Platinchlorürkalium (K_2PtCl_4) und oxalsaurem Eisenoxyd, trocknet es und bewahrt die Bogen in Chlorcalciumbüchsen auf. Derartig präparirte Platinbogen sind bereits Handelsartikel. Man copirt dieselben unter einem Negativ, bis ein blasses Bild sichtbar geworden ist, zieht sie dann über eine heisse (75°) Lösung von 1 Thl. neutralem oxalsauren Kali in 3 Thln. Wasser, wodurch das blasser Bild höchst intensiv schwarz wird, legt sie dann in eine Lösung von 1 Thl. Salzsäure in 80 Thln. Wasser und wechselt diese Säure so oft, bis dieselbe nicht mehr gelb erscheint. Der Process ist dreimal so empfindlich als der Silbercopirprocess. Die Bilder sind chemisch sehr widerstandsfähig; ihre Farbe ist ein tiefes Schwarz, ähnlich dem der Schwarzkunstblätter.

Der Eisenblaudruck (Cyanotypie, Ferrotypie), ursprünglich von J. Herschel erfunden²⁹), beruht auf der Bildung von Turnbullsblau durch Belichtung einer Mischung von rothem Blutlaugensalz und Ferridsalz. Pizzighelli³⁰) empfiehlt 8 Thle. rothes Blutlaugensalz, 10 Thle. citronsäures Eisenoxydammon, gelöst in 100 Thln. Wasser. Die Lösung wird mit dem Pinsel auf Papier gestrichen und dieses getrocknet. Das Papier ist haltbar und im Handel zu haben. Es liefert unter einem Negativ ein positives Bild in blauer Farbe, wird aber viel häufiger benutzt, um Zeichnungen direct mit Hilfe des Lichtes zu „pausen“, indem man das lichtempfindliche Papier unter der Zeichnung dem Lichte exponirt. Nach der Belichtung werden die Bilder durch Waschen mit Wasser fixirt. Ein anderer Cyanotypprocess, der von positiven Bildern wieder Positive liefert, aber nicht so sichere Resultate giebt, ist in Pizzighelli's Brochüre beschrieben.

Der Tintenprocess bezweckt die Herstellung schwarzer positiver Bilder in Eisengallol, indem mit Eisenchlorid getränktes Papier unter einer Zeichnung belichtet wird. Es werden dann die durch die schwarzen Striche bedeckten Stellen nicht durch das Licht reducirt und bilden durch nachherige Behandlung mit Gallussäure Tinte³¹).

Willis' Anilindruckprocess dient ebenfalls ausschliesslich zum Pausen von Zeichnungen; er wurde bereits 1865 erfunden³²⁾. Man lässt photographisches Rohpapier auf einer Lösung von 1 Thl. Kaliumdichromat, 10 Thln. flüssiger Phosphorsäure (spec. Gew. 1,124) und 10 Thln. Wasser eine Minute schwimmen, trocknet und belichtet unter einer Zeichnung, bis ein schwach gelbes Bild erscheint. Dieses besteht aus unveränderter Chromsäure neben Chromoxydhydrat. Die Copie wird alsdann in einem Kasten mit einer Lösung von 1 Thl. Anilin und 16 Thln. Benzin geräuchert. Dadurch bildet sich durch Wirkung des Anilins auf der Chromsäure ein dunkel schwarzgrüner Farbstoff. Derselbe ist echt. Die Bilder werden durch Waschen in Wasser fixirt.

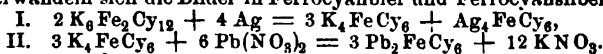
Das Staubverfahren beruht auf der Thatsache, dass ein Gemenge von Gelatine oder *Gummi arabicum* mit saurem chromsauren Kali im Lichte die Klebrigkeit verliert. Uebergiesst man mit solcher Mischung Platten oder Papier und belichtet sie unter einem positiven Bilde, so bewahren die an den Strichen der Zeichnung bedeckten Stellen ihre Klebrigkeit, die übrigen verlieren sie durch Wirkung des Lichtes. Stäubt man alsdann die Schicht mit irgend einem gut haftenden Farbpulver ein, so adhärirt dieses nun an den klebrig gebliebenen Stellen und liefert ein positives Bild. Graphit erzeugt in dieser Weise Bilder in Bleistiften. Schmelzfarben liefern Bilder, die sich einbrennen lassen. In dieser Weise werden eingebrannte Bilder auf Glas und Porzellan erzeugt. Auch auf krummen Flächen lassen sich solche herstellen, indem man die auf ebenen Gläsern erzeugten Bilder mit Collodium übergiesst, trocknen lässt und die so erzeugte Haut mit dem Bilde abhebt und auf die krumme Fläche legt. Pizzig-helli empfiehlt den Process zu Lichtpausen³³⁾.

Benutzt man ein Negativ zum Copiren, so bildet die Copie wieder ein Negativ. In dieser Art kann man in einfacher Weise Negative reproduciren (Obernetter³⁴⁾).

Die photographischen Pressendruckverfahren (Lichtdruck, Lithographie, Heliographie, Glasdruck, Photogravüre) beruhen auf der Thatsache, dass Gelatine im Gemenge mit saurem chromsauren Kali, im Lichte ihre Quellfähigkeit und ihre Löslichkeit in warmem Wasser einbüsst, dafür aber starke Adhäsion für fette Schwärze erlangt. Belichtet man demnach eine Schicht von „Gelatinechromat“ unter einem negativen Bilde und walzt dieses in lithographischer Manier mit Schwärze ein, so haftet diese an den vom Lichte getroffenen Stellen und bildet ein Positivbild in fetter Schwärze, welches mittelst Presse auf Papier abgedruckt werden kann (Lichtdruck). Bildet lithographischer Stein oder Zink die Unterlage der Gelatinechromatschicht, so erhält man das, was man Photographie und Photozinkographie nennt.

Photographische Aetzverfahren (Lichtochdruck, Phototypie, Heliographie). Erzeugt man eine Gelatinechromatschicht auf Zink, belichtet unter einem negativen Bilde eine Strichzeichnung und übergiesst die Platte mit verdünnter Salpetersäure, so dringt diese nur durch die nicht belichteten, löslich gebliebenen Stellen und ätzt hier die Platte ein, die Striche der Zeichnung bleiben dann erhaben stehen und bilden dann eine Buchdruckplatte (Lichtochdruck). Belichtet man eine auf Kupfer präparirte Gelatinechromatschicht unter einem positiven Bilde und ätzt in gleicher Weise, so erhält man die Striche der Zeichnung vertieft, analog einer radirten Kupferplatte (Heliographie). Die Details dieser verschiedenen photographischen Pressendruckverfahren gehören nicht mehr dem Gebiete der Chemie, sondern der Druck- und Aetztechnik an³⁵⁾.

Photographische Substitutionsverfahren. Das aus metallischem Silber bestehende Collodiumnegativ lässt sich leicht chemisch umwandeln. Legt man dasselbe in chlorabgebende Lösungen, so verwandelt es sich in Chlorsilber, und das Bild wird weiss. Weniger stark chlorirende Lösungen färben das Bild zuerst dunkler unter Bildung von Silberchlorür (Ag_2Cl), später weiss unter Bildung von Silberchlorid. Ein solches Bild auf eine Kupferplatte gelegt, ätzt diese an unter Bildung von Kupferchlorid. Darauf beruht Obernetter's neues Lichtkupferdruckverfahren. Behandlung mit Uebermangansäure oxydirt das Silber und färbt das Bild unter Niederschlag von Manganhyperoxyd braun. Goldchlorid und Platinchlorid führen das Collodiumnegativ langsam in Gold- und Platinbilder unter Bildung von Chlorsilber. Diese Bilder sind auf Porzellan und Glas einbrennbar³⁶⁾. Durch Wirkung von einer Lösung von rothem Blutlaugensalz und Bleinitrat verwandeln sich die Bilder in Ferrocyanblei und Ferrocyan Silber (Eder³⁷⁾).



Das Ferrocyanbleibild lässt sich durch Behandlung mit Kaliumdichromat in Chromgelb, durch Schwefelwasserstoff oder Schwefelammonium in Schwefelblei überführen (Eder's Bleiverstärkung).

H. W. V.

Photolith syn. Pektolith.

Photolithographie, Photogravüre s. unter Photographie.

Photometer. Die Körper werden uns sichtbar entweder durch eigenes Licht, oder vermöge fremden Lichts durch Beleuchtung. Jeder leuchtende Punkt eines selbst leuchtenden Körpers sendet nach allen Seiten hin Lichtstrahlen aus, und die Beleuchtung nimmt mit dem Quadrat der Entfernung ab. Denn denkt man sich den leuchtenden Punkt als Mittelpunkt einer Hohlkugel von beliebiger Grösse, so kommt auf die gesammte Oberfläche einer solchen stets gleich viel Licht, und da die Oberfläche von Kugeln sich wie die Quadrate der Halbmesser verhalten, so wird jede Flächeneinheit einer grösseren Kugel eine im Verhältniss des Quadrats des Halbmessers kleinere Lichtmenge erhalten.

Denkt man sich an der Oberfläche eines Selbstleuchters eine kleine Fläche, von der senkrecht zur Fläche Strahlen parallel ausgehen und eine zweite Fläche in der Entfernung treffen, so ist die Lichtmenge, welche die zweite Fläche erhält, proportional den beiden Flächen, umgekehrt proportional dem Quadrat ihrer Entfernung. Lichtstärke des Selbstleuchters nennt man die Lichtmenge, welche von Flächeneinheit zu Flächeneinheit auf die Entfernung Eins strahlt. Strahl das Licht von einer kleinen Fläche eines leuchtenden Körpers schief gegen diese Fläche aus, so erhält die beleuchtete Fläche weniger Licht im Verhältniss des Sinus der Neigung der Strahlen gegen die Normale der leuchtenden Fläche. Daher kommt es, dass eine gleichmässig leuchtende Kugel eine entfernte Fläche nicht stärker beleuchtet, als eine gleich stark leuchtende ebene Scheibe von der Grösse eines grössten Kreises der Kugel.

Fallen die vom Selbstleuchter ausgehenden Strahlen schief auf die beleuchtete Fläche, so ist die Stärke der Beleuchtung abermals proportional dem Sinus der Neigung der Strahlen zur Normale der Fläche. Daher rührt es, dass eine Papierfläche, im dunkeln Zimmer durch eine entfernte Kerze beleuchtet, am hellsten erscheint, wenn sie senkrecht auf der Richtung zur Kerze steht, und an Helligkeit verliert, je schiefwer man sie zu dieser Richtung stellt. Denkt man sich die Erdoberfläche senkrecht von oben her beleuchtet, so erscheinen die Ebenen am hellsten, Abhänge desto dunkler, je steiler sie sind: darauf beruht die Schraffirung der topographischen Karten.

Auf diesen Grundsätzen beruht die Photometrie, die messende Vergleichung der Lichtmenge zweier Lichtquellen. Man sucht durch Entfernung oder Schiefstellung zwei an einander stossende Flächen, jede durch eine der Lichtquellen so zu beleuchten, dass sie dem Auge gleich hell erscheinen, und zieht nach den obigen Grundsätzen die daraus folgenden Schlüsse. Das Auge besitzt nicht die Fähigkeit directer Vergleichung verschiedener Lichtstärken dem Maasse nach, sondern nur die Fähigkeit, die eine als grösser oder kleiner zu erkennen.

Das photometrische Verfahren von Lambert und Rumford beruht darauf, dass die zwei zu vergleichenden Flammen so gestellt werden, dass sie von einem undurchsichtigen Stab auf einen weissen Schirm, der nahe senkrecht zur Strahlenrichtung steht, zwei neben einander liegende Schatten werfen, die gleich dunkel erscheinen. Jeder Schatten ist nur von einer Flamme erleuchtet. Die Beleuchtungsstärke beider Flammen für den Schirm ist gleich, also müssen ihre Lichtstärken sich wie die Quadrate ihrer Entfernungen vom Schirm verhalten.

Bitshie stellt die zwei Flammen in die Verlängerung einer innen geschwärzten Röhre auf verschiedene Seiten. In der Röhre sind zwei unter 45° gegen die Röhrenaxe geneigte, dachförmig an einander stossende Papierflächen, die von oben durch ein ebenfalls innen geschwärztes Rohr betrachtet werden. Erscheinen die Flächen gleich beleuchtet, so verhalten sich die Lichtstärken wie die Quadrate der Entfernungen der Flammen von den von ihnen beleuchteten Papierflächen. Am bequemsten lässt man die Flammen an Ort und Stelle und verschiebt das Photometer.

Das heutzutage ausschliesslich benutzte Photometer rührt von Bunsen*) her. Er benutzt einen weissen Papierschirm, von dem einzelne Theile durch in Benzin gelöstes Wallrath durchscheinend gemacht werden. Bei zurückgeworfenem Licht erscheint der Fleck dunkel, das Papier hell; bei durchgehendem Licht umgekehrt. Stellt man die zwei Flammen in passende Entfernung, den Schirm nahe senkrecht zur Verbindungslinie derselben, so kann der Fleck und das Papier gleich hell erscheinen, weil die geringere Rückstrahlung am Fleck ersetzt wird durch die erhöhte Durchstrahlung der anderen Flamme. Der Fleck verschwindet. Man findet aber leicht, dass bei der Stellung des Photometers, wo auf dem Papier z. B.

*) Pogg. Ann. 60, S. 403.

rechts der Fleck verschwindet, dies links nicht der Fall ist, und das rührt daher, dass auch Licht absorbiert wird.

Bezeichnet man mit a , b und c den Bruchtheil des ankommenden Lichtes, der vom Papier zurückgeworfen, durchgelassen und absorbiert wird, mit a' , b' und c' dasselbe für den Fettfleck, so ist zunächst:

$$a + b + c = 1 \text{ und } a' + b' + c' = 1,$$

weil die einzelnen Bruchtheile das Gesamtllicht geben. Wenn ferner i_1 das von links, i_2 das von rechts kommende Licht bezeichnet, so muss beim Verschwinden des Flecks links das vom Papier zurückgeworfene von links ($a i_1$) nebst dem durchgehenden von rechts ($b i_2$) gleich dem vom Fleck zurückgeworfenen von links ($a' i_1$) nebst dem durchgehenden von rechts ($b' i_2$) sein, oder:

$$a i_1 + b i_2 = a' i_1 + b' i_2.$$

Sollte dann $i_1 = i_2$ sein, so müsste $a + b = a' + b'$, und daher nach den obigen Gleichungen $c = c'$ sein, d. h. die Absorptionsfähigkeit von Papier und Fleck müsste gleich sein, was natürlich unannehmbar ist.

Man muss also zweimal einstellen, auf Linksverschwinden und Rechtsverschwinden und daraus die Lichtstärken ableiten. Beim Linksverschwinden wurden die ankommenden Lichtmengen mit i_1 und i_2 bezeichnet, beim Rechtsverschwinden sollen sie I_1 und I_2 sein, dann ist:

$$a I_2 + b I_1 = a' I_2 + b' I_1.$$

Aus den zwei Gleichungen folgt:

$$i_1 I_1 = i_2 I_2.$$

Wenn man nun die Lichtstärke links mit q_1 und die rechts mit q_2 bezeichnet, die Entfernungen des Schirms von den Lichtquellen beim Linksverschwinden mit r_1 und r_2 und beim Rechtsverschwinden mit R_1 und R_2 , so folgt:

$$i_1 = \frac{q_1}{r_1^2}, \quad i_2 = \frac{q_2}{r_2^2}, \quad I_1 = \frac{q_1}{R_1^2}, \quad I_2 = \frac{q_2}{R_2^2},$$

und diese Werthe in die vorige Gleichung eingesetzt:

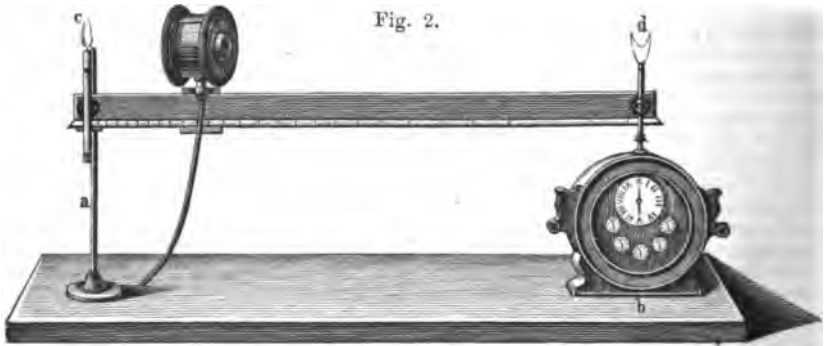
$$\frac{q_1}{r_1^2} \cdot \frac{q_1}{R_1^2} = \frac{q_2}{r_2^2} \cdot \frac{q_2}{R_2^2},$$

oder endlich:

$$\frac{q_1}{q_2} = \frac{r_1 R_1}{r_2 R_2}.$$

An die Stelle der Quadrate der Entfernungen treten also die Producte der Entfernungen von der Lichtquelle links und von der rechts.

Bunsen zieht es vor, die zu vergleichenden Lichtquellen mit einer dritten constanten zu vergleichen (Fig. 2). Am Ende einer getheilten Stange befinden sich



die zwei Lichtquellen, auf der Stange verschiebbar ein kleiner Kasten, nach einer Seite geschlossen, auf der anderen offen mit dem Papierschirm nebst Fleck verklebt. Im Innern des Kastens brennt eine schwache, immer gleich regulirte Flamme. Man stellt das Papier gegen die eine Flamme, bis der Fleck verschwindet und misst die Entfernung von Schirm und Flamme, dann ebenso für die andere Flamme, nachdem man den kleinen Kasten um 180° gedreht hat. Die Quadrate der Entfernungen geben das Maass für die Lichtstärken.

Um Lichtmessungen zu vergleichen, ist eine allgemein angenommene Lichteinheit nöthig. Eine solche giebt es nicht.

In Deutschland gilt als Einheit eine Paraffinkerze von 20 mm Durchmesser bei einer Flammenhöhe von 50 mm.

In England eine Spermacetikerze, welche bei einer Flammenhöhe von 45 mm in der Stunde 7,77 g verbraucht.

In Frankreich ein Carcel-Brenner von 30 mm Dochtdurchmesser, der bei einer Flammenhöhe von 40 mm in der Stunde 42 g gereinigtes Rüböl verbrennt.

Darnach wäre beiläufig ein Carcel = 7,4 englische = 7,6 deutsche Einheiten.

Selbstverständlich sind diese Einheiten von schwankender Natur. Der elektrische Congress in Paris hat keine derselben empfohlen und als Einheit ein ganz unpraktisches Maass gewählt: die Menge Licht, welche eine Platinfläche von ein Quadratcentimeter Fläche ausstrahlt, wenn sie die Erstarrungstemperatur des Platins besitzt.

Z.

Photometer, chemische. Zur Messung der chemischen Wirksamkeit der Lichtstrahlen benutzt man Substanzen, welche im Lichte chemische Zersetzungen erleiden, oder auch solche, bei welchen das Licht elektrochemische Prozesse hervorruft. Die Photometrie der chemisch wirksamen Strahlen wird häufig auch Actinometrie genannt, zum Unterschiede von der Photometrie der optischen Helligkeit des Lichtes. Wenig gebräuchlich sind die Namen „Photergimeter“ (nach Garreri), „Tithonometer“ (nach Draper), „Dynactinometer“ (nach Claudet) und „Photantitypimeter“ (nach Marchand) an Stelle des häufig benutzten Wortes „chemisches Photometer“ oder „Actinometer“.

Die chemische Wirksamkeit des Lichtes ist von seiner Farbe und von dem Körper abhängig, auf den das Licht wirkt. In Folge dessen ist bei verschiedenen Lichtquellen die chemische Wirkung nicht proportional der optisch gemessenen Helligkeit. Dies bewies zuerst Fizeau und Foucault³⁾ (1844), und insbesondere Bunsen und Roscoe⁴⁾ (1859), welche fanden, dass eine Leuchtgasflamme dem Auge ungefähr 200 mal heller erscheint, als die blassblaue Kohlenoxydflamme, dagegen erstere auf Chlorknallgas doch nur 1,972 mal kräftiger einwirkt. Lässt man Kerzenlicht und Magnesiumlicht von gleicher optischer Helligkeit auf Bromsilbergelatine einwirken, so bewirkt letzteres 10 mal kräftigere photographische Wirkung (Eder⁵⁾). Die Ursache dieses Unterschiedes zwischen optischer Helligkeit und chemischer Wirkung des Lichtes liegt darin, dass jene Strahlen, welche die grösste chemische Wirksamkeit haben, durchaus nicht identisch sind mit jenen, welche dem menschlichen Auge am hellsten erscheinen (d. i. Orange, Gelb, Gelbgrün).

In der Regel wirken die blauen, violetten und ultravioletten Strahlen am kräftigsten auf die Silber-, Chrom-, Eisen-, Uranverbindungen etc., weshalb man sie mitunter kurzweg als „chemisch wirksame Strahlen“ bezeichnet. Jedoch mit Unrecht, weil manche Substanzen sich am raschesten im gelben Lichte (z. B. Eosinsilber⁶⁾) oder im rothen Lichte (z. B. Nitroprussidnatrium mit Sulfiden, nach W. Vogel) zersetzen (vergl. auch Bd. IV, S. 113).

Die chemische Wirkung des Lichtes hängt also von seiner spectralen Zusammensetzung und andererseits von der Farbenempfindlichkeit der Substanzen ab. So wirkt z. B. auf ein Gemisch von Eisenchlorid und Oxalsäure das Blau des Sonnenspectrums 14 mal stärker als das Gelb [Marchand¹⁾ 20)]; auf Chlorknallgas wirkt das erstere aber 50 mal stärker als das letztere (Bunsen). Papier mit Kaliumdichromat ist am empfindlichsten gegen Blaugrün und Hellblau (bei F); Chlorsilberpapier aber gegen Dunkelblau und Violett (bei G). Deshalb laufen die Angaben der chemischen Photometer bei Benutzung verschiedener Lichtquellen niemals völlig parallel, jedoch ist in weiteren Grenzen häufig die Uebereinstimmung genügend gross, z. B. bei Chlorknallgas und Chlorsilberpapier (Roscoe und Thorpe), oder bei Chromat- und Chlorsilberpapier (Eder), da bei allen diesen den brechbareren Strahlen die Hauptwirkung zukommt.

Photometer, chemische: 1) Eder, Die Photographie bei künstlichem Licht und die Photometrie der chemisch-wirksamen Strahlen. W. Knapp, Halle a. S. 1884. — 2) Pizzigelli, Die Actinometrie. W. Knapp, Halle a. S. 1884. — 3) Ann. ch. phys. [3] 17, p. 370. — 4) Ann. Phys. [1] 1859, S. 108, 266. — 5) Eder, Ausführl. Handb. d. Photogr. 1884. 1, S. 99. — 6) Wien. Acad. Ber. 2. Abthl. Dec.-Heft 1884, S. 1130. — 7) Elektrotechn. Zeitschr. 1884, S. 244; Wagner's JB. techn. Chem. 1884, S. 1270. — 8) Ann. Phys. [1] 100, S. 79; 108, S. 193. — 9) Eder's Handb. d. Photogr. 1884. 1, S. 153. — 10) Elektrotechn. Zeitschr. 5, S. 20. — 11) Wien. Acad. Ber. 2. Abthl. Mai-Heft 1885. — 12) Ann. Phys. [1] 100, S. 43. — 13) Ebend. 100, S. 43, 481; 108, S. 203. — 14) Beibl. Ann. Phys. [1] 1881, S. 522. — 15) Ann. Phys. [1] 97, S. 597; 97, S. 304; 105, S. 266; JB. 1865, S. 94. — 16) Pogg. Ann. 96, S. 373. — 17) Phil. Mag. 1879,

Als Normallichtquelle für die chemische Photometrie bedient man sich gegenwärtig zumeist derselben Normallichtquellen, wie für die optische Photometrie. Es wäre für die chemische Photometrie die von der Pariser Conferenz angenommene Einheit zu Grunde zu legen, nämlich das von 1 qcm weisssglühendem Platin (bei seiner Erstarrungstemperatur) ausgestrahlte Licht⁷⁾.

Viel bequemer ist das Hefner-Altenek'sche Amylacetat-Licht¹⁰⁾, bei welchem Amylacetat mit einem Baumwolldocht von 8 mm Durchmesser und 40 mm Flammenhöhe brennt. Es eignet sich gut zur Bestimmung der photographischen Empfindlichkeit verschiedener Präparate [Abney¹¹⁾, Schumann¹¹⁾, Eder¹¹⁾]. Bunsen und Roscoë benutzten als Lichteinheit zu ihren photometrischen Untersuchungen mit dem Chlorknallgasphotometer eine Kohlenoxydflamme, welche aus einem Platinbrenner von 7 mm Durchmesser mit einer Geschwindigkeit von 5 cbcm pro 1 Sekunde ausströmt^{2) 8)}, wodurch sie unter Beobachtung verschiedener Vorsichtsmaassregeln ein sehr constantes Licht erhielten. Ferner wurden vorgeschlagen: Eine Leuchtgasflamme, welche bei 1 mm Oeffnung 68,4 mm hoch brennt und die Helligkeit einer Normalkerze besitzt (Eder⁹⁾; brennendes Magnesium^{1) 2)}; Platindrähte oder Kohlen-Glühlämpchen, welche durch einen elektrischen Strom glühend werden; blau phosphorescirendes Schwefelcalcium (Warnerke's Sensitometer) etc.

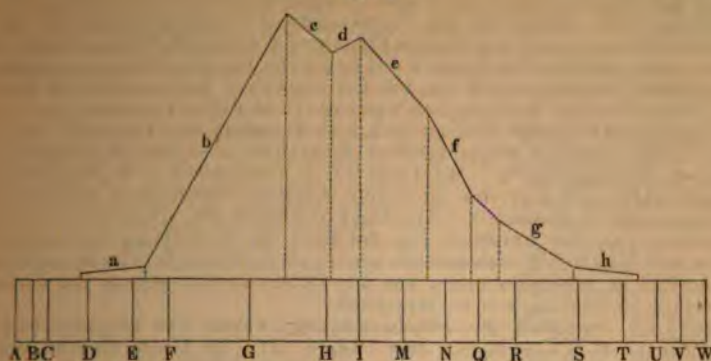
Man kann die chemischen Photometer einteilen: 1) in solche mit Gasgemischen; 2) mit Flüssigkeiten; 3) mit empfindlichen photographischen Papieren; 4) in photo-elektrische Photometer.

1) Photometer mit lichtempfindlichen Gasgemischen. Draper^{1) 12)} war der Erste, welcher 1843 ein Gemisch von Chlor und Wasserstoff als Photometer (wie er es nannte „Tithonometer“¹¹⁾) benutzte. Bunsen und Roscoë verbesserten diese Methode durch höchst sorgfältige Versuche und construirten 1856 ihr Chlorknallgas-Photometer^{1) 8) 13)}. Es beruht auf der Vereinigung von Chlor und Wasserstoff zu Chlorwasserstoff im Lichte; letzteres wird durch Wasser absorbiert, wodurch Volumverminderung eintritt, welche der Lichtwirkung proportional ist. Das Sonnenspectrum wirkt am stärksten von der Fraunhofer'schen Linie G bis zum Anfang des Ultraviolett (s. Bd. IV, S. 116). In Fig. 3 ist eine graphische Darstellung der Resultate in der Art gegeben, dass die Erhebung der Linie *ab...h* über der horizontalen ein Maass für die chemische Wirkung der dem unteren Spectrum zugehörigen Strahlen darstellt. Das Wesentliche der Einrichtung des Chlorknallgas-Photometers wird in Fig. 4 veranschaulicht. Die Einwirkung des Lichtes auf die Mischung von Chlorgas und Wasserstoff findet in dem Glasgefässe *c* statt, welche 2 bis 3 cbcm Wasser enthält. Dieses sogenannte Insulationsgefäss geht nach der einen Seite mit dem horizontalen Scalenrohre *d* und einem Gefässe *e*, worin sich Wasser zum Zwecke der Absperrung des Scalenrohres befindet, in Verbindung, andererseits mit einem Apparate, in welchem Salzsäure elektrolytisch zerlegt wird und ein reines Gemisch von Cl + H liefert. Wenn diese, bei *a* ein- und bei *f* auslaufend, alle Luft aus dem Apparate verdrängt hat, wird der Glashahn *b* geschlossen. Die Flüssigkeit im Insulationsgefässe *c* und die Sperrflüssigkeit in *e* sind dann mit der Gas Mischung gesättigt.

p. 396; 1880, p. 89. — ¹⁸⁾ Chem. News 1880. 41, p. 211. — ¹⁹⁾ Dingl. pol. J. 1857. 146, S. 29. — ²⁰⁾ Marchand, Etude sur la force chimique contenue dans la lumière du soleil. Paris 1875. — ²¹⁾ Fortschr. d. Phys. 1860, S. 267. — ²²⁾ Crell's Chem. Ann. 1798. 1, S. 356; Memoires de l'Academie de Turin 1790. 4, p. 441. — ²³⁾ JB. 1865, S. 94. — ²⁴⁾ Phil. Mag. 51, p. 61; Dingl. pol. J. 146, S. 29. — ²⁵⁾ Cosmos 1859. 2, S. 341. — ²⁶⁾ Wien. Acad. Ber. 2. Abthl. 80, Octoberheft 1879. — ²⁷⁾ Jordan, Description of a new arrangement of the Heliograph for registering the intensity of solar light 1839. — ²⁸⁾ Ann. ch. phys. [2] 72, p. 5. — ²⁹⁾ Dingl. pol. J. 93, S. 47; 96, S. 26. — ³⁰⁾ Ann. Phys. [1] 117, S. 529. — ³¹⁾ Abhandl. d. sächsisch. Gesellsch. Wissensch. z. Leipzig 1862. 9, S. 55. — ³²⁾ Ann. Phys. [1] 1864. 124, S. 353; 128, S. 291; 132, S. 404; 151, S. 268; Ergänzungsbd. z. Pogg. Ann. 5, S. 177. — ³³⁾ Zeitschr. österr. Ges. f. Meteorol. 1874. 14, S. 43. — ³⁴⁾ Brit. J. of Photogr. 1871, p. 222. — ³⁵⁾ Photogr. News 1876, p. 242. — ³⁶⁾ Ann. Phys. [1] 134, S. 146. — ³⁷⁾ Eder's Handb. d. Photogr. 1885. 3, S. 111. — ³⁸⁾ Becquerel, La lumière ses causes et ses effets 1867. Paris (Didot). — ³⁹⁾ JB. 1880, S. 197. — ⁴⁰⁾ Ebend. 1880, S. 198. — ⁴¹⁾ Chem. News 42, p. 178; JB. 1880, S. 190. — ⁴²⁾ Fortschr. Phys. 1877, S. 508; Beibl. z. Ann. Phys. 1879, S. 288. — ⁴³⁾ Chem. News 1880. 42, p. 269; Beibl. Ann. Phys. 1881, S. 139. — ⁴⁴⁾ Chem. News 1880, p. 204, 224, 269. — ⁴⁵⁾ Lond. R. Soc. Proc. 27, p. 187; Naturforsch. 1878. 2, S. 454. — ⁴⁶⁾ Zöllner, Das Scalen-Photometer, 1879. Leipzig. — ⁴⁷⁾ Compt. rend. 97, p. 528; Ber. 16, S. 2490. — ⁴⁸⁾ Vergl. auch Jodin, Compt. rend. 94, p. 1315; Ber. 15, S. 1465.

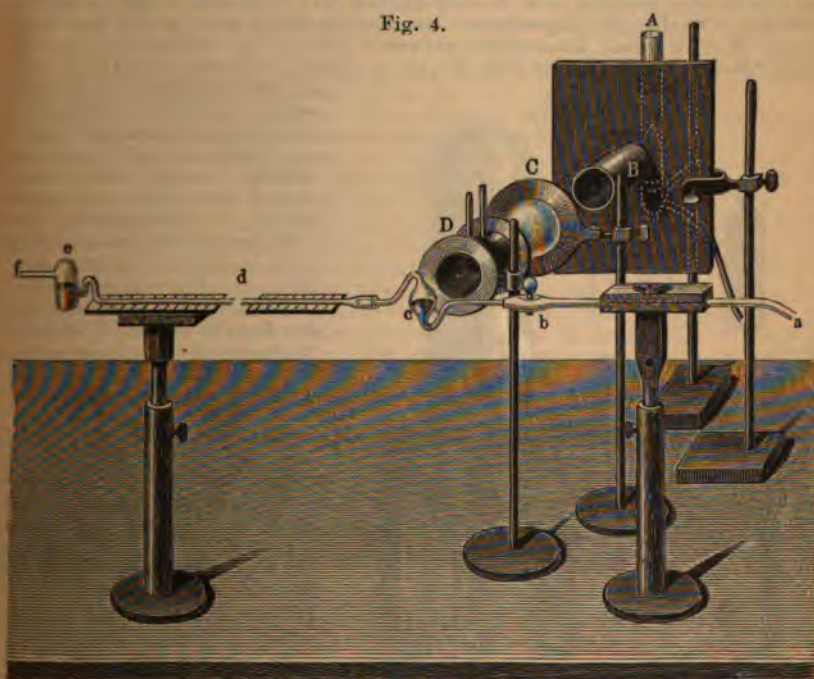
Fällt nun Licht auf das Insulationsgefäß, so wird nach Maassgabe der chemischen Wirksamkeit des auffallenden Lichtes Chlorwasserstoff gebildet, welcher von der Flüssigkeit in *c* sogleich absorbiert wird, was an dem Vorrücken der Sperrflüssig-

Fig. 3.



keit in der Scalentröhre *d* gemessen wird. In Fig. 2 stellt *A* ferner eine Gaslampe vor, deren Licht durch die geschwärzte Röhre *B* auf eine Sammellinse *C* fällt, während in dem mit Wasser gefüllten Cylinder *D* die Wärmestrahlen absorbiert

Fig. 4.



werden. Bunsen und Roscoë nahmen als photochemische Einheit für die chemisch wirksamen Strahlen jene Wirkung an, welche die Normal-Kohlenoxydflamme bei 1 m Entfernung in einer Minute ausübt. (Ueber die hierbei auftretende „photochemische Induction“, den Extinctionscoefficienten etc. s. Bd. IV, S. 117.) Mit Hilfe des Chlorknallgas-Photometers führten Bunsen und Roscoë eine Reihe wichtiger Maassbestimmungen der chemischen Intensität des zerstreuten und Sonnenlichtes aus ^{1) 2)}.

Da Chlor + Wasserstoff im grellen Lichte heftig explodirt, so schlug Burnett 1860 ein Gemisch von Kohlenoxyd und Chlor vor^{1) 21)}, ohne dass diese Methode Anwendung fand.

Das Chlorknallgas-Photometer erfordert sehr viel Vorsicht und wurde vom Bunsen und Roscoe später durch das Chlorsilber-Photometer ersetzt.

Dufour^{1) 2) 14)} modificirte das Chlorknallgas-Photometer, indem er die Wirkung des Lichtes auf ein Gemisch von Chlor und Wasserstoff durch die zersetzende Wirkung eines elektrischen Stromes auf Salzsäure balancirt und die Stärke des Stromes misst, welcher nöthig ist, um das absorbirte Chlorknallgas zu ergänzen.

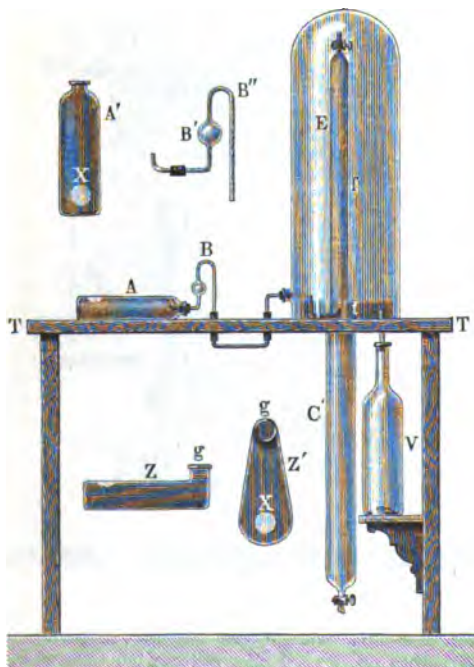
2) Photometer mit lichtempfindlichen Flüssigkeiten.

Chlorwasser zersetzt sich im Lichte zu Salzsäure und Sauerstoff (s. Bd. IV, S. 119). Diese Reaction empfahl zuerst Saussure 1790 zur Construction eines chemischen Photometers²²⁾. Wittwer^{1) 2) 15)} construirte 1855 ein Photometer (für Tageslicht), wobei er das im Lichte zersetzte Chlorwasser maassanalytisch mit arseniger Säure bestimmte. Allerdings verändert die abnehmende Stärke des Chlorwassers und das Auftreten von Salzsäure die Einwirkung des Lichtes, wie Bunsen und Roscoe¹⁶⁾ einwendeten, worauf in der Folge Wittwer Correctionen anbrachte²³⁾; er versuchte auch, aus der Chlorwasserzersetzung im Lichte das Wärmeäquivalent des Lichtes zu berechnen.

Leeds^{1) 17)} versuchte die Jodausscheidung, welche eine angesäuerte Lösung von Jodiden (z. B. $KJ + H_2SO_4$ oder $CdJ_2 + HCl$) im Lichte erleidet, zu einer photometrischen Methode zu benutzen; desgl. Smith^{1) 18)}. Guyard construirte ein Photometer mit Jodstickstoff, welcher sich im Lichte (besonders im gelben, wenig im violetten) unter Stickstoffentwicklung zersetzt⁴⁷⁾.

Viel allgemeiner als die erwähnten Flüssigkeiten wurde oxalsaures Eisenoxyd oder ein Gemisch von Eisenchlorid mit Oxalsäure zur Herstellung chemischer Photometer angewendet. Das Eisenoxysalz geht im Lichte in Oxidulsalz über, während Kohlensäure entweicht ($Fe_3(C_2O_4)_3 = 2(Fe \cdot C_2O_4) + 2CO_2$); Eisenchlorid geht in Chlorür über ($Fe_2Cl_6 + C_2H_2O_4 = Fe_2Cl_4 + 2HCl + 2CO_2$).

Fig. 5.



entwickelt sich Kohlensäure, welche sich unter dem Messzylinder E sammelt, bei welchem Glycerin (von 25° bis 30° B.) als Sperrflüssigkeit dient. Die pneumatische Wanne t verlängert sich nach unten in ein weites Rohr C'. Letzteres dient dazu, um das in E gesammelte Gas durch Untertauchen und Öffnen des Hahnes zu ent-

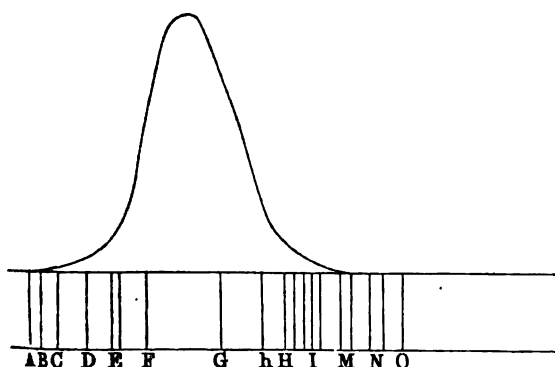
Die im Lichte fortschreitende Zersetzung misst man entweder an dem entweichenden Kohlensäuregas [Burnett 1858¹⁾, Niepce 1859¹⁾, Woods 1860¹⁾, Marchand 1873^{1) 20)}], oder man bestimmt das entstandene Eisenoxidulsalzauf analytischem Wege, z. B. mittelst Chlorgold [J. C. Draper^{1) 24)}], oder ermittelt den Gewichtsverlust, welcher durch das Entweichen der Kohlensäure entstanden ist [N. W. Draper¹⁾, Burnett¹⁾].

Am vollkommensten in dieser Richtung ist Marchand's Photometer^{1) 20)}. Dasselbe besteht aus einer 100 cbcm fassenden Glasflasche AA' (Fig. 5), welche mit einem schwarzen undurchsichtigen Firnis mit Ausnahme der runden Stelle (X) überzogen ist, welche genau 5 (oder 10) qcm Fläche hat und durch welche das Licht auf empfindliche Mischung wirkt. Besonders geeignet sind Flaschen von der Form Z, Z'. Die Flasche wird mit der Eisenlösung ganz voll gefüllt und mit einem durchbohrten Pfropfen, der das geschwärzte Gasentwicklungsrohr (BB') trägt, geschlossen.

Unter dem Einflusse des Lichtes

fernen. Die lichtempfindliche Lösung stellt Marchand durch Mischen von 10 ccm Eisenchloridlösung ($d = 1,200$), 10 ccm Oxalsäurelösung (20 g auf 1 l Wasser) und viel Wasser (oder an Stelle desselben schon einmal gebrauchte, mehr oder weniger erschöpfte Photometerflüssigkeit), bis die Flasche voll ist. Jede Lösung wird zuvor mit Kohlensäure gesättigt. Die Reaction verläuft regelmässig, bis nicht mehr als 260 ccm Gas entwickelt sind; dann verzögert sich die Wirkung⁴⁸⁾. Das Gemisch wird am stärksten im Blau des Spectrums zersetzt; die Wirkung im Roth ist 5,7, im Orange 9,9, im Gelb 43,1, im Grün 134,1, im Blau 615,8, im Indigo 370, im Ultraviolett 52,1. Die Curve in Fig. 6 stellt die Wirkung des Sonnenspectrums graphisch dar. Das Instrument ist besonders für meteorologische Beobachtungen der chemischen Lichtintensität geeignet; jedoch sollten Correctionen für Temperatureinflüsse angebracht werden.

Fig. 6.



Auch Uransalze wurden zur Actinometrie in ähnlicher Weise versuchsweise verwendet [z. B. Urannitrat und Oxalsäure von Niepce¹⁾ 26)], oxalsaures Uranoxydammoniak von Monckhoven²⁹⁾, jedoch ist bei diesen Photometern der unregelmässige Gang durch die abnehmende Concentration und Temperaturwechsel nicht berücksichtigt (Eder⁴⁰⁾).

Das Quecksilber-Oxalat-Photometer von Eder¹⁾ 26) dient hauptsächlich zur Bestimmung der ultravioletten Strahlen des Tageslichtes. Das lichtempfindliche Gemisch besteht aus 2 Vol. einer Lösung von Ammoniumoxalat (40 g in 1 l Wasser) mit 1 Vol. einer Lösung von Quecksilberchlorid (50 g in 1 l Wasser). Die Zersetzung geht nach der Gleichung $2\text{HgCl}_2 + \text{C}_2\text{O}_4(\text{NH}_4)_2 = \text{Hg}_2\text{Cl}_2 + 2\text{CO}_2 + 2\text{NH}_4\text{Cl}$ vor sich. Man bestimmt das nach einer bestimmten Zeit ausgeschiedene Quecksilberchlorid durch Wägung. Bei allmählicher Erschöpfung der Lösung erfolgt die photochemische Zersetzung langsamer und hierfür, sowie für die Einflüsse der Temperatur giebt Eder Correctionstabellen an. Das Ultraviolett wirkt auf dieses Gemisch neunmal stärker als das ganze sichtbare Spectrum.

Nach Downes⁴¹⁾ kann Oxalsäurelösung, welche im Lichte zu CO_2 und O zersetzt wird, zur Photometrie benutzt werden; auch hierbei scheint das Ultraviolett am stärksten zu wirken (Eder).

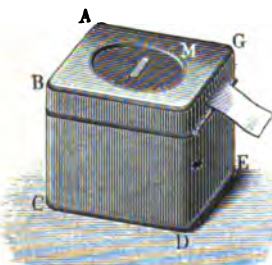
3) Photometer mit lichtempfindlichen Papieren. Diese chemischen Photometer werden nach zwei Principien construirt. Entweder belichtet man die Papiere, bis sie eine gewisse Normalfärbung angenommen haben (Normalfarben-Photometer), oder man belichtet sie unter einer Scala von stufenweise abnehmender Durchsichtigkeit und beobachtet, wie weit die photographische Wirkung in einer gegebenen Zeit vorschreitet (Scalen-Photometer). Man muss jedoch berücksichtigen, dass die photographischen Papiere bei sehr stark verschiedenen Temperatur- und Feuchtigkeitsverhältnissen ihre Lichtempfindlichkeit nicht unmerklich ändern¹⁾.

A. Normalfarben-Photometer. Die ältesten Versuche, die Schwärzung von Chlorsilberpapier im Lichte zur Bestimmung von dessen Intensität zu benutzen, rühren von Jordan²⁾ 27) (1838 und 1839), Malagutti²⁸⁾, Heeren²⁹⁾ u. A. her. Bunsen und Roscoe begründeten 1862 diese Methode mit grosser Genauigkeit³⁰⁾ (vergl. Bd. IV, S. 122). Sie stützten sich auf den von ihnen und Hankel¹⁾ 2) 31) bewiesenen Satz, dass innerhalb sehr weiter Grenzen gleichen Producten aus Lichtintensität und Insolationsdauer gleiche Schwärzungen auf Chlorsilberpapier (von gleicher Empfindlichkeit) entsprechen. Das lichtempfindliche Papier wird hergestellt durch Untertauchen von Papier in Chlornatriumlösung (30 g NaCl auf 1 l Wasser) während 5 Minuten, Trocknen (vertical aufgehängt) und Silber durch Schwimmen auf Silbernitratlösung (120 g AgNO_3 auf 1 l Wasser) während 2 Minuten. Das gebildete Normalpapier hält sich 24 Stunden lang. Als Normalfärbung wird ein Gemenge von 1000 Thln. Zinkoxyd und 1 Thl. Lampenruss benutzt, welches mit Wasser von $\frac{8}{1000}$ Gelatinegehalt angerührt ist;

die Lichtintensität, welche Chlorsilberpapier bis zu dieser Normalfärbung schwärzt, ist $= 1$. Die Vergleichung der empfindlichen Papiere geschieht bei gelbem Natriumlicht. Zu ihren Versuchen bedienten sich Bunsen und Roscoe Anfangs eines eigenthümlichen Pendelapparates. Roscoe vereinfachte später diese Methode³²⁾ und exponirte das Ag Cl-Papier am Boden von Cylinderdiaphragmen von verschiedener Oeffnung, um zu bestimmen, welche Belichtungszeit die Färbungsnuancen entsprechen. Mit dieser Methode wurden von Roscoe und Thorpe³³⁾, sowie Stelling³³⁾ fortlaufende Beobachtungen über die Aenderungen der chemischen Lichtintensität während des Tages und Jahres, sowie die meteorologischen Einflüsse auf dieselbe angestellt. Wiustanley²⁾³⁴⁾ und Abney²⁾³⁵⁾ gaben zu denselben Zwecken selbstregistrirende chemische Photometer an.

Für praktische photographische Zwecke wird das „Büchsen-Photometer“ angewendet¹⁾. Dasselbe besteht aus einer Büchse von Eisenblech $ABCD$ in Fig. 7,

Fig. 7.

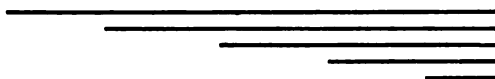


deren Deckel M , mit Ausnahme einer schmalen Oeffnung, chocoladenbraun angestrichen ist (welchen Farbenton gesilbertes Albuminpapier im Sonnenlichte nach $1\frac{1}{2}$ Minuten annimmt. Unter der Oeffnung liegt gesilbertes Albuminpapier (F), welches sich auf einer Rolle befindet. Wenn die Farbe des im Lichte geschwärzten Papiere gleich der des chocoladenbraunen Anstriches ist, hat man 1 Grad des Photometers. Man bringt hierauf einen frischen Theil des Silberpapiere an die Oeffnung. Dieses Photometer wurde oft zu technischen Zwecken willkürlich abgeändert¹⁾.

B. Scalen-Photometer. Dieses wurde insbesondere von H. W. Vogel (1868) für photographische Copirzwecke eingeführt und hat sich gut bewährt¹⁾³⁶⁾. Es besteht aus einem terrassenförmigen System von transparenten weissen Seidenpapierstreifen von nebenstehender Fig. 8. Fällt auf dasselbe Licht

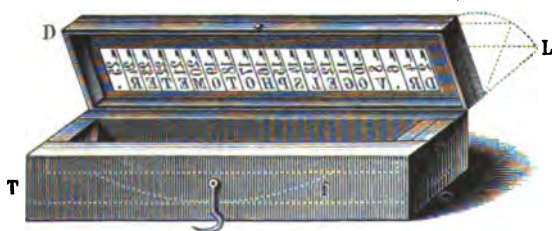
von der Intensität $= 1$, so wird die Intensität unter dem ersten Streifen $= \frac{1}{n}$, unter dem zweiten Streifen $= \frac{1}{n^2} \dots$ sein, d. h. in einer geometrischen Reihe

Fig. 8.



empfindliche Papier, welches durch die Feder f gegen die Scala gedrückt wird, sobald der Deckel geschlossen wird. Durch den Holzdeckel L kann der Lichtzutritt zur Scala bewerkstelligt oder verhindert werden. Bei der Belichtung schreitet die

Fig. 9.



abnehmen. Diese Seitenpapier-Scala ist auf Glas gekittet und in dem Holzkästchen (Fig. 9) in dem Theil D befestigt. Der Theil T enthält das empfindliche Papier, welches durch die Feder f gegen die Scala gedrückt wird, sobald der Deckel geschlossen wird. Durch den Holzdeckel L kann der Lichtzutritt zur Scala bewerkstelligt oder verhindert werden. Bei der Belichtung schreitet die Färbung des unter der Scala liegenden photographischen Papiere von dem dünnen nach dem dicken Ende der Scala fort; um zu erkennen, wie weit die Lichtwirkung nach dem dicken Ende fortgeschritten ist, sind auf der Scala schwarze Zahlen aufgedruckt, welche das Licht nicht durchlassen und deshalb am photographischen Papier hell auf dunklem

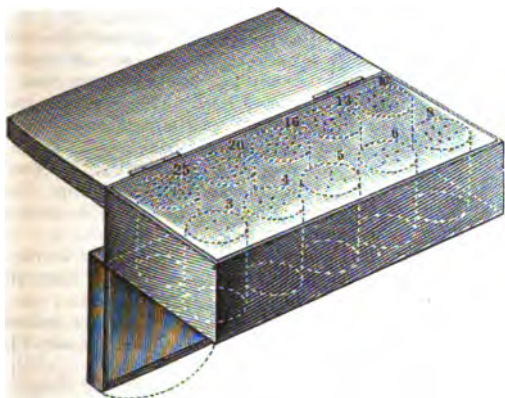
Grunde erscheinen. Das empfindliche Papier wird hergestellt durch Baden von Papier in einer Lösung von Kaliumdichromat (4 : 100); jedoch kann auch Chlorsilberpapier verwendet werden. Da es schwierig ist, sich transparente Papierstreifen von gleichartiger Durchsichtigkeit zu beschaffen, so ersetzte Taylor¹⁾ (1869) die Papier-Scala durch ein System von cylindrischen Röhren mit einer Anzahl feiner Bohrungen, wie Fig. 10 andeutet. Auch H. W. Vogel¹⁾ construirte ein Röhrenphotometer, bei welchem die Röhren 10 cm lang und die Bohrungen $\frac{3}{4}$ mm weit sind. Diese Instrumente eignen sich mehr zur vergleichenden Bestimmung der photographischen Lichtempfindlichkeit verschiedener Präparate, als zur

chemischen Photometrie des Lichtes; sie gewähren keinen so grossen Spielraum in der Lichtwirkung, als die Scalenphotometer.

Hier wäre auch noch Warnerke's Photometer (gewöhnlich „Sensitometer“, d. i. Lichtempfindlichkeitsmesser genannt) zu erwähnen, bei welchem die transparente Scala durch Bedrucken einer Glasplatte mit einer durchscheinenden braunschwarzen Leimfarbe hergestellt ist, und als Normallicht eine blaue phosphorescirende Tafel dient, welche durch brennendes Magnesium zum Leuchten gebracht wurde und schon in einigen Secunden auf empfindliche photographische Präparate kräftig einwirkt ^{1) 37)}.

Bestimmung der chemischen Intensität des Lichtes mittelst des elektrischen Stromes. Becquerel ³⁸⁾ war der Erste, welcher sich mit der-

Fig. 10.



artigen Untersuchungen befasste. Trennt man das Gefäss *C* (Fig. 11) durch eine poröse Wand in zwei Abtheilungen, welche die Versuchslösungen enthalten, taucht zwei Platinplatten *A* und *B* ein und belichtet die eine davon, so wird die vom Lichte getroffene Platte in alkalischen Flüssigkeiten negativ, in sauren positiv elektrisch. Am meisten wirkt hierbei das blaue und violette Licht. Es entsteht auch ein kräftiger photoelektrischer Strom, wenn man zwei Zinkplatten in Wasser taucht, welches doppelt-kohlensauren Kalk enthält und die eine be-

lichtet (Minchin ⁴³⁾). Ueberzieht man diese Platten mit lichtempfindlichen Substanzen (z. B. AgCl , AgJ), taucht sie in verdünnte Schwefelsäure und belichtet eine derselben, so tritt ein stärkerer elektrischer Strom auf. Becquerel verwendete zu seinem Elektro-Actinometer (Fig. 12 a. f. S.) reine Silberplatten *LL*,

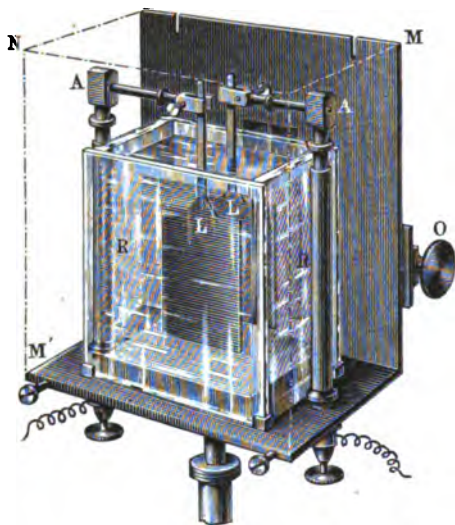
Fig. 11.



welche den Dämpfen von J , Br oder Cl ausgesetzt oder elektrolytisch mit AgCl etc. überzogen waren. Dieselben tauchen in das mit 2 proc. Schwefelsäure gefüllte Glasgefäss *EE* und stehen durch die Stützen *AR* mit einem Galvanometer in Verbindung. Die ganze Vorrichtung kann mit einem lichtdichten Kasten *MNM'* zugedeckt werden, und nur an einer Seite befindet sich eine Oeffnung, deren Weite durch die Schraube *O* regulirbar ist. Der beim Belichten einer Platte entstehende elektrische Strom wird mittelst des Galvanometers gemessen. Auf Jodsilber wirkt unter diesen Umständen das violette Licht am stärksten; wird das AgJ zuvor kurze Zeit dem Lichte ausgesetzt, so wird es dann am stärksten von Gelb afficirt. Violette Chlorsilber (durch Eintauchen der Silberplatte in

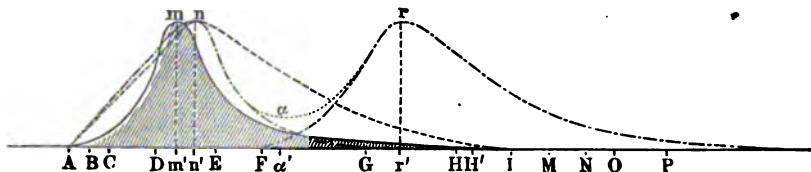
Kupferchloridlösung und folgendes Erhitzen auf 150° bis 200°) ist innerhalb derselben Grenzen, wie die Retina des menschlichen Auges für die Strahlen verschiedener Brechbarkeit empfindlich. Ein übersichtliches Bild dieser Wirkungen giebt die graphische Darstellung in Fig. 13 (bezogen auf das Sonnenspectrum, dessen Linien zur Orientierung darunter gesetzt sind). Becquerel benutzte sein Elektro-Actinometer nur, um die Lage der Maxima und Minima der Wirkung des Spectrums auf die lichtempfindlichen Substanzen zu beurtheilen. Egoroff⁴²⁾ zeigte, dass man es als Photometer benutzen kann, wenn man vor die Lichtquelle ein die infra-rothen und ultravioletten Strahlen absorbirendes Glas setzt. Auch Minchin⁴⁴⁾, Dewar⁴⁵⁾, Lermantoff⁴³⁾ stellten Untersuchungen in dieser Richtung an. Das Elektro-Actinometer muss sehr sorgfältig behandelt werden, wenn es richtige Resultate geben soll.

Fig. 12.



Das Siemens'sche Selenphotometer, welches auf die Eigenschaft des Selen gegrundet ist, beim Belichten ein besserer Elektricitätsleiter zu werden, wird besonders durch die leuchtenden Strahlen beeinflusst, ebenso das

Fig. 13.



AmH ist die Curve der optischen Lichtintensitäten;
 AnH ist die Curve der elektroactinischen Intensitäten bei Anwendung von Silberchlorür;
 $AnαrP$ ist die Curve der elektroactinischen Intensitäten bei Anwendung von vorbelichtetem Jodsilber; wurde letzteres nicht vorbelichtet, so stellt PrF allein die Curve der elektrischen Intensitäten dar.

Radiometer von Crookes⁴⁶⁾. Man kann sie wohl als Photometer verwenden, aber sie zeigen nicht unmittelbar chemische Lichtwirkungen an. J. M. E.

Photophon. Graham Bell in Boston hat einen Apparat ersonnen, der das gesprochene Wort durch Lichtstrahlen in die Ferne überträgt. Er beruht auf der Eigenschaft des Selen, bei Beleuchtung den galvanischen Strom besser zu leiten. An der einen Station ist ein Spiegel, welcher wie eine Telephonplatte durch das Sprechen gegen denselben zum Schwingen kommt. Lichtstrahlen, die auf den Spiegel fallen, werden also nach einer bestimmten Richtung nur periodenweise zurückgeworfen. Sie treffen an der zweiten Station eine Selenzelle und ändern periodisch deren Leitungsfähigkeit. Ein Telephon, welches zugleich mit der Selenzelle in den Stromkreis einer Batterie eingetügt ist, erhält daher periodische Einwirkungen, die den Ton der ersten Station wieder hervorbringen. Z.

Phragmites. Von dem gemeinen Rohrschilf (*Phragmites communis*) sind einige Aschenanalysen bekannt. 100 Thle. der frischen Pflanze enthalten nach Witting^{*)}: 36,98 Wasser, 61,61 organische Substanzen und 1,54 Thle. Asche.

^{*)} J. pr. Chem. 69, S. 149; JB. 1856, S. 683.

100 Thle. Asche enthalten:

Chlorkalium	12,15	Eisenoxyd	3,52
Chlornatrium	1,70	Manganoxydul	0,50
Kali	9,80	Phosphorsäure	7,48
Natron	0,14	Schwefelsäure	1,45
Kalk	19,90	Kohlensäure	2,99
Magnesia	4,28	Kieselsäure	35,11

Nach J. Fittbogen*) ist die Asche von verschiedenen Theilen der Pflanze für 100 Thle. Trockensubstanz folgendermaassen zusammengesetzt:

	Rispe	Stengel	Obere Blatt- scheiden	Obers Blätter	Untere Blatt- scheiden	Untere Blätter	In Wasser beindl. Stengel	Wurzel- stock und Knospen
Aschenprocente	6,360	4,780	16,670	12,390	14,010	16,560	4,840	6,070
Kieselsäure	2,430	3,170	12,950	8,200	10,250	9,890	2,860	3,500
Phosphorsäure	0,600	0,270	0,355	0,620	0,275	0,560	0,270	0,240
Kalk	0,398	0,110	0,450	0,810	0,396	1,420	0,082	0,170
Magnesia	0,220	0,120	0,059	0,190	0,150	0,260	0,070	0,093
Eisenoxyd	0,070	0,090	0,065	0,110	0,190	—	—	0,044
Kali	1,910	0,820	2,220	1,620	1,940	2,450	1,290	1,270
Natron	0,031	0,033	0,089	0,039	0,068	0,008	0,029	0,109

C. H.

Phrenosin. Zur Darstellung benutzt Thudichum die weisse Materie, welche sich aus heissen Alkoholauszügen des Gehirns beim Kühlen absetzt. Dieselbe wird ausgepresst, mit Aether gut gewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt. Aus der so gewonnenen Substanz kann man durch fractionirte Lösung und Fällung in Weingeist oder Alkohol eine grosse Zahl von Producten abscheiden, deren Phosphorgehalt von 0,1 bis beinahe 3 Proc. schwanken kann. Eine dieser Substanzen ist das Phrenosin Thudichum's, das durch complicirte Trennungsmethoden und häufiges Umkrystallisiren weiter gereinigt wurde. Das Phrenosin scheidet sich aus der alkoholischen Lösung in farblosen Rosetten aus und hat die Zusammensetzung $C_{41}H_{79}NO_8$. Beim Erhitzen zersetzt es sich unter Gasentwicklung. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich bei gewöhnlicher Temperatur mit gelber Farbe, welche bald in Purpur übergeht, wobei sich Flocken abscheiden. Beim Kochen mit Barytwasser (unter Druck) wird es schnell zersetzt; die Producte sind je nach der Dauer des Erhitzens verschieden. Thudichum unterscheidet bei letzteren einen Zucker, zwei Alkaloide und zwei Säuren. Auch durch längeres Erhitzen mit schwefelsäurehaltigem Wasser (2 Proc.) wird das Phrenosin völlig gespalten. Hierbei erhält Thudichum einen krystallisirenden Zucker ($C_6H_{12}O_6$), den er Cerebrose nennt; derselbe unterscheidet sich durch einige Reactionen vom Traubenzucker. Cerebrosische Säure $C_6H_{12}O_6$, eine zweibasische Säure, Neurostearinsäure $C_{18}H_{36}O_2$, und zwei Alkaloide: Sphingosin $C_{17}H_{35}NO_2$ und Psychosin $C_{23}H_{45}NO_7$ sind nach Thudichum die weiteren Spaltungsproducte des Phrenosins.

Das Phrenosin Thudichum's ist nach Drechsel²⁾ und Parcus³⁾ nichts anderes als unreines Cerebrin. Bn.

Phrynin nennt Jornara**) ein aus dem Drusensecret und der getrockneten Haut der Kröten (*Bufo viridis* und *cinereus*) dargestelltes Extract, welches auf das Herz wie Digitalin wirkt, und bei subcutaner Application Abscesse hervorbringt.

Phtalacen $C_{21}H_{16}$ bildet sich nach Gabriel***) durch Erhitzen des Phtalacarbonensäureäthers mit Jodwasserstoffsäure (von 127° Siedepunkt) und amorphem Phosphor auf 170° bis 175°, neben Jodäthyl und Kohlensäure: $C_{24}H_{18}O_4 + 9HJ = C_{21}H_{16} + CO_2 + C_2H_5J + 2H_2O + J_2$. Krystallisirt aus siedendem Eisessig in langen farblosen Krystallen vom Schmelzpunkt 173°.

Phtalacenoxyd $C_{21}H_{14}O$ entsteht bei der Oxydation des Phtalacens mit Kaliumdichromat in eisessigsaurer Lösung. Schön citronengelbe derbe Krystalle aus Nitrobenzol. Schmelzpunkt 211° bis 214°.

*) Landwirth. Versuchsstat. 7, S. 302; JB. 1865, S. 639.

Phrenosin: 1) J. pr. Chem. (N. F.) 25, S. 19, 29, 521. — 2) Ebend. (N. F.) 25, S. 190. — 3) Ebend. (N. F.) 24, S. 310.

) Chem. Centr. 1883, S. 560. — *) Gabriel, Ber. 1884, S. 1389, 1397.

Bromphtalacen $C_{21}H_{17}Br$. Eine so weit abgekühlte Lösung des Phtalacens in Eisessig, dass noch keine Abscheidung erfolgt, wird mit einem gleichen Gewicht Brom, in Eisessig gelöst, versetzt. Farblose glänzende Krystallnadeln. Schmelzpunkt 184° bis $184,5^{\circ}$. Wird durch Oxydation mit Chromsäure in Bromphtalacenoxyd $C_{21}H_{15}BrO$, gelbe, glatte, glitzernde Nadeln, vom Schmelzpunkt gegen 200° übergeführt.

Dinitrophtalacen $C_{21}H_{14}(NO_2)_2$ entsteht beim Eintragen von Phtalacen in ein Gemisch von rauchender Salpetersäure und Eisessig. Krystallisiert aus Nitrobenzol in kleinen bräunlichgelben Nadelchen, welche gegen 270° bis 280° unter Bräunung zusammensinken und stärker erhitzt verkohlen.

Oximidophtalacen $C_{21}H_{14}NOH$ wird durch Einwirkung von salzsaurem Hydroxylamin auf Phtalacenoxyd erhalten. Glänzende gelbe Krystallnadeln (aus Nitrobenzol) vom Schmelzpunkt 265° bis 266° .

Phtalacensäure $C_{20}H_{16}.COOH$ bildet sich beim Erhitzen von Phtalacenoxyd mit viel überschüssigem Natronkalk auf 350° im geschlossenen Rohre. Man kocht mit Wasser aus, versetzt die Lösung mit Salzsäure und krystallisiert die harzig sich ausscheidende Säure aus Eisessig um. Derbe, schwach gelbliche, bei 245° bis 247° schmelzende Krystalle. C. H.

Phtalacconcarbonsäure $C_{21}H_{11}O_3.COOH$. Den Aethylester dieser Säure $C_{24}H_{16}O_4$ erhält man als ein Condensationsproduct des Acetessigsäureesters mit Phtalsäureanhydrid *). Erhitzt man gleiche Theile Phtalsäureanhydrid und Acetessigester mit $\frac{1}{10}$ Thl. trockenem Natriumacetat zwei bis drei Stunden auf 130° bis 150° und vermischt das Reactionsproduct vor dem völligen Erkalten mit dem drei- bis vierfachen Volumen Alkohol und filtrirt nach dem Erkalten, so bleibt eine citronengelbe seidenglänzende Krystallmasse von Tri-o-benzoylenbenzol $C_6(C_6H_4.CO)_3$ und Phtalacconcarbonsäureäther $C_{24}H_{16}O_4$ zurück, welche mittelst siedenden Eisessigs, der die letztere Verbindung löst, getrennt werden können. Durch Einwirkung von Salzsäure oder besser durch Eintragen in concentrirte Schwefelsäure wird der Ester gespalten.

Die freie Phtalacconcarbonsäure krystallisiert in gelben mikroskopischen Nadelchen, welche bei 280° bis $281,5^{\circ}$ schmelzen, mässig in heissem Alkohol, noch weniger in heissem Eisessig löslich sind. Verdünnte Alkalien oder Ammoniak lösen die Säure mit gelber Farbe, ein Ueberschuss der Base scheidet das Salz der Säure wieder aus.

Das Kaliumsalz $C_{22}H_{11}O_4K + H_2O$ erstarrt zu einem Brei feiner gelber Nadeln.

Das Natriumsalz $C_{22}H_{11}O_4Na + H_2O$ bildet feine goldgelbe Nadeln. — Das Ammoniumsalz ist gleichfalls gelb, verliert beim Trocknen Ammoniak.

Der Aethylester $C_{22}H_{11}O_4.C_2H_5$, auf die oben erwähnte Weise erhalten, krystallisiert aus Eisessig in feinen gelben Nadeln vom Schmelzpunkt 209° bis 211° . Gibt mit rauchender Salpetersäure ein aus Nitrobenzol in gelben zu Gruppen vereinten Nadeln krystallisirendes Nitroproduct $C_{24}H_{14}(NO_2)_2O_4$, das über 280° schmilzt und in siedendem Eisessig wenig löslich ist. Durch Jodwasserstoffsäure und Phosphor wird der Ester unter Bildung von Jodäthyl und Abspaltung von Kohlensäure zu Phtalacen $C_{21}H_{16}$ reducirt; Zinkstaub giebt in eisessigsaurer Lösung Hydrophthalacconcarbonsäureäther; Hydroxylamin ein Diisonitrosoderivat, den Dioximidophtalacconcarbonsäureäther.

Hydrophthalacconcarbonsäure $C_{21}H_{15}(OH)_2.COOH$ bildet sich beim Kochen der Phtalacensäure mit überschüssiger Natronlauge und Zinkstaub, bis Entfärbung eingetreten ist. Das Filtrat giebt mit Salzsäure einen weissen pulverigen Niederschlag, der getrocknet, in Alkohol gelöst und nach Versetzen der Lösung mit Eisessig vorsichtig so weit abgedampft wird, bis sich körnig flockige Massen ausscheiden, welche aus mikroskopischen farblosen, über 280° schmelzenden Nadeln bestehen. Das Silbersalz $C_{23}H_{15}O_4.Ag$ scheidet sich beim Erkalten der mit Silbernitrat versetzten ammoniakalischen Lösung der Säure ab. — Der Aethylester $C_{22}H_{15}O_4.C_2H_5$ (s. o.) bildet fast farblose, schwach gelbliche Krystalle vom Schmelzpunkt 211° bis 213° . Giebt beim Eindampfen mit Alkalilauge ein dunkles Harz, das sich in heissem Wasser mit indigblauer Farbe löst.

Dioximidophtalacconcarbonsäure $C_{21}H_{11}(NOH)_2.COOH$ bildet sich beim Erhitzen der Phtalacconcarbonsäure mit chlorwasserstoffsäurem Hydroxylamin auf 180° . Scheidet sich aus der mit Eisessig versetzten alkoholischen Lösung nach Verjagen des Alkohols in bräunlichgelben, zu Gruppen vereinten, bei 272° bis 273° schmelzenden Nadeln ab. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Essig-

*) Gabriel, Ber. 1881, S. 926; 1884, S. 1389.

säure. Giebt mit Alkalien eine gelbe Lösung, die aber durch überschüssiges Alkali nicht gefällt wird. — Der Aethylester $C_{21}H_{11}(NOH)_2.COOC_2H_5$ bildet sich analog bei der Einwirkung des Hydroxylaminchlorhydrats auf Phthalconcarbon-säureester, und wird aus seiner alkalischen Lösung durch Salzsäure zuerst schleimig, dann pulverig gefällt. Krystallisirt aus verdünntem Alkohol in gelben, bei 263^0 bis 264^0 schmelzenden Nadeln. Löst sich erst in kochenden Alkali-langen. G. H.

Phthalaldehyde $C_6H_4 \begin{smallmatrix} <CHO \\ <CHO \end{smallmatrix}$. Orthophthalaldehyd isomer mit Phthalid, welches früher für Phthalaldehyd angesehen wurde, bildet sich neben Phthalid wahr-scheinlich bei der Oxydation des Phthalalkohols mit Chromsäuregemisch ¹⁾, sowie beim Erhitzen von Orthoxylylentetrachlorid $C_6H_4(CHCl_2)_2$ mit Wasser auf 160^0 bis 180^0 ¹⁾. Kocht man dasselbe mit Wasser am Rückflusskühler, so erhält man einen hellgelben, aus Wasser krystallisirbaren Körper vom Schmelzpunkt 52^0 ²⁾, wahrscheinlich unreines Phthalid.

Der Phthalaldehyd, welcher von Hjelt ¹⁾ vergeblich zu isoliren versucht wurde, und von dem nur angegeben ist, dass er mit Ammoniak eine intensiv blaue Färbung hervorbringt, ist nach Faust ⁴⁾ ein farbloses, durchsichtiges, etwas dick-liches Oel, das sich bei der Destillation theilweise zersetzt und sich an der Luft langsam oxydirt. Kaliumpermanganat oxydirt ihn glatt zu Phthalsäure. Er redu-cirt alkalische Silberlösung, seine alkoholische Lösung giebt mit fuchseinschwefiger Säure eine schön violette Färbung. Mit Anilin giebt er schon in der Kälte ein Condensationsproduct ⁴⁾. Mit Hydroxylamin entsteht ein Aldoxim $C_6H_4(CH:NOH)_2$, welches aus Alkohol in kleinen Nadeln vom Schmelzpunkt 245^0 krystallisirt ⁵⁾.

Der Isophthalaldehyd, von Colson und Gautier ²⁾ aus dem Metaxylylen-tetrachlorid durch Kochen mit Wasser erhalten und als ein in Wasser lösliches Oel beschrieben, krystallisirt nach Faust und V. Meyer ⁶⁾ in langen Nadeln vom Schmelzpunkt 89^0 bis 90^0 , zeigt alle Aldehydreactionen und giebt mit Kalium-permanganat reine Isophthalsäure. In kleinen Portionen destillirt er unzersetzt. Mit Hydroxylamin liefert er ein in Nadeln krystallisirendes, bei 180^0 schmelzendes Aldoxim, welches mit Chloracetyl schon in der Kälte in das Nitril der Isophthal-säure $C_6H_4(CN)_2$ übergeht ⁶⁾.

Bezüglich des Terephthalaldehyds s. unter Phthalsäure.

Phthalaldehydsäure $C_6H_4 \begin{smallmatrix} <CHO \\ <COOH \end{smallmatrix}$ wurde von Racine ³⁾ neben Diphtalid-

äther aus dem Monobromphthalid $C_6H_4 \begin{smallmatrix} <CHBr \\ <CO \end{smallmatrix} >O$, von Colson und Gautier ²⁾

aus Pentachlor-o-xylol $C_6H_4 \begin{smallmatrix} <CHCl_2 \\ <CCl_2 \end{smallmatrix}$ durch längeres Kochen mit Wasser erhalten.

Citrongelbe Krystalle, klinorhombische viereckige Blättchen vom Schmelzpunkt $97,2^0$ ²⁾, 98^0 bis 100^0 ³⁾, nicht destillirbar, leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. — Das Calciumsalz $(C_6H_4O_3)_2Ca + 2H_2O$ krystallisirt in dünnen, schief rhombischen Prismen, reichlich in heissem, weniger in kaltem Wasser löslich. — Das Silbersalz $C_6H_4O_3Ag$ krystallisirt aus heissem Wasser in feinen Nadeln. — Der Aethylester $C_6H_4O_3.C_2H_5$ entsteht aus der Säure und Alkohol, oder aus ihrem Silbersalz und Jodäthyl, sowie bei der Einwirkung von Alkohol auf α -Brom-phthalid, krystallisirt aus Alkohol in farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 66^0 . — Der Methylester $C_6H_4O_3.CH_3$ bildet Nadeln vom Schmelzpunkt 44^0 . Beide Ester zeigen noch Aldehydeigenschaften. — Ein Acetylderivat $C_6H_4O_3.C_2H_3O$ ent-steht bei der Einwirkung von Essigsäureanhydrid in farblosen Nadeln vom Schmelz-punkt 60^0 bis 63^0 , etwas löslich in heissem Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether und Chloroform. — Mit Hydroxylamin entsteht eine Benzaldoxim-carbonsäure $C_6H_4 \begin{smallmatrix} <CH:NOH \\ <COOH \end{smallmatrix}$ in feinen farblosen Nadeln. Schmilzt rasch erhitzt bei 120^0 unter Zersetzung und geht unter Wasserabspaltung in Phthalimid über. — Das Silbersalz $C_6H_4NO_3Ag$ ist ein farbloser Niederschlag. — Das Calciumsalz $(C_6H_4NO_3)_2Ca$ krystallisirt gut und ist leicht löslich. Mit Phenyl-hydrazin giebt die Phthalaldehydsäure ein indifferentes Condensationsproduct $C_{14}H_{10}N_2O$ in farblosen bei 105^0 schmelzenden Nadeln, kaum löslich in Wasser, leicht in Alkohol und concentrirten Säuren. Beim Erwärmen mit Zinn und Salz-

Phthalaldehyde: ¹⁾ Hjelt, Ber. 1885, S. 2880; 1886, S. 411. — ²⁾ Colson u. Gautier, Compt. rend. 102, p. 689; Ber. 1886, Ref. S. 291. — ³⁾ Racine, Ber. 1886, S. 778; Ann. Chem. 239, S. 81. — ⁴⁾ Faust nach Angaben von V. Meyer, Ber. 1887, S. 509, Ann. — ⁵⁾ Münchmeyer, Ber. 1887, S. 507. — ⁶⁾ V. Meyer, Ber. 1887, S. 2005.

säure giebt es eine bei 160° schmelzende Verbindung $C_{14}H_{11}NO$, und beim Erhitzen mit Phosphorpentachlorid ein chlor- und stickstoffhaltiges, bei 199° schmelzendes Product⁵⁾.

Ammoniak erzeugt mit Phtaldehydsäure Hydrobenzamidtricarbonsäure $[C_6H_4(COOH)CH]_3N_2$, welche in farblosen, bei 187° schmelzenden Nadeln krystallisiert. Anilin giebt ein saures Condensationsproduct $C_{14}H_{11}O_2N$ als farbloses krystallinisches Pulver vom Schmelzpunkt 174°, unlöslich in Wasser, wenig löslich in Alkohol⁵⁾. C. H.

Phtalalkohol $C_6H_4(CH_2OH)_2$ (1:2) wurde von Hessert¹⁾ durch Reduction des Phtalchlorids (s. Phtalsäure) mit Natriumamalgam in essigsaurer Lösung dargestellt. Er bildet sich ferner aus Orthoxylylenbromid $C_6H_4(CH_2Br)_2$ beim Kochen mit Sodalösung²⁾.

Zur Darstellung werden 20 Thle. Phtalychlorid in 100 Thln. Eisessig gelöst und unter Kochen ein Ueberschuss von Natriumamalgam eingetragen, mit Wasser verdünnt, die sich ausscheidenden Harze entfernt und die Flüssigkeit mit Aether extrahirt. Der nach dem Verdunsten des Aethers hinterbleibende Rückstand wird auf dem Wasserbade erhitzt, um die Essigsäure zu entfernen, dann mit Wasser ausgekocht, wobei auf Nene harzige Körper zurückbleiben, und die Lösung nochmals mit Aether ausgeschüttelt. Nach dem Verdunsten des Aethers hinterbleibt ein Syrup, der in der Winterkälte zu einer körnigen Krystallmasse erstarrt. Es schmilzt zwischen 56° und 62°, ist in Aether und Alkohol sehr leicht, in Wasser ziemlich löslich. Concentrirte Schwefelsäure verharzt ihn unter vorübergehender Rothfärbung. Bei Anwendung von viel Schwefelsäure bildet sich unter Wasserabspaltung ein feines gelbliches Pulver, das in allen Lösungsmitteln unlöslich ist, und bei sehr hoher Temperatur unter Verkohlungs schmilzt³⁾. Salpetersäure oxydirt ihn zu Phtalid, Kaliumpermanganat zu Phtalsäure¹⁾, Chromsäuregemisch giebt neben Phtalid ein Oel mit Aldehydeigenschaften (Phtalaldehyd?)³⁾, bei der Einwirkung von Jodwasserstoffsäure und amorphem Phosphor entsteht zunächst Orthoxylylenjodid⁴⁾, bei weiterer Einwirkung o-Xylol¹⁾. Salzsäure verwandelt ihn leicht in das Chlorid $C_6H_4(CH_2Cl)_2$ s. unter o-Xylol.

Das durch Acetylchlorid entstehende Diacetat $C_6H_4(CH_2OC_2H_5O)_2$ schmilzt bei 37°. — Der Diäthyläther $C_6H_4(CH_2OC_2H_5)_2$ bildet sich nach Leser⁴⁾ beim Kochen des Orthoxylylenbromids mit alkoholischem Kali. Farbloses, angenehm riechendes Oel vom Siedepunkt 247° bis 249°. C. H.

Phtalamid, Naphtalamid nannte Marignac die Phtalaminsäure; Gerhardt bezeichnete mit Phtalamid das Phtalimid s. unter Phtalsäure.

Phtalamidsäure, **Phtalamsäure** syn. Phtalminsäure s. u. Phtalsäure.

Phtalamin nannten Schützenberger und Willm^{*)} eine Base $C_6H_9NO_3$ (?), welche in dem rohen durch Reduction des Nitronaphtalins mit Eisen und Essigsäure erhaltenen Naphtylamin angetroffen werden und durch Behandeln mit Schwefelsäure, mit welcher sie ein löslicheres Salz bildet als das Naphtylamin, abgeschieden werden soll. Aus ihrem Sulfat wird die freie Base durch Ammoniak in Oeltropfen, die schwerer als Wasser sind, gefällt. Sie besitzt den Geruch und Geschmack des Naphtalins. Ihre Salze röthen sich weniger leicht. Mit Jodäthyl verbindet sie sich zu einer blätterigen Masse $C_6H_9(C_2H_5)NO_2J$. Das daraus ausgeschiedene Aethylderivat ist ölig, gegen 300° flüchtig und veränderlich an der Luft. C. H.

Phtalanil syn. Phenylphtalimid.

Phtalanilsäure syn. Phenylphtalaminsäure s. unter Phtalsäure.

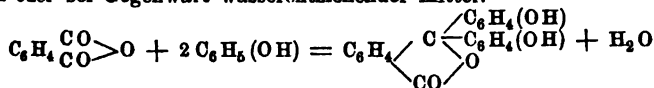
Phtalëine. Die Phtalëine bilden eine von A. Baeyer^{3) 23)} entdeckte und ausführlich untersuchte Gruppe von Verbindungen, welche durch Vereinigung eines Moleküls Phtalsäure mit 2 Mol. eines aromatischen Phenols (oder Amins) unter Wasseraustritt entstehen. Ihre Bildung erfolgt allgemein durch Ersatz eines

Phtalalkohol: ¹⁾ Hessert, Ber. 1879, S. 646. — ²⁾ Baeyer u. Perkin jun., Ebend. 1884, S. 124. — ³⁾ Hjelt, Ebend. 1885, S. 2880; 1886, S. 411, 1538. — ⁴⁾ Leser, Ebend. 1884, S. 1825.

^{*)} Compt. rend. 47, p. 82; J. pr. Chem. (1) 74, S. 75; JB. 1858, S. 356.

Phtalëine: ¹⁾ H. v. Pechmann, Ber. 13, S. 1608. — ²⁾ Edmund Knecht, Ann. Chem. 215, S. 83. — ³⁾ Ad. Baeyer, Ber. 4, S. 658. — ⁴⁾ Ad. Baeyer, Ebend. 9, S. 1230. — ⁵⁾ Ad. Baeyer, Ann. Chem. 202, S. 68. — ⁶⁾ Ad. Baeyer u. H. Caro, Ber. 7, S. 968. — ⁷⁾ Bodewig, Zeitschr. Kryst. 1, S. 72. — ⁸⁾ Ad. Baeyer u. J. B. Burkhardt, Ann. Chem. 202, S. 111; Ber. 11, S. 1297. — ⁹⁾ Ad. Baeyer u. J.

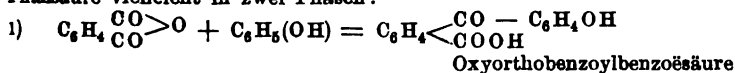
Ketonsauerstoffatome im Phtalsäureanhydrid (resp. zweier Chloratome im Phtalylchlorid) durch zwei Phenol- (oder Amin-) reste beim Erhitzen der Substanzen für sich oder bei Gegenwart wasserentziehender Mittel:



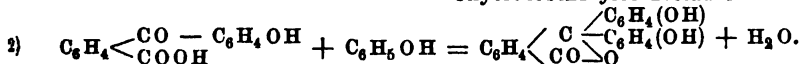
Phtalsäureanhydrid + Phenol

Phenolphthalëin

Zu analogen Producten gelangt man durch Condensation von Orthobenzoylbenzoesäure mit Phenolen¹⁾. Der Process verläuft daher auch bei Anwendung von Phtalsäure vielleicht in zwei Phasen:

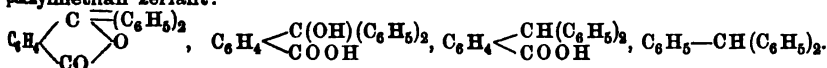


Oxyorthobenzoylbenzoesäure

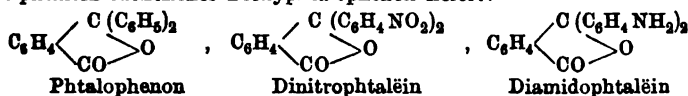


Der Beweis für die Richtigkeit dieser Structurformel¹⁷⁾ der Phtalëine wurde von A. v. Baeyer beigebracht: 1) durch die Feststellung der Constitution des

Phtalophenons (Benzolphtalëins) als Diphenylphtalid $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{C} \\ \text{CO} \end{array} \begin{array}{c} \text{C} \\ \text{CO} \end{array} (\text{C}_6\text{H}_5)_2$; 2) durch die Ueberführung desselben in Phenolphthalëin. Phtalophenon nimmt beim Kochen mit alkoholischem Natron Wasser auf und verwandelt sich in das Natronsalz einer unbeständigen Oxyssäure, welche in alkalischer Lösung durch Zinkstaub reducirt wird und dann beim Erhitzen mit Baryt in Kohlensäure und Triphenylmethan zerfällt:



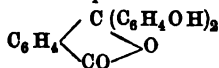
Andererseits lässt sich aus Phtalophenon durch Einwirkung von Salpetersäure ein Dinitroderivat darstellen, das nach der Reduction beim Diazotiren ein mit Phenolphthalëin identisches Dioxyphtalphenon liefert:



Phtalophenon

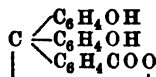
Dinitrophtalëin

Diamidophtalëin

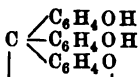


Dioxyphtalëin, Phenolphthalëin.

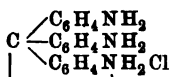
Die Phtalëine sind hiernach als Derivate des Lactons der Triphenylcarbinolorthocarbonsäure (Diphenylphtalids) zu betrachten, und stehen als solche in nahem Zusammenhang mit anderen Triphenylmethanderivaten, dem Aurin, dem Fuchsin etc.:



Phenolphthalëin



Aurin



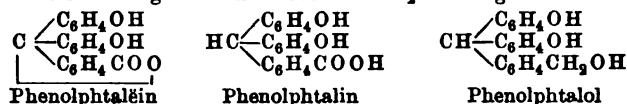
Fuchsin

B. Burkhardt, Ber. 11, S. 1299; Ann. Chem. 202, S. 126. — ¹⁰⁾ H. Caro u. C. Gräbe, Ber. 11, S. 1348, 1349. — ¹¹⁾ C. Liebermann, Ebend. 11, S. 1434. — ¹²⁾ W. Städel u. Fr. Gail, Ebend. 11, S. 746. — ¹³⁾ W. Städel u. E. Sauer, Ebend. 11, S. 1747. — ¹⁴⁾ Ad. Baeyer u. C. Schraube, Ann. Chem. 202, S. 121; Ber. 11, S. 755. — ¹⁵⁾ Ad. Baeyer, Ann. Chem. 212, S. 347. — ¹⁶⁾ C. Friedel u. J. M. Crafts, Compt. rend. 11. juni 1877; Revue scientifique 2. mars 1878; Ann. ch. phys. [6] 1, p. 449. — ¹⁷⁾ Ad. Baeyer, Ber. 12, S. 642; Ann. Chem. 202, S. 50. — ¹⁸⁾ K. Buchka, Ann. Chem. 212, S. 249; Ber. 14, S. 1326. — ¹⁹⁾ O. Gürke, Ann. D. R. P. Nr. 30648 u. 32830. — ²⁰⁾ C. Seuberlich, Ber. 10, S. 42. — ²¹⁾ Dingl. pol. J. 229, S. 178. — ²²⁾ Chem. Ind. 4, S. 86. — ²³⁾ Ad. Baeyer, Ber. 4, S. 555. — ²⁴⁾ vergl. Durand, Bull. de la Soc. ind. de Mulhouse 1878, p. 326; Prudhomme, Ebend. 1879, p. 867. — ²⁵⁾ O. Fischer, Ann. Chem. 206, S. 83. — ²⁶⁾ O. Fischer, Ber. 12, S. 1692. — ²⁷⁾ O. Fischer, Ebend. 10, S. 1623. — ²⁸⁾ F. Grimm, Ebend. 6, S. 506. — ²⁹⁾ A. G. Eckstrand, Ebend. 11, S. 713. — ³⁰⁾ A. Terisse, Ann. Chem. 227, S. 133.

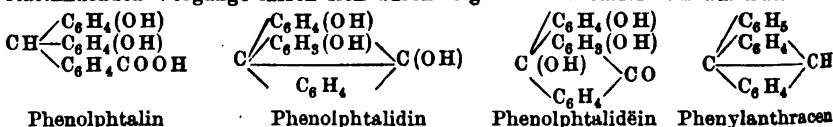
Obwohl sämmtlich Abkömmlinge derselben Muttersubstanz des Diphenylphtalids, zeigen die Phtaläine der verschiedenen Phenole in physikalischer wie in chemischer Beziehung grosse Abweichungen von einander, was wesentlich auf die Zahl und relative Stellung der Hxydoxyle zu einander und zum Methankohlenstoff zurückzuführen ist.

Die Phtaläine einwerthiger Phenole sind farblos. Der Eintritt des Methankohlenstoffs in den Benzolkern erfolgt in Parastellung zum Hydroxyl; wenn letztere besetzt ist (wie beim Parakresol) in die Ortho- oder Metastellung, gleichzeitig tritt in diesem Falle eine Wasserabspaltung zwischen zwei Phenolhydroxylen ein unter Bildung eines Phtaläin-anhydrids. Dieser Vorgang findet daher bei den Phtaläinen zwei- und dreiwertiger Phenole stets statt. Von diesen zeichnen sich die Phtaläine des Resorcins, Isorcins, Kresorcins durch intensive Färbung und zum Theil abweichende Eigenschaften aus, die durch den symmetrischen Eintritt des Methankohlenstoffs ($C:OH:OH = 1:3:5$) bedingt zu sein scheinen³⁾, da das Phtaläin des Orcins, in dem dieses Wasserstoffatom durch CH_3 vertreten ist, keine Färbung besitzt. Ebenso sind Diresorcinphtaläin (vielleicht aus demselben Grunde), ferner Brenzcatechin und Hydrochinonphtaläin ungefärbt, während Pyrogallolphtaläin (Galläin) und Phloroglucinphtaläin eine charakteristische Färbung zeigen. Alle OH enthaltenden Phtaläine lösen sich in verdünnten kautischen Alkalien mit intensiver Farbe zu unbeständigen, durch Kohlensäure zerlegbaren Salzen. Ueberschuss von Alkali zerstört die Farbe vermuthlich unter Sprengung des Lactonringes und Bildung der entsprechenden substituirten Triphenylcarbinolcarbonsäuren, die jedoch beim Ansäuern ihrer Lösung wieder spontan in ihr Lacton übergehen. Bei höherer Temperatur werden die Phtaläine von concentrirtem Alkali in verschiedener Weise unter Abspaltung eines oder zweier Phenylreste zersetzt.

Reductionsmittel entfärben die alkalische Lösung der Phtaläine und führen dieselben in farblose Phtaline über, welche aber schon durch den Sauerstoff der Luft in erstere zurückverwandelt werden. Dieselben sind als Derivate der Triphenylmethan-carbonsäure aufzufassen. Bei weitergehender Reduction wird die Carboxylgruppe unter Bildung von Phtalolen in CH_2OH umgewandelt:



Beim Behandeln mit concentrirter Schwefelsäure gehen die meisten Phtaline unter Wasserabspaltung in sogenannte Phtalidine über, welche sehr leicht durch Oxydationsmittel in die den Phtaläinen isomeren Phtalidäine verwandelt werden. Beide Verbindungen sind Abkömmlinge des Phenylanthracens und die hierbei stattfindenden Vorgänge lassen sich durch folgende Structurformeln ausdrücken:



Die hier angegebenen Reactionen sind nicht auf Phtalsäure beschränkt. Substitutionsproducte derselben geben unter analogen Bedingungen Veranlassung zur Bildung entsprechend substituirter Phtaläine und die Atomgruppierung der (Ortho-)dicarbonsäuren $CO_2H-C-CO_2H$ scheint allgemein zu ähnlichen Condensationen zu befähigen.

— ³¹⁾ E. Nölting u. Collin, Ber. 17, S. 258. — ³²⁾ Nencki u. Sieber, J. pr. Chem. [2] 23, S. 153. — ³³⁾ R. Burkhardt, Ber. 17, S. 1598; 18, S. 2864. — ³⁴⁾ A. Piutti, Gaz. chim. 13, p. 542. — ³⁵⁾ A. Piutti, Ebend. 14, p. 470. — ³⁶⁾ A. Baeyer u. G. Fraude, Ann. Chem. 202, S. 153. — ³⁷⁾ V. B. Drewsen, Ebend. 212, S. 340. — ³⁸⁾ H. de Blonay, Bull. soc. chim. 1888, p. 100. — ³⁹⁾ M. C. Traub, Arch. Pharm. 1885, S. 536. — ⁴⁰⁾ Jul. Grabowski, Ber. 4, S. 661, 725. — ⁴¹⁾ E. A. Letts, Ebend. 12, S. 1651. — ⁴²⁾ H. v. Pechmann, Ebend. 14, S. 1859. — ⁴³⁾ C. Friedel u. Crafts, Bull. soc. chim. 35, p. 505. — ⁴⁴⁾ vergl. Döbner, Ber. 10, S. 1968. — ⁴⁵⁾ Ebend. 11, S. 1349. — ⁴⁶⁾ Ebend. 11, S. 755. — ⁴⁷⁾ W. Hemilian, Ber. 16, S. 2360. — ⁴⁸⁾ C. Nourrisson, Ebend. 19, S. 2106. — ⁴⁹⁾ L. Gresly, Ann. chim. p. 234, 242. — ⁵⁰⁾ Graebe, Ber. 18, S. 1126. — ⁵¹⁾ Alfred Rée, Ann. Chem. 233, S. 219. — ⁵²⁾ A. Le Royer, Ebend. 238, S. 355. — ⁵³⁾ C. Graebe, Ebend. 238, S. 330.

[Vergl. darüber die analogen Reactionen der Naphtalsäure³⁰⁾, o-Pyridindicarbonsäure³¹⁾, Bernsteinsäure³²⁾, Maläinsäure³³⁾ u. a.].

Diphenylphthalid.

Phthalophenon, Benzolphthaläin $C_{20}H_{14}O_2 = \text{C} \begin{array}{l} \diagup C_6H_5 \\ \diagdown C_6H_4COO \end{array}$. Bildet sich

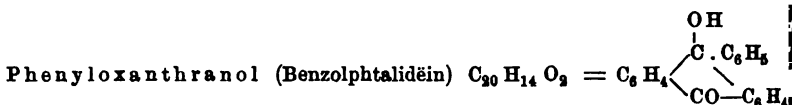
bei der Einwirkung von Aluminiumchlorid auf eine Lösung von Phthalylchlorid¹⁶⁾, Orthobenzoylbenzoesäure oder besser Orthobenzoylbenzoesäureanhydrid⁴²⁾ in Benzol (Friedel-Crafts'sche Reaction), und wird am zweckmässigsten¹⁷⁾ durch allmähliges Eintragen von 60 bis 70 g unzersetzten Aluminiumchlorids in eine Lösung von 80 g Phthalylchlorid in 320 g reinem Benzol bei 40°, Abdestilliren des meisten Benzols, Auskochen des Rückstandes mit verdünnter Natronlauge und Umkrystallisiren aus Alkohol gewonnen. Aus verdünntem Alkohol scheidet es sich in perlmutterglänzenden Schuppen ab, die bei 115° (112° B.) schmelzen, unter gewöhnlichem Druck über 360°, unter 40 mm bei 320° unzersetzt destilliren. Es löst sich leicht in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, ist in Alkalien unlöslich und wird von concentrirter Schwefelsäure in der Kälte mit grüngelber Farbe aufgenommen, die beim Erhitzen violett wird.

Beim Eintragen in das zehnfache Gewicht concentrirter Salpetersäure (spec. Gew. 1,5) bildet sich ein Gemenge zweier isomerer Dinitrophthalophenone $C_{20}H_{12}(NO_2)_2O_2$ ¹⁷⁾. Durch Einwirkung von Zinn und Salzsäure werden dieselben in zwei Diamidophthalophenone übergeführt, die sich durch Krystallisiren aus Alkohol von einander trennen lassen. Die schwerer lösliche Verbindung scheidet sich aus Alkohol in diamantglänzenden, dicken Platten aus, die bei 179° bis 180° schmelzen, sich ziemlich schwer in Alkohol und Aether, schwerer in Benzol und Wasser, nicht in Ligroin lösen. Von Essigsäure wird die Verbindung mit roth-violetter Farbe, von Salzsäure ohne Färbung aufgenommen. Concentrirte Schwefelsäure liefert beim Erhitzen Anthrachinon, Holzgeist und wenig Salzsäure, bei 180° einen grünen Farbstoff (Dimethylanilinphthaläin?). Mit salpetriger Säure in saurer Lösung erwärmt geht das Diamidodiphenylphthalid in die entsprechende Dioxyverbindung über, die sich mit Phenolphthaläin in jeder Beziehung identisch erwies. Aus den alkoholischen Mutterläugen der ersten Darstellung krystallisirt beim Eindampfen in geringerer Menge ein isomeres Diamidodiphenylphthalid vom Schmelzpunkt 205°.

Beim Kochen mit überschüssigem alkoholischen Kali löst sich Diphenylphthalid unter Wasseraufnahme und bleibt auch nach dem Wegkochen des Alkohols auf Zusatz von Wasser in Lösung. Säuren fällen daraus Diphenylphthalid, indem die zunächst freigemachte Triphenylcarbinolorthocarbonsäure spontan in ihr Lacton übergeht. Reducirt man dagegen die alkalische Lösung durch Kochen mit Zinkstaub, so fallen auf Säurezusatz farblose Nadelchen von Triphenylmethanorthocarbonsäure $C_{20}H_{16}O_2$ (Benzolphthalin), die sich nicht in Wasser, leicht in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, sowie in verdünnten kautischen und kohlensauen Alkalien lösen und durch Oxydationsmittel (Chromsäure und Eisessig) in Diphenylphthalid zurückverwandelt werden. Die Verbindung schmilzt bei 155° bis 157° und ist bei vorsichtigem Erhitzen unzersetzt flüchtig. Bei der Destillation mit Baryt zerfällt sie glatt in Kohlensäure und Triphenylmethan. Ueber eine Bildung der Säure aus Phenylphthalid und Benzol bei Gegenwart von Aluminiumchlorid vergl. Gresly⁴⁹⁾.

Phenylantranhol (Benzolphthalidin) $C_{20}H_{14}O = C_6H_4 \begin{array}{l} \diagup C-C_6H_5 \\ \diagdown C-C_6H_4 \\ \text{(OH)} \end{array}$. Man

löst 1 Thl. fein zerriebener Triphenylmethancarbonsäure in 3 Thln. concentrirter Schwefelsäure, fällt mit Wasser, extrahirt den körnig krystallinischen Niederschlag mit kalter verdünnter Sodälösung und krystallisirt den Rückstand aus Alkohol. Gelbe Nadelchen vom Schmelzpunkt 141° bis 144°, die sich mit gelber Farbe beim Erwärmen in verdünnten kautischen und kohlensauen Alkalien, sowie in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, in Aether mit grüngelber Fluorescenz lösen. Beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid auf 140° bildet sich eine in gelben Nadeln krystallisirende Monacetylverbindung $C_{20}H_{18}O(C_2H_5O)$ vom Schmelzpunkt 165° bis 166°.



Bildet sich durch Oxydation des Phenylanthranols am besten bei kurzem Kochen desselben in Eisessig mit überschüssigem chromsauren Kali; es scheidet sich beim Eingiessen in viel Wasser in weissen käsigen Flocken ab und krystallisirt aus Eisessig in farblosen rhombischen Täfelchen, die sich am Licht roth färben und bei 205° schmelzen. Die Verbindung ist in Wasser unlöslich, leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. Von concentrirter Schwefelsäure wird sie mit intensiv purpurrother Farbe aufgenommen, die beim Erhitzen unter Bildung von Sulfosäuren in blau, weiter in violett umschlägt. Versetzt man die rothe Lösung in Schwefelsäure mit Benzol, so geht die Farbe nach einiger Zeit in grün über unter Bildung eines nicht näher untersuchten Condensationsproductes $\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{O}$, das aus Benzol-Alkohol in farblosen Krystallen erhalten werden kann. Durch Einwirkung von Acetylchlorid oder Essigsäureanhydrid bildet sich eine Monoacetylverbindung, die nicht im reinen Zustande isolirt wurde. Zinkstaub und Eisessig reduciren das Phenylloxanthranol beim Erhitzen zu Phenylanthranol.

Beim Destilliren des Phenylanthranols über Zinkstaub bildet sich Phenylanthracen $\text{C}_{14}\text{H}_{10}$, die Muttersubstanz der oben beschriebenen Verbindung, s. unter Phenyl Bd. V, S. 208.

Von Homologen des Phtalophenons wurden dargestellt:

Methyldiphenylphtalid⁴⁷⁾ $\text{C}_{21}\text{H}_{16}\text{O}_2$. Diphenylparaxylylmethan (aus Benzhydrol, p-Xylol und Phosphorsäureanhydrid) wird bei 12- bis 15st ndigem Kochen mit Chromsäuremischung unter Oxydation der Methylgruppen und des Methanwasserstoffatoms in ein Gemenge dreier Verbindungen übergeführt. Die in Soda unlösliche krystallisirt aus Alkohol in grossen farblosen Prismen vom Schmelzpunkt 179°, und sublimirt über 360° unzersetzt. Sie besitzt die Zusammensetzung eines Methyldiphenylphtalids und zeigt in ihrem Verhalten völlige Uebereinstimmung mit Diphenylphtalid, weshalb wegen der Darstellung der nachfolgend aufgeführten Derivate auf letzteres verwiesen sei.

Methyltriphenylmethan-carbonsäure $\text{C}_{31}\text{H}_{18}\text{O}_2$. Durchsichtige tafelförmige Krystalle vom Schmelzpunkt 217°; destillirt unzersetzt und spaltet sich beim Erhitzen mit Barythydrat in Kohlensäure und Methyltriphenylmethan. Schmelzpunkt 62°.

Bariumsalz $\text{C}_{31}\text{H}_{17}\text{O}_2\text{Ba} + 2\text{H}_2\text{O}$, aus 70 proc. Alkohol, fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol wie sämmtliche Salze der Säure.

Silbersalz $\text{C}_{31}\text{H}_{17}\text{O}_2\text{Ag}$. Weisse, in Wasser unlösliche Nädelchen.

Concentrirte Schwefelsäure condensirt die Säure zu Methylphenylanthranol $\text{C}_{21}\text{H}_{16}\text{O}$. Hellgelbe glänzende Tafeln, die bei 157° unter Braunfärbung schmelzen und durch Oxydationsmittel, Eisessig und chromsaures Kali leicht in Methylphenylloxanthranol $\text{C}_{21}\text{H}_{16}\text{O}_2$ umgewandelt werden. Farblose, rhombische, perlmutterglänzende Täfelchen vom Schmelzpunkt 195°.

Methylphenylanthracen $\text{C}_{21}\text{H}_{16}$. Durch Destillation von Methylphenylanthranol über Zinkstaub; krystallisirt aus Alkohol in gelben Spiessen vom Schmelzpunkt 119°. Seine Lösungen fluoresciren stark blau; mit Pikrinsäure vereinigt es sich zu rothen Krystallen einer Doppelverbindung.

Bei der Oxydation des Methyldiphenylphtalids mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung bildet sich unter Umwandlung der Methylgruppe in Carboxyl

Phtalophenon-carbonsäure (Triphenylmethan-anhydrocarbons ure) $\text{C}_{31}\text{H}_{14}\text{O}_4$, welche daher auch in dem Soda löslichen Oxydationsproduct von Diphenylparaxylylmethan neben Methyltriphenylcarbinolmetacarbons ure enthalten ist und sich von letzterer durch grössere Löslichkeit in Alkohol und Eisessig unterscheidet. Aus Eisessig krystallisirt die Säure in feinen Nadeln oder durchsichtigen Tafeln, die bei 244° bis 246° schmelzen und unzersetzt destilliren.

Das Silbersalz $\text{C}_{31}\text{H}_{13}\text{O}_4\text{Ag}$ krystallisirt aus 50 proc. Alkohol in feinen, am Licht sich schwärzenden Nadeln.

Bei vorsichtigem Schmelzen mit Kali spaltet sich die Säure in Benzophenon und Terephthalsäure; bei der Destillation mit Baryt entsteht Benzol und Benzophenon. Zinkstaub reducirt sie in alkalischer Lösung zu Triphenylmethan-dicarbonsäure $\text{C}_{21}\text{H}_{16}\text{O}_4$. Feine Nadeln vom Schmelzpunkt 278° bis 280°, leicht löslich in Alkohol, Aether und Eisessig.

Bariumsalz $\text{C}_{21}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{Ba} + 5\text{H}_2\text{O}$. Feine seidenglänzende Nadeln.

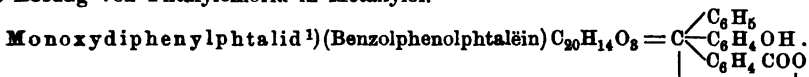
Silbersalz $\text{C}_{21}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{Ag}_2$. Unlöslicher, amorpher, weisser Niederschlag. Die grüngelbe Farbe ihrer Lösung in concentrirter Schwefelsäure geht bei vorsich-

tigem Erwärmen durch grün, blau, violett in purpurroth über. Beim Destilliren mit Alkalien bildet sich glatt Triphenylmethan. Oxydationsmittel führen die Säure in Phthalophenoncarbonsäure zurück.

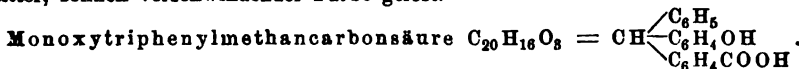
Phenyltolylphthalid⁴³⁾, durch Einwirkung von Aluminiumchlorid auf eine Lösung von Benzoylbenzoesigsäureanhydrid in Toluol. Unzersetzt destillirbar.

Ditolylphthalid⁴³⁾, Nebenproduct bei der Darstellung von Toluylbenzoesäure.

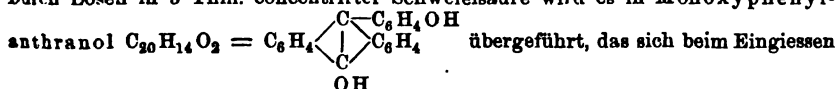
Dimetaxylylphthalid³⁸⁾, durch Einwirkung von Aluminiumchlorid auf eine Lösung von Phthalylchlorid in Metaxylol.



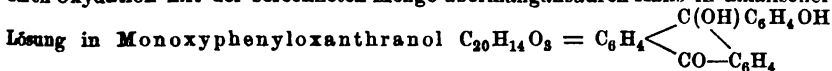
2 Thle. Orthobenzoylbenzoesäure werden mit 1 Thl. Phenol und 3 Thln. Zinnchlorid 1 bis 1½ Stunden auf 115° bis 120° erhitzt, die braunrothe Schmelze mit heissem Wasser wiederholt extrahirt, und der Rückstand in Natronlauge gelöst. Durch concentrirte Salmiaklösung fällt Monoxydiphenylphthalid als braunes, allmählig erstarrendes Oel, das durch längeres Kochen mit Thierkohle in alkoholischer Lösung gereinigt, durch Umkrystallisiren aus wasserfreiem Aether auf Zusatz von Ligroin in farblosen Krystallen vom Schmelzpunkt 155° erhalten werden kann. Von den gewöhnlichen Lösungsmitteln wird es leicht aufgenommen; in Ligroin und Wasser ist es fast unlöslich. Die Verbindung zeigt in ihrem Verhalten vollständige Analogie mit Phenolphthaläin (Dioxydiphenylphthaläin). Sie löst sich in fixen und kohlensauren Alkalien mit rothvioletter Farbe, die auf Zusatz überschüssiger Alkalilauge oder beim Erwärmen verschwindet, in concentrirter Schwefelsäure in der Kälte unverändert mit gelbrother Farbe, beim Erwärmen auf 100° tritt Spaltung in Phenol und Benzoylbenzoesäure ein, wobei letztere sofort zu Anthrachinon condensirt wird. Beim Schmelzen mit Kali zerfällt sie in Benzoesäure und Benzoylphenol (Oxybenzophenon) C₁₃H₁₀O₂, Schmelzpunkt 132°, dessen Benzoylverbindung aus Alkohol in Blättchen vom Schmelzpunkt 112° bis 113° krystallisirt⁴⁴⁾. Bei einstündigem Kochen mit 5 Thln. Essigsäureanhydrid und 1 Thl. essigsaurem Natron bildet sich Monacetylmonoxydiphenylphthalid C₂₂H₁₆O₄, Schmelzpunkt 135° bis 136°; beim Bromiren in alkoholischer Lösung (5 Thle.) mit 3 Thln. Brom in Eisessig (1:1), Dibrommonoxydiphenylphthalid C₂₀H₁₂Br₂O₃, das aus Alkohol in Spiessen vom Schmelzpunkt 196° krystallisirt, von concentrirter Schwefelsäure in Dibromphenol und Anthrachinon gespalten wird, und beim Behandeln mit Essigsäureanhydrid in eine Acetylverbindung C₂₀H₁₁Br₂O₃ (C₂H₅O), Schmelzpunkt 170° bis 172°, übergeht. Von Alkalien wird es mit blauvioletter, schnell verschwindender Farbe gelöst.



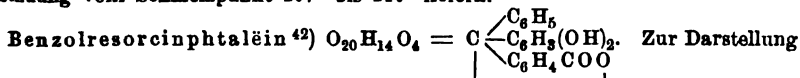
Diese dem Phthalin entsprechende Verbindung bildet sich bei der Reduction des Monoxydiphenylphthalids in alkalischer Lösung mit Zinkstaub, krystallisirt aus verdünntem Alkohol in farblosen glänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt 210° und wird durch Oxydationsmittel wieder in Monoxydiphenylphthalid zurückverwandelt. Durch Lösen in 3 Thln. concentrirter Schwefelsäure wird es in Monoxyphenyl-



der braungrünen Lösung in Wasser in gelben amorphen Massen abscheidet, in ätherischer Lösung die charakteristische grüne Fluorescenz der Phthalidine zeigt und durch Oxydation mit der berechneten Menge übermangansauren Kalis in alkalischer

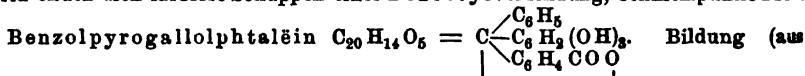


verwandelt wird. Gelbliche Krystalle, die unter vorherigem Erweichen (bei 175°) unter Bräunung bei 194° schmelzen, von Alkalien mit gelber, von concentrirter Schwefelsäure mit rothvioletter Farbe (Absorptionsspectrum des Phenolphthalidäins) aufgenommen werden und eine aus Alkohol in Nadeln krystallisirende Monoacetylverbindung vom Schmelzpunkt 207° bis 210° liefern.



dieser dem Phenolphthaläin isomeren Verbindung erhitzt man 2 Thle. Benzoylbenzoesäure mit 1 Thl. Resorcin eine Stunde auf 195° bis 200°, extrahirt die

Schmelze mit heissem Wasser und scheidet aus der Lösung des Rückstandes in verdünntem ammoniakalischen Alkohol das Phtaläin durch Verjagen des Ammoniaks auf dem Wasserbade ab. Durch wiederholtes Umlösen aus Aceton und Umkrystallisiren aus Chloroform wird es von gleichzeitig gebildeten, amorphen, braunen Condensationsproducten des Resorcins (vergl. Ber. 10, S. 1464), die sich in Alkalien mit rother Farbe und stark grüner Fluorescenz lösen, getrennt. Es krystallisirt aus Chloroform mit 1 Mol. CHCl_3 , schmilzt unter Verlust von Chloroform bei 113° bis 114° , chloroformfrei bei 175° bis 176° ; bei längerem höheren Erhitzen (200°) tritt Zersetzung ein unter Bildung rother, in Alkalien mit grüner Fluorescenz löslicher Substanzen. In den gebräuchlichen Lösungsmitteln ist es leicht, in heissem Wasser wenig, in Ligroin unlöslich. Alkalien lösen es ohne Fluorescenz mit brauner Farbe; beim Kochen concentrirter Lösungen tritt Spaltung in Resorcin und Benzoylbenzoesäure ein. Concentrirte Schwefelsäure nimmt es mit rothgelber Farbe auf, beim Erwärmen bildet sich Anthrachinon. Concentrirte Salzsäure färbt die wässrige oder alkoholische Lösung intensiv blaugrün unter Bildung eines unbeständigen Additionsproductes (vergl. Orcinphtaläin). Zweistündiges Kochen mit 2 bis 3 Thln. Essigsäureanhydrid führt das Phtaläin in einen Diacetyläther $\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{O}_4(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2$ über; gut ausgebildete Prismen vom Schmelzpunkt 137° aus Alkohol. Bei Einwirkung von 2 Mol. Brom auf die essigsäure Lösung des Phtaläins entsteht ein Dibromsubstitutionsproduct — farblose, in Alkalien mit gelbbrauner Farbe lösliche Nadeln, Schmelzpunkt 219° — während überschüssiges Brom Spaltung in Benzoylbenzoesäure und Tribromresorcin, Schmelzpunkt 103° , bewirkt (vergl. o-Kresolphtaläin). Das entsprechende Phtalin (Dioxytriphenylmethancarbonsäure) $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{O}_4$ bildet sich bei der Reduction des Phtaläins in ammoniakalischer Lösung mit Zinkstaub, krystallisirt aus Essigsäure in glänzenden Krystallkörnern vom Schmelzpunkt 184° , und giebt mit concentrirter Schwefelsäure die Phtalidäinreaction. Condensirt man Benzoylbenzoesäure und Resorcin bei Gegenwart von Eisessig und Schwefelsäure (4 Thle.), so bildet sich vorzugsweise Benzolresorcinphtaläinanhydrid $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{O}_4$, das in den gebräuchlichen Lösungsmitteln unlöslich, in Nitrobenzol leicht löslich ist und von Alkalien schwierig mit der Farbe des Broms aufgenommen wird. Auf Zusatz von Essigsäure und Alkohol scheidet es sich daraus in farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 285° ab. Längere Einwirkung von Alkalien bewirkt Spaltung in normales Phtaläin, beim Kochen mit Essigsäureanhydrid bilden sich farblose Schuppen einer Diacetylverbindung, Schmelzpunkt 245° .



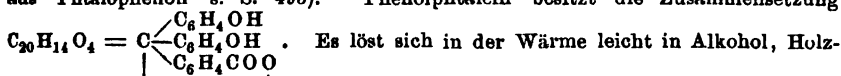
Pyrogallol und Benzoylbenzoesäure) und Reinigung analog der Resorcinverbindung. In reinem Zustande krystallisirt es aus Eisessig in farblosen vierseitigen Täfelchen mit einem Molekül $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$, Schmelzpunkt 189° bis 190° . Leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, wenig in Wasser, unlöslich in Ligroin. Von Alkalien wird es mit schön grüner, beim Stehen braun werdender Farbe, von concentrirter Schwefelsäure rothbraun gelöst. Concentrirte Salzsäure färbt die alkoholische Lösung blaugrün, Eisenchlorid blau, unter Abscheidung schwarzer Flocken. Essigsäureanhydrid liefert beim Kochen fast unlösliche farblose Nadelchen einer Triacetylverbindung, Schmelzpunkt 231° . Bei der Reduction mit Eisessig und Zinkstaub bildet sich ein leicht zersetzliches Phtalin, das mit concentrirter Schwefelsäure die Phtalidäinreaction liefert.

Phtaläine einwerthiger Phenole.

Dioxydiphenylphtalide.

Phenolphtaläin^{3) 4) 5)}. Darstellung. Man erhitzt 1,5 Thle. Phtalsäureanhydrid, 2 Thle. Phenol und 2,5 Thle. Zinnchlorid 5 Stunden auf 115° bis 120° , behandelt die braunrothe Schmelze mit wenig Wasser, löst den Rückstand in kohlen-saurem Natron und fällt aus dem Filtrat das Phtaläin durch Salzsäure. Ausbeute 2,1 Thle. Oekonomischer wenn auch mit geringerer Ausbeute ist folgendes Verfahren: Eine 115° heisse Lösung von 2,50 Thln. Phtalsäure in 2 Thln. concentrirter Schwefelsäure wird 10 bis 12 Stunden mit 5 Thln. Phenol auf 115° bis 120° (nicht höher!) erwärmt, aus der Schmelze durch wiederholtes Auskochen mit Wasser Phenol und Phtalsäure entfernt und das zurückbleibende Phenolphtaläin durch Umlösen aus verdünnter Natronlauge von Nebenproducten (Phenolphtaläinanhydriden) getrennt. Zur völligen Reinigung wird es aus (6 bis 8 Thln.) Alkohol unter Anwendung von Thierkohle umkrystallisirt. Ausbeute an reinem Phtaläin ca.

75 Proc. des angewandten Phtalsäureanhydrids. (Ueber Bildung von Phenolphthalëin aus Phtalophenon s. S. 493). Phenolphthalëin besitzt die Zusammensetzung

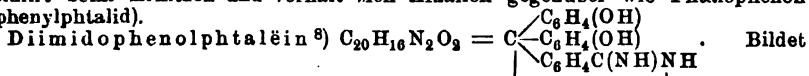


geist und Eisessig und krystallisirt daraus in kleinen, farblosen, glänzenden Zwillingsskrystallen des triklinen Systems. Durch Wasser, in dem es auch in der Hitze schwer löslich ist, wird es aus seinen Lösungen leicht amorph und harzig ausgefällt. Es schmilzt bei 250° bis 253° und zersetzt sich bei höherer Temperatur. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich in der Kälte unverändert mit gelbrother Farbe, beim Erwärmen auf dem Wasserbade entsteht eine wasserlösliche Sulfosäure, die bei höherem Erhitzen in Phtalsäure und Phenolsulfosäure gespalten wird; bei 200° vereinigen sich dieselben unter Bildung von Oxy- und Erythroxy-anthrachinon⁶⁾.

In kaustischen und kohlensauen Alkalien löst sich Phenolphthalëin mit intensiv violettrother Farbe (Absorptionsstreifen im Grün), die durch Säuren (auch Kohlensäure) wieder aufgehoben wird (Anwendung von Phenolphthalëin als Indicator beim Titiren). Durch überschüssige Kali- oder Natronlauge wird die Lösung ebenfalls entfärbt. Zu den Schwermetallen besitzt Phenolphthalëin nur geringe Verwandtschaft.

Diacetylphenolphthalëin $\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{O}_4(\text{C}_2\text{H}_3\text{O})_2$. Durch 18 stündiges Erhitzen des Phtalëins mit 5 Thln. Essigsäureanhydrid bei 150° bis 160°. Krystallisirt aus Holzgeist in quadratischen, circularpolarisirenden⁷⁾ Täfelchen vom Schmelzp. 143°. Wird von Säuren und Alkalien leicht verseift. Ein Methyläther des Phtalëins bildet sich durch Erhitzen desselben mit Jodmethyl und Kali in alkoholischer Lösung. Ein Monomethyläther wurde in unreinem Zustande beim Erhitzen von Anisolphthaloylsäure, Phenol und Zinnchlorid auf 115° bis 120° als amorphes weisses Pulver erhalten, das von Alkalien mit rothvioletter Farbe aufgenommen wird^{4b)}.

Chlorid des Phenolphthalëins, Dichlordiphenylphtalids $\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{Cl}_2\text{O}_2$. Erhalten durch zweistündiges Erhitzen von Phenolphthalëin mit 1,8 Thln. Phosphorpentachlorid auf 120° bis 125°. Krystallisirt aus Alkohol oder Eisessig in seideglänzenden Blättchen vom Schmelzpunkt 155° bis 156°. Sehr beständige Verbindung; sublimirt beim Erhitzen und verhält sich Alkalien gegenüber wie Phtalophenon (Diphenylphtalid).



sich bei dreistündigem Erhitzen des Phtalëins mit der 10fachen Menge wässerigen Ammoniaks auf 160° bis 170°, wobei die anfänglich violette Farbe in Gelb übergeht. Aus Alkohol + Benzol in farblosen Krystallen, die bei 265° bis 266° unter Rothfärbung schmelzen. Die Verbindung löst sich farblos in verdünnter Kalilauge und wird durch Säuren unverändert ausgefällt. Erwärmen mit concentrirter Salzsäure oder Schwefelsäure scheint Phenolphthalëin zu regeneriren (vergl. die Tetrabromverbindung).

Einwirkung von schmelzendem Kali auf Phenolphthalëin. Dioxybenzophenon $(\text{C}_6\text{H}_4\text{OH})_2\text{CO}$. Bei höherer Temperatur wird Phenolphthalëin von concentrirter Kali- oder Natronlauge glatt in Benzoesäure und Dioxybenzophenon gespalten. Man erhitzt dasselbe mit 4 Thln. Kalihydrat und wenig Wasser, bis die anfänglich violette Farbe der Schmelze in hellroth übergegangen ist. Das hierbei entstehende Dioxybenzophenon $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{O}_2$ schmilzt bei 210° (206°) und destillirt unzersetzt. Kochen mit Essigsäureanhydrid führt es in eine Diacetylverbindung vom Schmelzpunkt 152°, Brom in Eisessig in Tetrabromdioxybenzophenon $\text{C}_{13}\text{H}_2\text{Br}_4\text{O}_2$ (Schmelzpunkt 213° bis 214°) über. Durch Reduction erhält man das leicht zersetzliche Dioxybenzohydrol (vergl. H. Caro und C. Gräbe)^{4b)} resp. ein weiteres Condensationsproduct, dessen Acetylverbindung krystallisirt erhalten wurde und vielleicht der Formel $(\text{C}_6\text{H}_4\text{OC}_2\text{H}_3\text{O})_2\text{CH} - \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_4\text{OC}_2\text{H}_3\text{O})_2$ entspricht.

Die Verbindung ist identisch mit dem aus Aurin¹⁰⁾, Rosanilin¹¹⁾, Dioxydiphenylmethan¹²⁾ und Diamidobenzophenon¹³⁾ dargestellten Dioxybenzophenon. Da dieselbe höchst wahrscheinlich eine Paraverbindung ist, stehen auch im Phenolphthalëin die Hydroxyle zum Methankohlenstoff in der Parastellung.

Substitutionsproducte des Phenolphthalëins.

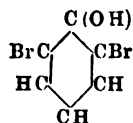
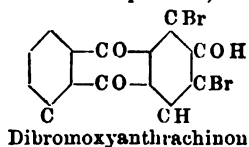
Wie die meisten Phtalëine liefert das Phenolphthalëin vorzugsweise Tetrasubstitutionsderivate, indem je zwei Wasserstoffatome in den Phenolresten durch negative Gruppen vertreten werden.

Tetrabromphenolphthaläin $C_{20}H_{10}Br_4O_4$. Wird am zweckmässigsten dargestellt durch Eingiessen einer Lösung von 10 Thln. Brom in 10 Thln. Eisessig in eine siedende Lösung von 5 Thln. Phenolphthaläin in 20 Thln. Alkohol. Beim Erkalten krystallisirt der grösste Theil des Tetrabromphthaläins (7,5 Thle.) aus, der Rest kann durch Eindampfen der Mutterlauge gewonnen werden. Die Verbindung löst sich schwer in Alkohol und Eisessig und krystallisirt daraus in farblosen Nadeln, die bei 220° bis 230° unter Zersetzung schmelzen. Im Vergleich zum Phenolphthaläin besitzt die Bromverbindung etwas stärker saure Eigenschaften. Sie löst sich in verdünnten Alkalien mit blauvioletter Farbe, die auf Zusatz überschüssigen Alkalies schnell verschwindet. Die alkalische Lösung liefert mit Metallsalzen metallhaltige Niederschläge. Durch einstündiges Kochen des Tetrabromphthaläins mit Essigsäureanhydrid erhält man eine bei 134° schmelzende Diacetylverbindung, welche sich aus heissem Alkohol in kugelförmigen Krystallaggregaten abscheidet. Durch Erhitzen mit Säuren oder Basen wird Tetrabromphthaläin regenerirt.

Tetrabromdiimidophenolphthaläin $C_{20}H_{12}Br_4N_2O_2$. Ammoniak gegenüber verhält sich das Tetrabromphthaläin dem Phtaläin analog, indem durch dreistündiges Erhitzen mit der zehnfachen Menge Ammoniak auf 160° bis 180° zwei Sauerstoffatome durch Imidgruppen ersetzt werden. Die Reaction verläuft glatter als beim Phenolphthaläin. Die Verbindung krystallisirt aus Alkohol in farblosen Nadeln, die sich leicht in Aceton, schwer in Eisessig, Alkohol, Holzgeist, noch schwerer in Aether und Benzol lösen, und über 280° schmelzen. Aus der farblosen Lösung in verdünnter Kalilauge wird sie durch Säuren unverändert in Flocken gefällt. Durch Kochen mit überschüssigem Essigsäureanhydrid werden vier Wasserstoffatome durch Acetyl ersetzt; das hierbei entstehende Tetraacetyltetrabromdiimidophenolphthaläin $C_{30}H_8Br_4N_2O_2(C_2H_3O)_4$ krystallisirt aus Alkohol in seidenglänzenden Nadeln, schmilzt bei 241° und destillirt bei höherem Erhitzen unzersetzt. Concentrirte Schwefelsäure löst es in der Kälte mit schön rother Farbe (charakteristisches Absorptionsspectrum).

Dinitrodibromdiimidophenolphthaläin wurde aus dem Tetrabromproduct durch Einleiten von salpetriger Säure in die alkoholische Lösung erhalten, wobei es in gelben Nadeln ausfällt. Die Imidgruppen bleiben bei der Reaction unangegriffen, während 2 Br durch 2 NO_2 ersetzt werden. (Aehnlich verhält sich Tetrabromphthaläin, vergl. auch Tetrabromfluorescein). Die Verbindung verkohlt beim Erhitzen unter vorheriger Rothfärbung, ist in den gebräuchlichen Lösungsmitteln schwer löslich und wird von verdünnter Kalilauge mit gelbrother Farbe aufgenommen. Concentrirte Schwefelsäure löst Tetrabromphthaläin in der Kälte schwierig, reichlich bei gelindem Erwärmen ohne Veränderung mit gelbrother Farbe. Bei stärkerem Erhitzen bildet sich unter Abspaltung eines bei 55° bis 56° schmelzenden Dibromphenols:

Dibromoxyanthrachinon $C_{14}H_6Br_2O_3$. Man erhält dasselbe am zweckmässigsten durch sechs- bis achtstündiges Erhitzen des Tetrabromphenolphthaläins mit der 20 fachen Menge Schwefelsäure auf 160° bis 170° , Versetzen mit Wasser und Umkrystallisiren des getrockneten Niederschlags aus der 80 fachen Menge Alkohol unter Zusatz von Thierkohle (Ausbeute 70 Proc. der Theorie). Es bildet, aus Alkohol krystallisirt, feine, gelbliche Nadelchen vom Schmelzpunkt 207° bis 208° . löst sich in Alkalien mit hellrothbrauner Farbe und liefert in neutral ammoniakalischer Lösung mit Alaun einen hellgelben, mit Chlorbarium einen braunrothen Niederschlag; durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid erhält man goldgelbe, bei 189° bis 190° schmelzende Nadeln einer Acetylverbindung. Durch zwei- bis dreistündiges Schmelzen mit der zehnfachen Menge 50 proc. Natronlauge bei 200° wird es in Alizarin übergeführt, das durch Umwandlung in die bei 184° schmelzende Acetylverbindung als solches identificirt wurde. Die Structurformel des Dibromoxyanthrachinons ergibt sich aus der des analog entstehenden Brommethyloxyanthrachinons (s. Orthokresolphthaläin):



(Schmelzpunkt 55° bis 56°)

Versetzt man die kalte Lösung von Tetrabromphenolphthaläin in 50 Thln. concentrirter Schwefelsäure unter Abkühlung mit dem gleichen Gewichte Salpeter in 10 Thln. Schwefelsäure, so färbt sich dieselbe intensiv violett unter gleichzeitiger

Entwicklung von Brom. Man fällt nach 5 bis 15 Minuten mit Wasser, wäscht den körnigen Niederschlag nach einander mit Wasser und Alkohol, und kocht schliesslich mit Alkohol und Chloroform, wodurch er sich, ohne in Lösung zu gehen, in violettrote, im auffallenden Lichte stahlblaue Nadeln verwandelt. Die Verbindung besitzt Zusammensetzung und Eigenschaften eines Tetrabrom-

diphenylchinons¹⁴⁾ $\begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_4\text{Br}_2 \\ \text{C}_6\text{H}_4\text{Br}_2 \end{matrix} > \text{O}_2$ und bildet sich, wie es scheint, durch Oxydation des intermediär sich abspaltenden Dibromphenols (vergl. Kämmerer und Benzinger, Darstellung von Tetrajoddiphenylchinon⁴⁶⁾). Die Verbindung (Bromroschinon genannt) ist in den gebräuchlichen Lösungsmitteln und in wässrigen Alkalien unlöslich, in concentrirter Schwefelsäure ohne Zersetzung mit intensiv violetter Farbe löslich. Reduktionsmittel, wie alkoholisches Kali oder schweflige Säure, führen sie in farbloses, in Blättchen krystallisirendes Bromhydroroschinon $\text{C}_6\text{H}_4\text{Br}_2(\text{OH})$ (Schmelzpunkt 264°) über, das bei höherer Temperatur unter geringer Zersetzung sublimirt, sich in Alkalien farblos ohne Veränderung löst, und von Oxydationsmitteln (am besten von wenig rauchender Salpetersäure in eisessigsaurer Lösung) in Bromroschinon zurückverwandelt wird.

Reductionsproducte des Phenolphthalëins.

Phenolphthalin (Dioxytriphenylmethancarbonsäure) $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{O}_4 = \begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_4\text{OH} \\ | \\ \text{CH} - \text{C}_6\text{H}_4\text{OH} \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_4\text{COOH} \end{matrix}$. Die violette Lösung des Phenolphthalëins in Natronlauge wird

beim Erwärmen auf Zusatz von Zinkstaub schnell entfärbt. Säuren fällen daraus Phenolphthalin in farblosen Flocken, die beim Erwärmen krystallinisch werden, und durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol gereinigt werden können. Kleine, concentrisch gruppierte Nadeln vom Schmelzpunkt 225° ; schwer löslich in kaltem Wasser, etwas leichter in heissem. Die Verbindung besitzt stark saure Eigenschaften, zersetzt kohlensaure Salze und löst sich in Alkalien farblos, ohne Veränderung. Aus der neutralen ammoniakalischen Lösung werden durch Bleiessig und Silbernitrat weisse, flockige, durch Kupfervitriol ein hellblauer Niederschlag gefällt. Oxydationsmittel (wie Blutlaugensalz, Permanganat, langsam schon der Sauerstoff der Luft) führen Phenolphthalin in alkalischer Lösung in Phenolphthalëin über. (Ueber die Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure s. Phenolphthalidin, S. 500). Von Ammoniak wird es selbst bei längerem Erhitzen auf 200° nicht angegriffen. Sechstündiges Erwärmen mit Essigsäureanhydrid auf 170° bis 175° führt die Verbindung in Diacetylphenolphthalin $\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{O}_4(\text{C}_2\text{H}_3\text{O})_2$ über, das aus Alkohol in farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 146° krystallisirt.

Chlorid des Phenolphthalins (Dichlortriphenylmethancarbonsäure) $\text{C}_{20}\text{H}_9\text{Cl}_3$. Erhalten durch Reduction des Phenolphthalëinchlorids durch Jodwasserstoffsäure bei 180° bis 200° , glatter durch Kochen der verdünnten alkoholisch-alkalischen Lösung mit Zinkstaub bis zum Verjagen des Alkohols. Farblose Nadelchen vom Schmelzpunkt 205° bis 206° , sehr leicht löslich in Alkohol, Aether, Aceton und verdünnten Alkalien.

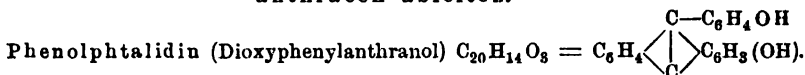
Tetrabromphenolphthalin $\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{O}_4\text{Br}_4$. Entsteht durch Reduction des Tetrabromphenolphthalëins mit Zinkstaub und Natronlauge, wobei indessen gleichzeitig ein partieller Ersatz des Broms durch Wasserstoff erfolgt. Glatter durch Bromiren einer heissen Lösung von Phtalin in 10 Thln. Eisessig mit 2 Thln. Brom in 2 Thln. Eisessig, und Verdunsten des Lösungsmittels im Luftstrome. Derbe Nadeln vom Schmelzpunkt 205° , schwer löslich in Benzol und Chloroform, leicht in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. Geht durch Erhitzen mit 2 Thln. Essigsäureanhydrid in bei 165° bis 166° schmelzendes Diacetyltetrabromphenolphthalëin $\text{C}_{20}\text{H}_8\text{Br}_4\text{O}_4(\text{C}_2\text{H}_3\text{O})_2$ über.

Phenolphthalol $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{O}_3 = \begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_4\text{OH} \\ | \\ \text{CH} - \text{C}_6\text{H}_4\text{OH} \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{OH} \end{matrix}$. Zur Darstellung desselben

schützt man Phenolphthalin in essigsaurer Lösung mit Natriumamalgam unter Zusatz von Essigsäure, bis eine Probe nach Zusatz von concentrirter Schwefelsäure und Verdünnen mit Wasser, mit Aether geschüttelt demselben keine grüngelbe Fluorescenz ertheilt. Wasser scheidet aus der Lösung farblose Täfelchen von Phthalol aus, die bei 190° schmelzen und in kleinen Quantitäten unzeretzt destilliren. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Aceton, schwer in heissem Wasser, unlöslich in Chloroform und Benzol. Von Phtalin unterscheidet sich das Phthalol durch sein

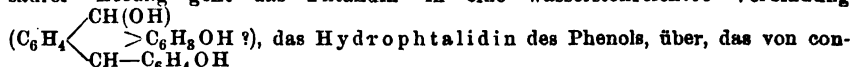
Verhalten gegen concentrirte Schwefelsäure durch die es in rothe, in Kali lösliche Condensationsproducte übergeführt wird. In alkalischer Lösung wird es durch rothes Blutlaugensalz zu Phtalëin oxydirt; Essigsäureanhydrid verwandelt es schon bei halbstündigem Kochen in eine glasige, bei 40° schmelzende Substanz von der Zusammensetzung eines Triacetylphthalols $C_{20}H_{15}O_8 (C_2H_3O)_3$.

Abkömmlinge des Phenolphthalëins, die sich vom Phenyl-anthracen ableiten.

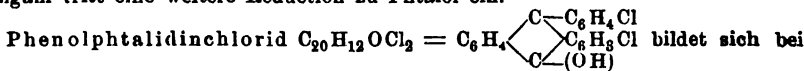


Bildet sich durch Lösen von Phenolphthalin in 2 Thln. kalter concentrirter Schwefelsäure (längeres Stehen der Lösung bewirkt Bildung von wasserlöslichen Sulfosäuren) und fällt auf Wasserzusatz in amorphen grünlichen Massen aus, die nicht zum Krystallisiren gebracht werden konnten. Löst sich in Alkalien mit gelber, in concentrirter Schwefelsäure mit rothgelber, in Aether mit gelber Farbe und stark grüner Fluorescenz (charakteristisch) und wird durch vierstündiges Erhitzen mit Wasser auf 170° wieder in Phenolphthalin zurückverwandelt. In fester Form wie in Lösung wird es durch den Sauerstoff der Luft partiell, vollständig durch Oxydationsmittel (Braunstein, mangansaures Kali etc.) zu Phenolphthalidëin oxydirt, durch Erhitzen mit Ammoniak auf 140° bis 200° in nicht näher untersuchte gefärbte Substanzen umgewandelt. Beim Schmelzen mit Kali wird Dioxybenzophenon gebildet.

Bei andauernder Behandlung mit Reductionsmitteln in alkalischer oder saurer Lösung geht das Phtalidin in eine wasserstoffreichere Verbindung

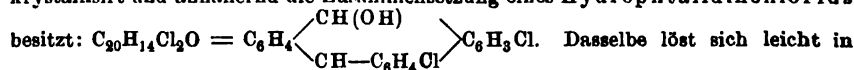


centrirter Schwefelsäure in ein rothes Condensationsproduct übergeführt wird und bei Einwirkung von Oxydationsmitteln Phenolphthalidëin, beim Bromiren in Eisessig Tetrabromphtalidëin liefert. Beim Kochen der eissigsauren Lösung mit Natriumamalgam tritt eine weitere Reduction zu Phtalol ein.



der Reduction von Phtalidëinchlorid mit Zinkstaub und Eisessig in der Wärme und fällt auf Zusatz von Wasser als gelber leicht oxydirbarer Niederschlag, der aus Alkohol in nadelförmigen Krystallen erhalten werden kann. Die Verbindung schmilzt bei ca. 170° und destillirt theilweise bei höherem Erhitzen. In Alkohol und Eisessig löst sie sich schwer, etwas leichter in Aceton und Aether mit blaugrüner Fluorescenz, leicht in Benzol und Schwefelkohlenstoff. Durch Oxydationsmittel und feuchtes Brom wird Phtalidëinchlorid regenerirt, von letzterem unter vorhergehender Bildung eines Bromids, das dann von Wasser zersetzt wird.

Erwärmt man die alkoholische Lösung mit Natriumamalgam, so bildet sich eine neue Verbindung, die aus Schwefelkohlenstoff in langen farblosen Nadeln krystallisirt und annähernd die Zusammensetzung eines Hydrophtalidinchlorids



Aether, Aceton, Chloroform und Schwefelkohlenstoff und geht beim Liegen an der Luft leicht in Phtalidinchlorid über. Es schmilzt bei 56° unter vorherigem Zusammensintern und unterscheidet sich von Phenolphthalidinchlorid durch abweichende Farbenerscheinungen beim Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure.

Tetrabromphenolphthalidin $C_{20}H_{10}Br_4O_8$ wird dargestellt durch Lösen von Tetrabromphtalin in 12 Thln. concentrirter Schwefelsäure, Eingiessen in Wasser und Umkrystallisiren des in gelben Flocken ausgeschiedenen Phtalidins aus Alkohol. Gelbe Nadeln, die sich am Licht rasch grün färben, in den gebräuchlichen Lösungsmitteln schwer, etwas leichter in Aceton lösen und durch Oxydationsmittel, feuchtes Brom und concentrirte Schwefelsäure bei 130° bis 140° in Tetrabromphtalidëin übergeführt werden. Bei Einwirkung von Essigsäureanhydrid bildet sich ein Diacetyltetrabromphtalidin, das aus Eisessig in gelben haarförmigen Nadeln vom Schmelzpunkt 256° krystallisirt, leicht mit grüner Fluorescenz in Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff, schwer in Aether, Alkohol und Eisessig löslich ist.

Phenolphthalidëin.

(Dioxyphenyloxanthranol) $C_{20}H_{14}O_4 = C_6H_4 \begin{matrix} \text{C(OH).C}_6\text{H}_4\text{(OH)} \\ \text{C}_6\text{H}_3\text{(OH)} \end{matrix} \text{CO}$. Bildet sich durch

Einwirkung saurer oder alkalischer Oxydationsmittel auf Phenolphthalidin, am glattesten durch Behandeln desselben in verdünnter Natronlauge mit mangansaurem Kali (aus 1,2 Thln. Permanganat). Nach halbstündigem Stehen in der Kälte wird das Phtalidëin durch verdünnte Schwefelsäure ausgefällt und nacheinander aus Eisessig und Aether umkrystallisirt. Aus Eisessig erhält man es in farblosen Täfelchen des monosymmetrischen Systems ($a : b : c = 0,464 : 1 : 0,498$ $\beta = 69\frac{1}{2}^\circ$), die bei 212° schmelzen. Es löst sich leicht in Alkohol, Holzgeist und Aceton, schwerer in Eisessig und Aether, und ist in Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff fast unlöslich. Von Alkalien wird es mit schwach gelblicher, von concentrirter Schwefelsäure mit intensiv violetter Farbe aufgenommen. Die Lösung darin besitzt ein sehr charakteristisches Absorptionsspectrum mit drei scharf begrenzten schwarzen Streifen. Beim Erhitzen wird die Lösung schmutzig violett unter Bildung von Sulfosäuren, bei noch höherem Erhitzen bildet sich Oxyanthrachinon und Phtalsäure. Auf Zusatz von Phenol zu der violetten Lösung des Phtalidëins in Schwefelsäure bildet sich ein rothgefärbtes amorphes Condensationsproduct, das in alkoholischer Lösung durch Brom in ein krystallisirendes, in Alkalien mit blauer Farbe lösliches Bromderivat verwandelt wird. Erwärmen mit Natronlauge und Zinkstaub führt das Phtalidëin in Phtalidin, schmelzendes Kali, zum Theil in Dioxybenzophenon über. Durch Kochen mit Essigsäureanhydrid werden die beiden Phenolhydroxyle acetylirt unter Bildung von Diacetylphenolphthalidëin $C_{20}H_{14}O_4(C_2H_3O)_2$, das aus Alkohol in kleinen monosymmetrischen Prismen ($a : b : c = 2,7852 : 1 : 1,4403$ $\beta = 77^\circ 2'$) vom Schmelzpunkt 109° krystallisirt. Erhitzen mit der fünffachen Menge Phosphorchlorid auf 120° bis 125° bis zum Aufhören der Salzsäureentwicklung verwandelt das Phtalidëin in das (gegen Alkalien beständige) Phtalidëinchlorid (Dichlorphenyloxanthranol) $C_{20}H_{12}O_2Cl_2 =$

$C_6H_4 \begin{matrix} \text{C(OH).C}_6\text{H}_4\text{Cl} \\ \text{C}_6\text{H}_3\text{Cl} \end{matrix} \text{CO}$, das aus Alkohol in seidglänzenden, asbestähnlichen Nadeln

vom Schmelzpunkt 156° krystallisirt und in den gebräuchlichen Lösungsmitteln leicht löslich ist. Von concentrirter Schwefelsäure wird es mit gelbgrüner, beim Erwärmen in violett übergehender Farbe ohne Veränderung aufgenommen. Die Lösung zeigt ein dem Phtalidëin ähnliches Absorptionsspectrum. Beim höheren Erhitzen entstehen unter Braunrothfärbung gechlorte Anthrachinonderivate. Benzol wirkt auf die Schwefelsäurelösung unter Bildung eines Condensationsproductes ein. Tetrabromphenolphthalidëin $C_{20}H_{10}Br_4O_4$ scheidet sich auf Zusatz von 2 Thln. Brom zur kochenden Lösung von Phtalidëin in 5 Thln. Alkohol in kleinen Krystallen ab. Zweckmässiger wird es durch Oxydation von Tetrabromphenolphthalidin (2 Thln.) mit mangansaurem Kali (aus 3,5 Thln. Permanganat) in verdünnter Natronlauge dargestellt und durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt. Es schmilzt oberhalb 280° , löst sich in Alkalien mit gelblicher, in concentrirter Schwefelsäure mit blauer Farbe, die beim Erhitzen auf 140° unter Bildung von Dibromoxanthrachinon (identisch mit dem aus Tetrabromphtalëin dargestellten) in Rothbraun übergeht. Einstündiges Kochen mit 2 bis 3 Thln. Essigsäureanhydrid verwandelt die Verbindung in Diacetyltetrabromphenolphthalidëin $C_{20}H_8Br_4O_4(C_2H_3O)_2$, das aus Aceton in farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 182° bis 183° krystallisirt.

Phenolphthalëinanhydrid ¹⁶⁾ $C_{20}H_{12}O_3 = \begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_4 \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ \text{C}_6\text{H}_4\text{COO} \end{matrix} \text{O}$.

Dasselbe bildet sich als Nebenproduct bei der Darstellung des Phenolphthalëins mittelst Schwefelsäure, und bleibt beim Lösen desselben in verdünnten Alkalien zurück. Es krystallisirt aus Alkohol in grossen, flachen, gestreiften Nadeln vom Schmelzpunkt 173° bis 175° , löst sich ohne Veränderung mit grüngelber Fluorescenz in concentrirter Schwefelsäure und wird von Brom in Eisessig in schwer lösliches, bei 255° bis 258° schmelzendes Dibromphenolphthalëinanhydrid übergeführt. Von Zinkstaub und alkoholischem Natron wird es zu Phenolphthalëinanhydrid $C_{20}H_{14}O_3$ reducirt, das sich als Carbonsäure in verdünnten

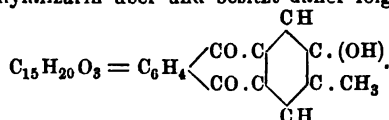
(kohlen-sauren) Alkalien löst, bei 214° bis 217° schmilzt und von concentrirter Schwefelsäure beim Erwärmen unter Farbenscheinungen condensirt wird.

Als Dichlorphthaläin-anhydrid muss das unter „Fluorescän“ Bd. III. S. 275 beschriebene Fluorescänchlorid betrachtet werden, das ebenso wie Phthaläinchlorid durch alkoholisches Natron und Zinkstaub in Dichlorphthalin-anhydrid (Schmelzpunkt 226°) übergeführt wird *).

Neben Phenolphthaläin-anhydrid, Schmelzpunkt 173°, bilden sich bei der Phthaläin-darstellung in geringer Menge zwei andere Verbindungen (isomere Phenolphthaläin-anhydride?), die durch Umkrystallisiren aus Alkohol getrennt werden können, bei 182° bis 185° und bei 130° schmelzen, und sich in concentrirter Schwefelsäure mit grüngelber Fluorescenz lösen.

Kresolphthaläine.

Orthokresolphthaläin $C_{22}H_{18}O_4$ ³⁶⁾. 2 Thle. o-Kresol werden mit 3 Thln. Phthalsäureanhydrid und 2 Thln. Zinnchlorid 8 bis 10 Stunden auf 120° bis 125° erhitzt, die Schmelze durch Wasserdampf von unangegriffenem Kresol befreit, und gebildetes Phthaläin durch Umlösen mit Natronlauge und Ausfällen der alkoholischen Lösung mit Wasser gereinigt. Es krystallisirt aus verdünntem Alkohol in fast farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 213° bis 214°, löst sich leicht in Alkohol, Aether und Eisessig, schwer in Benzol und heissem Wasser, und wird von concentrirter Schwefelsäure mit orangerother, von alkoholischem Ammoniak mit schwach gelblicher, von verdünnten Alkalien mit intensiv blavioletter Farbe (breites Absorptionsband von Roth bis Violett) aufgenommen. Beim längeren Erwärmen der Lösung in concentrirter Schwefelsäure auf 180° geht die Farbe allmählig durch Rothbraun in Dunkelolivgrün über unter Bildung von wenig Methyloxanthrachinon, das sich auch durch directes Erhitzen von Kresol (2 Thln.), Phthalsäureanhydrid (3 Thln.) mit concentrirter Schwefelsäure (100 Thln.) auf 160° darstellen lässt. Es entspricht dem gewöhnlichen Oxanthrachinon, geht beim Schmelzen mit Kali in Methylalizarin über und besitzt daher folgende Structurformel:



Durch mehrstündiges Erhitzen mit Essigsäureanhydrid geht das Phthaläin in eine Diacetylverbindung über; weisse, amorphe Masse vom Schmelzpunkt 73° bis 75°, leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln; beim Kochen mit Benzoylchlorid bildet sich Dibenzoylorthokresolphthaläin, prismatische Krystalle aus Benzol vom Schmelzpunkt 195° bis 196°.

Dibromorthokresolphthaläin $C_{22}H_{16}Br_2O_4$ bildet sich bei mehrtägiger Einwirkung von 1 Thl. Brom auf 1 Thl. Phthaläin in 10 Thln. Alkohol, und wird durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt. Schmelzpunkt 255°. In Alkalien mit blauer, in concentrirter Schwefelsäure mit rosenrother Farbe löslich; beim Erhitzen mit letzterer auf 150° bildet sich Brommethyloxanthrachinon (Schmelzpunkt 205°). Wendet man beim Bromiren des Phthaläins einen Ueberschuss von Brom an (6 Thle. auf 1 Thl. Phthaläin), so tritt bei mehrtägigem Stehen der Mischung eine Spaltung ein: in mit Wasserdämpfen flüchtiges Bromkresol und Brommonorthokresolphthaläin $C_{15}H_{11}BrO_4 = C_6H_4Br \cdot (\text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot C_6H_4 \cdot \text{COOH}$, das aus verdünntem Alkohol in glänzenden büschelförmigen Krystallen anschießt, von Alkalien farblos zu krystallisirenden Salzen (z. B. $C_{15}H_{10}BrO_4Ba$) von concentrirter Schwefelsäure mit rein gelber Farbe gelöst wird. Beim Zusammenschmelzen der Verbindung mit Resorcin, Pyrogallol etc. entstehen gemischte Phthaläine. Bei Einwirkung von Phosphorpentachlorid bildet sich ein leicht zersetzliches, leicht lösliches Säurechlorid $C_{14}H_{10}O_3BrCl$, Schmelzpunkt 208° bis 210°.

Dinitroorthokresolphthaläin $C_{22}H_{16}(NO_2)_2O_4$, durch vorsichtiges Zufügen concentrirter Salpetersäure zu einer Lösung des Phthaläins in concentrirter Schwefelsäure (80 bis 100 Thln.), bis die Farbe nach gelb umschlägt. Kleine gelbe Krystalle vom Schmelzpunkt 240°. Die rothbraune Lösung in Natronlauge färbt sich beim Kochen mit Natriumsulphydrat indigblau.

Orthokresolphthalin $C_{22}H_{20}O_4$. Leicht oxydirbare, büschelförmig gruppirte Nadelchen (aus verdünntem Alkohol), Schmelzpunkt 217° bis 218°. Darstellung analog der des Phenolphthalins. Beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid bildet

* vergl. Ann. Chem. 183, S. 20.

sich die Diacetylverbindung, Schmelzpunkt 138° bis 140° . Bei Einwirkung von 1 Thl. Brom auf die alkoholische Lösung (1 in 10) entsteht Dibromorthokresolphtalin $C_{22}H_{18}Br_2O_4$, Schmelzpunkt 236° , das auch durch Reduction des Dibromphtalëins mit Zinkstaub in alkalischer Lösung erhalten wird. Die Bildung von Kresolphtalidin und -phtalidëin beim Zusammenreiben des Phtalëins mit concentrirter Schwefelsäure etc. wurde nur durch die charakteristischen, den entsprechenden Phenolverbindungen äusserst ähnlichen Farbreactionen festgestellt.

Parakresolphtalëinanhydrid $C_{22}H_{16}O_3$ ³⁷). Das normale Phtalëin des Parakresols ist nicht bekannt. Beim Erhitzen von Parakresol (20 Thln.), Phtalsäureanhydrid (14 Thln.) und concentrirter Schwefelsäure (8 Thln.) 6 bis 8 Stunden auf 160° bis 165° bildet sich das Anhydrid desselben, das durch Auskochen der Schmelze mit verdünnter Kalilauge und Umkrystallisiren des Rückstandes aus Eisessig gereinigt wird. Es löst sich leicht in Eisessig und Chloroform und krystallisirt aus letzterem in dicken Prismen des rhombischen Systems ($a : b : c = 0,4638 : 1 : 0,7753$), Schmelzpunkt 246° . Schwer löslich in Alkohol, Aether und Benzol, unlöslich in verdünnten Säuren und Alkalien; concentrirte Schwefelsäure löst es in der Kälte unverändert mit gelber Farbe und grüner Fluorescenz, bei längerem Erhitzen auf 200° bilden sich kleine Mengen Methyl-Erythroxanthrachinon. Schmelzendes Kali spaltet das Phtalëin bei 200° in Benzoësäure und Dimethyldioxybenzophenon $C_6H_5(OH)CH_3 \cdot CO \cdot C_6H_5(OH)CH_3$, das aus Alkohol in Nadeln vom Schmelzpunkt 104° bis 105° krystallisirt, in Alkalien, Alkohol und Aether leicht, in Wasser und verdünnten Säuren unlöslich ist.

Parakresolphtalëinanhydrid $C_{22}H_{16}O_3$ bildet sich beim Kochen einer Lösung des Phtalëins in Eisessig mit Zinkstaub bis zur lebhaften Wasserstoffentwicklung. Von dem Phtalëin unterscheidet es sich durch seine Leichtlöslichkeit in Alkalien, mit denen es krystallisirende Salze bildet, sowie in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. Aus Chloroform scheidet es sich in gut ausgebildeten Krystallen vom Schmelzpunkt 210° ab. Seine alkalische Lösung ist an der Luft beständig. Schwefelsäure löst es mit brauner Farbe zu einem leicht zersetzlichen, in Aether mit gelber Farbe und grünrother Fluorescenz löslichen Zersetzungsproduct. Ein Phtalidëin des Parakresols konnte nicht erhalten werden.

Thymolphtalëin ³⁹) $C_{28}H_{20}O_4$.

Bildet sich beim Erhitzen von Phtalsäureanhydrid (2 Mol.) mit Thymol (2 Mol.) unter Zusatz von concentrirter Schwefelsäure oder besser Chlorzink auf 150° . Die Schmelze wird nach einander mit heisser verdünnter Salzsäure, Wasser und Petroläther extrahirt, und das zurückbleibende Phtalëin aus Aether-Alkohol umkrystallisirt. Weisse prismatische Nadeln vom Schmelzpunkt 252° bis 254° . Leicht löslich in Alkohol, schwerer in Benzol, Aether und Chloroform, sehr schwer in Wasser. Alkalien lösen es mit blauvioletter, concentrirte Schwefelsäure in der Kälte mit rother Farbe. Beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure unter Druck wird es in Phtalsäure und Thymol gespalten. Längeres Kochen mit Essigsäureanhydrid und essigsaurem Natron führt das Phtalëin in Diacetylthymolphtalëin über, sechsseitige farblose Prismen (aus Alkohol) vom Schmelzpunkt 156° bis 157° ; durch Erhitzen mit Benzoylchlorid entsteht Dibenzoylthymolphtalëin Schmelzpunkt 216° bis 218° ; beim Erwärmen der stark alkalischen Lösung mit Jodäthyl bildet sich ein Diäthyläther, goldgelbe, sternförmig gruppirte Nadeln aus Alkohol vom Schmelzpunkt 124° bis 125° . Zusatz von Salpetersäure zur Lösung des Phtalëins in concentrirter Schwefelsäure bewirkt Bildung eines Dinitrothymolphtalëins, das sich aus Alkohol in gelblich-weissen rhombischen Krystallen ausscheidet. Bei der Reduction mit Zinkstaub in alkalischer Lösung bildet sich Thymolphtalin, das sich in Alkalien farblos löst, aus verdünntem Alkohol in büschelförmigen Nadeln vom Schmelzpunkt 200° bis 201° krystallisirt, und durch Oxydation leicht in Thymolphtalëin zurückverwandelt wird.

α -Naphtolphtalëin ⁴⁰) $C_{28}H_{18}O_4 + \frac{1}{2}H_2O$.

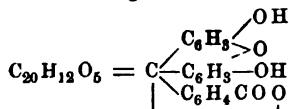
Bildet sich beim Erwärmen von α -Naphtol mit Phtalsäurechlorid auf dem Wasserbade, wird dem grünen Reactionsproduct durch kalte verdünnte Kalilauge entzogen, und durch wiederholtes fractionirtes Füllen und Umkrystallisiren aus Benzol gereinigt; braune Kryställchen, in Alkalien mit blauer Farbe löslich. Das Anhydrid des Naphtolphtalëins $C_{28}H_{16}O_3$ bildet sich beim Kochen von α -Naphtol mit Phtalsäureanhydrid, bleibt beim Ausziehen des grünen Reactionsproductes mit Alkohol als weisses Pulver zurück und scheidet sich aus Benzol in glasglänzenden,

schwach gelblichen Krystallen aus. Unlöslich in Alkalien, wird es von concentrirter Schwefelsäure beim Erhitzen roth, von alkoholischer Kalilauge grün gefärbt.

Phtalëine zweiwerthiger Phenole.

Resorcinphtalëin s. Fluorescëin.

Die Constitution dieser Verbindung ist nach neueren Untersuchungen¹⁵⁾ von A. Baeyer:



Von Derivaten dieser Verbindung sind seither noch beschrieben:

Fluorescëinsulfosäure⁵⁰⁾ $\text{C}_{20}\text{H}_{11}\text{O}_6(\text{SO}_3\text{H}) + \text{H}_2\text{O}$. Aus β -Sulphophtalsäure und Resorcin röthlich gelbe Nadeln oder Säulen, die bei 100° 1 Mol. H_2O verlieren. Leicht löslich mit gelber Farbe in heissem Wasser, Methyl und Aethylalkohol; die alkalische Lösung fluorescirt intensiv grün.

Calciumsalz ($\text{C}_{20}\text{H}_9\text{SO}_6/2\text{Ca}$). Mennigroth, leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol.

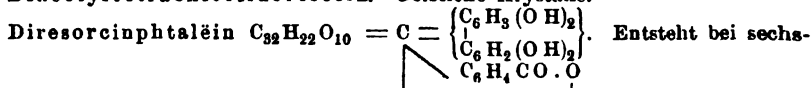
β -Chlorfluorescëin⁵¹⁾. Aus β -Chlorphtalsäure und Resorcin.

β -Dichlorfluorescëin⁵²⁾. Aus β -Dichlorphtalsäure (Schmelzpunkt 118°) und Resorcin. Aus der etwas röthler als beim Fluorescëin gefärbten alkalischen Lösung fallen Säuren in der Kälte β -Dichlorfluorescëinhydrat, das beim Kochen in das Anhydrid übergeht. Das Tetrabromderivat $\text{C}_{20}\text{H}_6\text{O}_6\text{Cl}_2\text{Br}_4$, durch Bromiren in Methylalkohol dargestellt, bildet einen gelben körnigen Niederschlag. Sein Kaliumsalz $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_6\text{K}_2\text{Cl}_2\text{Br}_4$ (dunkel gefärbte Blättchen), kommt unter der Bezeichnung Phloxin (P. Monnet & Co.), das β -Dichlortetrajodfluorescëin unter dem Namen Rose bengale in den Handel (s. Art. Phloxin Bd. V, S. 312).

Tetrachlorfluorescëin⁵³⁾ $\text{C}_{20}\text{H}_6\text{Cl}_4\text{O}_6$, dargestellt durch Erhitzen von Tetrachlorphtalsäure (13 Thle.) mit Resorcin (10 Thle.) und Auskochen der Schmelze mit Wasser. Rothbraun, unlöslich in Wasser und Aether, löslich in Ammoniak und kohlensaurer Alkalien (ohne Veränderung) mit gelbrother Farbe und rothem Ablauf. Durch Erwärmen mit Natronlauge wird es in sein Hydrat übergeführt (Tetrachlororthofluorescëin $\text{C}_2\text{H}_{10}\text{Cl}_4\text{O}_6$), das aus alkalischer Lösung in rothgelben ätherlöslichen Flocken ausfällt und erst bei 180° bis 200° in sein Anhydrid zurückverwandelt wird.

Tetrachlorfluorescëinchlorid $\text{C}_{20}\text{H}_6\text{Cl}_6\text{O}_3$, mittelst Phosphorpentachlorid dargestellt, krystallisirt aus Chloroform + Alkohol in farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 259° .

Diacetyltetrachlorfluorescëin. Gelbliche Krystalle.



stündigem Erhitzen von Diresorcin (10 g), Phtalsäureanhydrid (7,5 g) und Chlorzinn (12 g) auf 110° bis 115° . Das gebildete Diresorcinphtalëin wird durch wiederholtes Umkrystallisiren aus heissem Wasser gereinigt, und bildet silberglänzende Blättchen, die an der Luft durch Krystallwasserverlust ($5\frac{1}{2}$ Mol.) verwittern. Von sehr verdünnter Sodalösung wird es mit violetter, von Natronlauge mit indigblauer Farbe aufgenommen. Concentrirte Schwefelsäure löst es violett, beim Erhitzen tritt eine cörlünartige Condensation ein. Zinkstaub reducirt es in alkalischer Lösung zu farblosem Diresorcinphtalin $\text{C}_{32}\text{H}_{24}\text{O}_{10}$, das aus Wasser mit $8\frac{1}{2}$ Mol. Krystallwasser in farblosen Blättern anschießt und bei 238° unter Zersetzung schmilzt.

Hydrochinonphtalëin^{28) 29)}.

Hydrochinon (2 Mol.) wird mit Phtalsäureanhydrid (1 Mol.) und dem zwei- bis dreifachen Gewicht Chlorzinn 12 bis 14 Stunden auf 120° bis 130° erhitzt, das Reactionsproduct mit heissem Wasser wiederholt extrahirt und das zurückbleibende Phtalëin aus verdünntem Alkohol unter Anwendung von Thierkohle umkrystallisirt (Ausbeute — 70 Proc. des angewandten Hydrochinons). Als Nebenproduct 1 bis 2 Proc., namentlich bei Anwendung von Schwefelsäure als Condensationsmittel²⁶⁾ bildet sich Dioxanthrachinon (Chinizarin). Das Phtalëin krystallisirt aus verdünntem Alkohol in farblosen verfilzten Nadeln mit 1 Mol. Krystallalkohol; aus Wasser, in dem es sehr schwer löslich ist, in Tafeln mit 1 Mol. Krystall-

wasser. Schmelzpunkt 226° bis 227° . Unlöslich in Ligroin, leicht löslich in Aceton, Holzgeist, Alkohol und Eisessig. Von Alkalien wird es mit intensiv violetter Farbe aufgenommen, die bei Stehen oder Kochen der Lösung in schmutzigbraun übergeht. Concentrirte Schwefel- und Salzsäure lösen es mit rother Farbe (vergl. Orcinphthaläin). Bei mehrstündigem Erhitzen mit Essigsäureanhydrid bildet sich Diacetylhydrochinonphtaläin $C_{20}H_{10}O_6(C_2H_3O)_2$, das sich aus Holzgeist in farblosen Krystallen vom Schmelzpunkt 210° ausscheidet. Ueberschüssiges Brom in Eisessig führt das Phtaläin beim Kochen in schwerlösliches Penta brom hydrochinonphtaläin $C_{20}H_7Br_5O_6$ über, das aus Nitrobenzol in kleinen Tafeln krystallisirt erhalten werden kann, von Alkalien farblos gelöst wird und über 300° schmilzt.

Hydrochinonphtalin $C_{20}H_{14}O_6$ bildet sich bei der Reduction des Phtaläins mit Zinkstaub in alkalischer Lösung und krystallisirt aus Benzol mit 1 Mol. Krystallbenzol in farblosen Tafeln vom Schmelzpunkt 202° bis 203° . Die farblose alkalische Lösung oxydirt sich beim Stehen an der Luft unter Rückbildung von Phtaläin. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit rother Farbe zu einem unbeständigen, sich schnell oxydierenden Phtalidin; beim Kochen mit Essigsäureanhydrid bildet sich Diacetylhydrochinonphtalin $C_{20}H_{12}O_6(C_2H_3O)_2$, Schmelzpunkt 190° bis 191° . Farblose Prismen aus Holzgeist.

Brenzcatechinphtaläin⁶⁾ scheint sich bei gelindem Erwärmen von Brenzcatechin, Phtalsäureanhydrid und Schwefelsäure zu bilden. Kali färbt die wässrige farblose Lösung der Schmelze intensiv blau, bei höherem Erhitzen (140°) färbt sich dieselbe braun und enthält Alizarin.

Orcinphthaläin s. unter Orcin (Bd. IV, S. 896).

Phtaläine dreiwertiger Phenole.

Pyrogallolphtaläinanhydrid. Galläin $C_{20}H_{10}O_7$. Beim Erhitzen von Phtalsäureanhydrid mit Pyrogallol bildet sich nicht das normale Pyrogallolphtaläin $C_{20}H_{14}O_8$, sondern eine um zwei Wasserstoffatome und ein Wasser ärmere Ver-

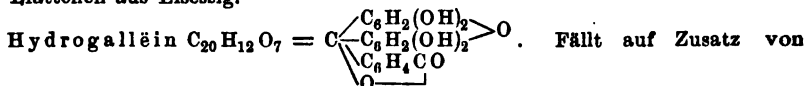
bindung $C_{20}H_{10}O_7$ von der Structurformel:
$$\begin{array}{c} \text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{C}_6\text{H}_2(\text{OH}) \\ \nearrow \text{C}_6\text{H}_2(\text{OH}) \\ \searrow \text{C}_6\text{H}_4\text{CO} \\ \searrow \text{O} \end{array} \text{O}_2 \text{O} \end{array}$$

Darstellung¹⁸⁾. 2 Thle. Pyrogallol werden mit 1 Thl. Phtalsäureanhydrid mehrere Stunden auf 190° bis 200° erwärmt, die erkaltete Schmelze in Alkohol gelöst und nach dem Filtriren das gebildete Galläin durch Wasser in braunen Flocken ausgefällt. Zur völligen Reinigung führt man es in die Acetylverbindung über und verseift dieselbe mit alkoholischem Kali. An Stelle des Pyrogallols wird in der Technik Gallussäure verwendet¹⁹⁾. Bei Gegenwart von concentrirter Schwefelsäure bildet sich beim Erhitzen von Pyrogallol und Phtalsäureanhydrid vorzugsweise Trioxyanthrachinon (Anthrakgallol)²⁰⁾. Ueber die fabrikmässige Darstellung des Galläins vergl. ^{21) 22)}. Im reinen Zustande bildet das Galläin Krystalle von grüngelbem Metallglanz, die sich äusserst schwer in Wasser und den gebräuchlichen Lösungsmitteln, leicht in Alkohol mit dunkelrother Farbe lösen; aus letzterem scheidet es sich mit Krystallalkohol aus. Concentrirte Schwefelsäure löst es in der Kälte unverändert, beim Erwärmen tritt Condensation zu Cöroläin ein (s. u.). In kaustischen und kohlensauren Alkalien löst es sich mit rother Farbe zu leicht zersetzlichen Salzen. Ueberschuss von Aetzalkali färbt die Lösung blau. Ammoniak, Baryt und Kalkwasser nehmen es mit violetter Farbe auf. Alaun fällt aus der alkalischen Lösung einen schön rothvioletten Thonerdelack. Auf der Bildung eines Chromlacks beruht seine Anwendung in der Färberei. Mit schwefliger Säure und Bisulfit vereinigt es sich zu wasserlöslichen Doppelverbindungen.

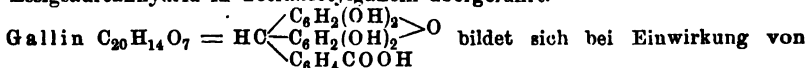
Tetraacetyl galläin $C_{20}H_8O_5(OCOCH_3)_4$ bildet sich aus Galläin bei mehrstündigem Kochen desselben mit essigsauerm Natrium (wasserfrei) und 3 bis 4 Thln. Essigsäureanhydrid am Rückflusskühler (unter Lösung der Chinoubindung). Nach Auslaugen des Reactionsproductes mit Wasser erhält man es aus Benzol in farblosen Blättchen krystallisirt, die bei 247° bis 248° schmelzen, in Aether nicht, in den meisten anderen Lösungsmitteln leicht löslich sind und von Säuren und Alkalien leicht verseift werden. Tetrabenzoyl galläin $C_{20}H_8O_5(OCOC_6H_5)_4$, erhalten durch Erhitzen von Galläin mit 3 Thln. Benzoylchlorid bei 150° bis 200° , krystallisirt aus Aceton in feinen, bei 231° schmelzenden Nadeln.

Dibrom galläin $C_2H_8Br_2O_7$. Durch mehrtägige Einwirkung von Brom auf in Eisessig suspendirtes Galläin, das während des Bromirens allmählig in Lösung geht, krystallisirt aus Eisessig in goldgrünlänzenden Krystallen, die von fixen

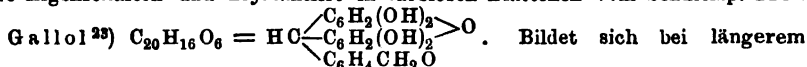
Alkalien mit kornblumenblauer, von Ammoniak mit dunkelvioletter Farbe gelöst werden. Der Tetraacetyläther $C_{20}H_6Br_2O_3(OCOCH_3)_4$ schmilzt bei 234° . Farblose Blättchen aus Eisessig.



Säuren zu einer durch Zinkstaub in der Kälte entfärbten alkalischen Lösung von Galläin als schwach röthliches, krystallinisch erstarrendes Oel. Leicht löslich in Alkohol, Eisessig, Aceton, schwer in Wasser. In saurer Lösung beständig, oxydirt es sich in neutraler oder alkalischer, an der Luft allmähig zu Galläin, und wird von Essigsäureanhydrid in Tetraacetyl-galläin übergeführt.



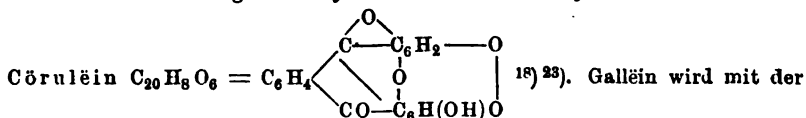
Zinkstaub in der Hitze auf eine ammoniakalische Galläinlösung. Man reducirt bis zum Verschwinden der violetten Färbung, welche bei noch vorhandenem Galläin der ätherische Extract der angesäuerten Flüssigkeit auf Zusatz von Ammoniak liefert. Krystallisirt aus Aether in farblosen, an der Luft schnell roth werdenden Nadelchen und wird von concentrirter Schwefelsäure schon in der Kälte in Cörolin übergeführt. Sein Tetraacetyläther $C_{20}H_{10}O_8(OCOCH_3)_4$ besitzt saure Eigenschaften und krystallisirt in farblosen Blättchen vom Schmelzpt. 220° .



Kochen von Galläin in sehr verdünnter Schwefelsäure mit Zinkstaub und krystallisirt aus einer wässrigen heissen Pyrogallollösung in glänzenden, fast farblosen Rhomboëdern. Es löst sich schwer in kaltem, leichter in heissem Wasser, sehr leicht in Alkohol, und färbt sich durch Oxydation an der Luft leicht roth. Mit Essigsäureanhydrid erhitzt, liefert es einen Pentaacetyläther $C_{20}H_{11}O(OCOCH_3)_5$; fast farblose Blättchen vom Schmelzpunkt 230° .

Schmelzendes Kali spaltet Galläin in Benzoëssäure und Anhydropyrogallol-keton $C_{13}H_8O_6 = \text{CO} \begin{array}{l} \text{C}_6\text{H}_2(\text{OH})_2 \\ \text{C}_6\text{H}_2(\text{OH})_2 \end{array} \text{O}$, das beim Ansäuern seiner gelbbraunen alkalischen Lösung als hellbraunes krystallinisches Pulver ausfällt. Sehr beständige, in Alkohol und Aceton leicht, in heissem Wasser schwer, in Benzol und Chloroform unlösliche Verbindung. Erhitzen mit Essigsäureanhydrid und essigsauerm Natron führt es in ein in farblosen kleinen Würfeln krystallisirendes Tetraacetylderivat $C_{13}H_4O_2(OCOCH_3)_4$ vom Schmelzpunkt 237° über.

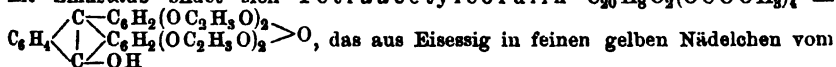
Tetrachlorgalläin²³⁾ $C_{27}H_6Cl_4O_7 + 2H_2O$, aus Tetrachlorphthalssäure und Pyrogallol. Violettes Krystallpulver (aus Alkohol), das bei 180° bis 200° 2 Mol. H_2O verliert und mit Essigsäureanhydrid ein farbloses Acetylderivat liefert.



zwanzigfachen Menge concentrirter Schwefelsäure auf 180° bis 200° erwärmt, bis eine mit Wasser gefällte Probe Alkohol nicht mehr roth färbt, die grünlich-braune Lösung in Wasser gegossen und das in fast schwarzen Flocken ausfallende Cöroläin nach sorgfältigem Auswaschen auf dem Wasserbade getrocknet. Bläulich-schwarze Substanz, beim Drücken etwas Metallglanz annehmend. Sehr wenig löslich in Wasser, Alkohol und Aether, etwas leichter in Essigsäure mit schmutzig grüner Farbe. Leicht löslich mit indigblauer Farbe in heissem Anilin, mit olivenbrauner in concentrirter Schwefelsäure, aus der es beim Erkalten in harten Warzen auskrystallisirt. Von Alkalien wird es mit beständiger grüner Farbe aufgenommen. Thonerde und Metalloxyde liefern gefärbte Lacke. Saure schweflige Alkalien verbinden sich mit Cöroläin unter gleichzeitiger Reduction zu wasserlöslichen Doppelverbindungen, ein Verhalten, welches in der Färberei und Druckerei vielfache Anwendung findet²⁴⁾. Bei der Destillation mit Zinkstaub wird das Galläin zu Phenylanthracen reducirt; Kochen mit Essigsäureanhydrid führt es in eine in rothen Nadelchen krystallisirende, leicht zersetzliche Triacetylverbindung $C_{20}H_7O_3(OCOCH_3)_3$ über.

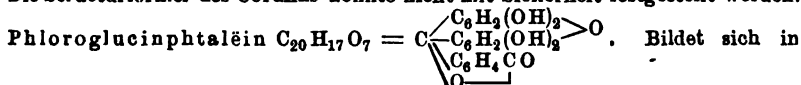
Cörolin $C_{20}H_{12}O_5$. Die grüne ammoniakalische Lösung des Cöroläins färbt sich beim Erhitzen mit Zinkstaub roth. Säuren fällen daraus Cörolin, das sich

leicht mit gelbgrüner Fluorescenz in Aether, Alkohol und Eisessig löst und durch den Sauerstoff der Luft leicht in Cörolin zurückoxydirt wird. Aus der beständigen rothen Lösung in concentrirter Schwefelsäure fällt es auf Wasserzusatz in rothbraunen Flocken. Beim Erhitzen von Cörolin in 5 Thln. Essigsäureanhydrid mit Zinkstaub bildet sich Tetraacetylcörolin $C_{30}H_8O_2(OCOCH_3)_4 =$



Schmelzpunkt 256° krystallisirt und durch gelindes Erwärmen (65° bis 70°) mit 40 Thln. Eisessig und 1 Thl. Kaliumdichromat in Triacetylcörolin übergeführt wird.

Die Structurformel des Cörolins konnte nicht mit Sicherheit festgestellt werden.



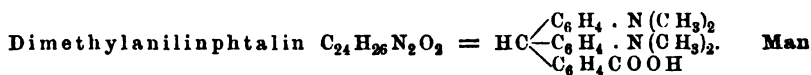
geringer Menge bei 6- bis 8stündigem Erhitzen gleicher Theile Phloroglucin und Phthalsäureanhydrid auf 160° bis 170° neben ziegelrothen harzigen Substanzen. Die Schmelze wird in wenig Natronlauge gelöst, und die beim Ansäuern ausfallenden dunkelbraunen Flocken wiederholt mit Wasser ausgekocht, aus dem sich das Phthalëin beim Eindampfen in rothbraunen bis orangefelben, fein verzweigten Nadelchen ausscheidet. Leicht löslich in Alkalien mit orangerother Farbe, sowie in Alkohol, Aether und Eisessig. Von Wasser wird es mit gelber Farbe aufgenommen. Zinkstaub und Natronlauge reduciren es zu farblosem amorphem Phloroglucinphthalin, das sich an der Luft leicht zu Phthalëin oxydirt.

Hämatoxylinphtalëin⁴¹⁾ $C_{40}H_{30}O_{14}$ (?).

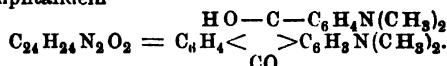
Hämatoxylin verbindet sich bei mehrstündigem Erhitzen mit Phthalsäureanhydrid auf 150° bis 170° zu einer amorphen, braunen, Alkohol löslichen Substanz, die sich in Alkalien mit purpurrother Farbe löst und bei der Oxydation mit Salpetersäure Phthalsäure liefert.

Phthalëine aromatischer Basen.

Dimethylanilinphthalëin²⁵⁾. 1 Mol. Phthalsäureanhydrid wird mit 2 Mol. Dimethylanilin unter allmählichem Zusatz des gleichen Gewichtes trocknen Chlorzinks zuerst bei 100° , zum Schluss einige Stunden bei 120° bis 125° erwärmt, unangegriffene Phthalsäure und Dimethylanilin durch Behandeln mit heissem Wasser und Destillation mit Wasserdampf entfernt, und das krystallinisch erstarrende Rohproduct aus Alkohol oder Benzol unter Anwendung von Thierkohle wiederholt umkrystallisirt. Farblose, glänzende, prismatische oder rhomboëderartige Krystalle vom Schmelzpunkt 190° bis 191° , die in kleinen Mengen unzersetzt destilliren. Unlöslich in Wasser und Alkalien, schwer löslich in Ligroin, leichter in Aether, Alkohol und Holzgeist, leicht löslich in Benzol und Toluol. Mit 2 Mol. einer Mineralsäure bildet das Phthalëin unbeständige, mit 1 Mol. beständige, in Wasser lösliche Salze. Das zweifach-salzsäure Salz $C_{24}H_{24}N_2O_2 \cdot 2HCl$ fällt beim Einleiten von Salzsäure in die ätherische Lösung der Base als farbloser, krystallinischer, sehr hygroskopischer Niederschlag, der in stark salzsaurer Lösung mit Platinchlorid ein Doppelsalz $C_{24}H_{24}N_2O_2 \cdot 2HCl \cdot PtCl_4 + H_2O$ liefert. Röthlich-gelbe, in Wasser ziemlich leicht lösliche Prismen (aus verdünntem heissen Alkohol). Beim Erhitzen auf 100° oder auf Zusatz von viel Wasser geht das zweifach-salzsäure Salz in das in Wasser ziemlich schwer lösliche einfach-salzsäure $C_{24}H_{24}N_2O_2HCl$ über, dessen Platindoppelsalz $2C_{24}H_{24}N_2O_2HCl + PtCl_4$ einen gelben krystallinischen Niederschlag darstellt. Das zweifach-säure Pikrat $C_{24}H_{24}N_2O_2 + 2C_6H_3N_3O_7$ scheidet sich beim Eintragen einer alkoholischen Phthalëinlösung in kochende Pikrinsäurelösung nach dem Erkalten in gelben Nadelchen ab. Die schwefelsauren und salpetersauren Salze lösen sich leicht in Wasser. Concentrirte Schwefelsäure löst das Phthalëin unverändert mit violettrother Farbe, beim Erhitzen über 100° tritt Zersetzung unter Braunfärbung ein; rauchende Salpetersäure führt es in Hexanitrodimeethylanilinphthalëin $C_{24}H_{18}(NO_2)_6N_2O_2$ über, das sich aus heissem Eisessig in gelben tafelförmigen Krystallaggregaten abscheidet. Durch Erhitzen mit Jodmethyl und Holzgeist wird das Phthalëin in ein Jodmethylat $C_{24}H_{24}N_2O_2 \cdot 2JCH_3$ übergeführt, das sich in Wasser, Alkohol und Holzgeist leicht löst und gegen 185° unter Entwicklung von Jodmethyl zersetzt. Schmelzendes Kali zersetzt es unter Bildung von Dimethylamin, Benzoesäure und Phthalsäure.



kocht die salzsaure Lösung des Phtalëins mit Zinkstaub, bis Natronlauge kein Phtalëin mehr abscheidet, fällt das Zink mit überschüssiger Soda, aus dem Filtrat das Phtalin durch vorsichtigen Zusatz von Schwefelsäure als weissen krystallinischen Niederschlag, der aus heissem Alkohol in glänzenden Blättern vom Schmelzpunkt ca. 200° krystallisiert. Fast unlöslich in Wasser, schwer löslich in Ligroin und Alkohol, leicht in Aether und Benzol, sowie in Alkalien und Säuren. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit blauvioletter, beim Erhitzen röther werdender Farbe. Beim Destilliren mit Barythydrat bildet sich unter Kohlensäureabsplattung Tetramethyldiamidotriphenylmethan (Leukobittermandelölgrün). Phtalgrün²⁵⁾ 26). Dimethylanilinphthalidëin



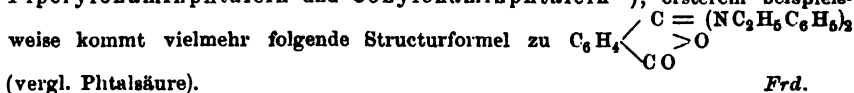
Bildet sich neben Dimethylanilinphthalëin bei vorsichtiger Einwirkung von Phtalylchlorid (10 Thln.) und Chlorzink (10 bis 12 Thln.) auf Dimethylanilin. Das von überschüssigem Dimethylanilin und Chlorzink befreite Reactionsproduct wird in Benzol gelöst und das Phtalëin durch Zusatz von Ligroin gefällt. In Lösung bleibt die schlecht krystallisierende Base des Phtalgrüns neben Tetramethyldiamidodiphenylmethan $C_{17}H_{22}N_2$ (Schmelzp. 90°), von dem es durch Ueberführen in das salzsaure Salz und Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol getrennt wird. Dasselbe bildet grüngelbe, in Wasser ziemlich schwer lösliche Nadelchen von der Zusammensetzung $C_{24}H_{24}N_2O_2 \cdot HCl$, und vereinigt sich mit Chlorzink zu einem in messinggelben Nadeln krystallisirenden Doppelsalz, das sich in Wasser mit grüner Farbe löst und Seide grün färbt. Zinkstaub und Salzsäure führen die Base in Leukophtalgrün $C_{24}H_{24}N_2O$ über (Schmelzpunkt 235° bis 236°), das sich bequemer durch Reduction des Reactionsproductes von Phtalylchlorid auf Dimethylanilin, und Fällen der Benzollösung des Basengemenges mit Aether, in dem es schwer löslich, in farblosen Krystallaggregaten erhalten lässt. Oxydationsmittel (Chloranil, Braunstein), schon der Sauerstoff der Luft führen es wieder in Phtalgrün über. Beim Eindampfen mit starker Salpetersäure bildet sich Phtalsäure.

Phtalëin des Monobromdimethylanilins (?).

Phtalylchlorid liefert beim Erwärmen mit Monobromdimethylanilin (Ber. 10, S. 763) eine blauviolette Schmelze, aus der sich nach dem Extrahiren mit Wasser durch Lösen mit Alkohol, Fällen mit Aether und Umkrystallisiren aus Alkohol blaue Nadelchen des salzsauren Phtalëins $C_{24}H_{22}Br_2N_2O_2 \cdot HCl$ isoliren lassen. Leicht löslich mit blauvioletter Farbe in Alkohol, Holzgeist, Chloroform und Eisessig, schwerer in Wasser. Concentrirte Salzsäure färbt die Lösung rothgelb.

$C_{24}H_{22}N_2Br_2O_2 \cdot 2HCl$ schmutzig grüner Niederschlag; $2C_{24}H_{22}N_2Br_2O_2HCl + PtCl_4$ indigblauer krystallinischer Niederschlag.

Diphenylaminphthalëin²⁴⁾ 26). Ein unter dieser Bezeichnung beschriebenes Einwirkungsproduct von Diphenylamin auf Phtalsäureanhydrid kann nicht zu den Phtalëinen gerechnet werden, sondern ist als Phtalyldiphenylamin zu betrachten^{*)}. Das gleiche gilt von dem sogenannten Aethylanilinphthalëin, Piperylenaminphthalëin und Conylenaminphthalëin²⁴⁾; ersterem beispielsweise kommt vielmehr folgende Structurformel zu



Phtalen, ein hypothetischer Kohlenwasserstoff C_8H_8 , isomer mit Styrol, dessen Nitroderivat $C_8H_7NO_2$ nach Dusart^{*)} bei der Einwirkung von 2 Thln. Kalihydrat (in möglichst wenig Wasser gelöst) und 1 Thl. frisch gelöschtem Kalk auf Nitronaphtalin bei Wasserbadhitze entstehen soll.

Das Nitrophtalen krystallisiert in langen Nadeln von schwachem Geruch, schmilzt bei 48° und siedet gegen 300° unzersetzt über. Es zeigt somit so viele Aehnlichkeiten mit dem Nitronaphtalin, dass die Möglichkeit vorliegt, dass

^{*)} vergl. Lellmann, Ber. 15, S. 830.

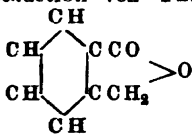
^{**)} Ann. ch. phys. [3] 45, p. 332; Chem. Centr. 1856, S. 8.

es mit demselben identisch ist. Auch das durch Einwirkung von alkoholischem Schwefelammonium daraus entstehende Amidophthalen oder Phtalidin, das aus wässriger Lösung in schönen Nadeln krystallisiren, dem Naphtylamin ähnlich riechen, bei 22° bezw. 34,5° schmelzen, und mit Eisenchlorid sich blau färben soll, zeigt soviel mit α -Naphtylamin übereinstimmende Reactionen, dass die Identität der beiden Körper sehr wahrscheinlich wird.

C. H.

Phtalgrün s. unter Phtaleine (S. 508).

Phtalid $C_8H_4O_2$. Das Phtalid wurde von Kolbe und Wischin¹⁾ bei der Reduction von Phtalylchlorid entdeckt und von denselben als Phtalaldehyd $C_8H_4(COH)_2$ aufgefasst. Erst Hessert²⁾ klärte seine Constitution auf, und gab der Verbindung die nebenstehende Formel des inneren Anhydrids (γ -Lactons) der ω -Oxyorthotoluylsäure (Benzylalkoholorthocarbonsäure). Zur Darstellung der Verbindung geht man zweckmässig von Phtalimid³⁾ oder Phtalsäureanhydrid⁴⁾ aus.



I) Phtalimid³⁾ wird mit $1\frac{1}{2}$ Thln. Zinn und Salzsäure bis zur vollständigen Lösung erwärmt, das gelöste Zinn durch Zink ausgefällt, zur sauren Lösung salpetrigsaures Natron zugesetzt und die nach einiger Zeit sich abscheidende Nitrosoverbindung in warmer Natronlauge gelöst. Säuren fällen aus der Lösung Phtalid, das durch Destillation gereinigt wird. Ausbeute 70 Proc. der Theorie.

II) Phtalsäureanhydrid wird in 5 Thln. Eisessig gelöst und in der Hitze mit $1\frac{1}{2}$ Thln. Zinkstaub reducirt. Aus der heiss filtrirten Lösung scheidet sich beim Erkalten Diphtalyl, auf Zusatz von Wasser Hydrodiphtalyl und Hydrodiphtallactonsäure ab, während in Lösung bleibendes Phtalid erst beim Neutralisiren ausfällt⁴⁾. Ausbeute 30 bis 35 Proc.

Phtalid bildet sich ferner bei der Reduction von Phtalylchlorid mit Zink und Salzsäure, bei der Oxydation von Phtalalkohol mit verdünnter Salpetersäure⁵⁾, mit Chromsäure⁶⁾, beim Erhitzen von α -Xylylenchlorid $C_8H_4(CHCl_2)_2$ (Schmelzp. 89°) mit Wasser auf 180° bis 200° (neben etwas Phtalaldehyd)⁷⁾, beim Erhitzen von Phtalid-carbonsäure auf 180°⁸⁾, beim Einleiten von Bromdampf in Orthotoluylsäure bei 140°⁹⁾, beim Erhitzen von Orthoxylylchlorid mit Bleinitrat²⁷⁾. Substituirte Phtalide scheinen ferner allgemein durch Oxydation von B I oder B 1,4 Derivaten des Naphtalins zu entstehen⁶¹⁾. Phtalid bildet, aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, farblose Nadeln, die sich leicht in Alkohol, Aether und Eisessig, schwer in Wasser lösen, bei 73° schmelzen und bei 286,5° (corr. 750 mm)⁴⁾, 290° (760 mm)³⁾ unzersetzt destilliren. Es krystallisirt unverändert aus warmer Bisulfidlösung⁹⁾, wird von

Phtalid: 1) Kolbe u. Wischin, Zeitschr. Chem. [2] 2, S. 315. — 2) J. Hessert, Ber. 10, S. 1445. — 3) C. Gräbe, Ebend. 17, S. 2598. — 4) J. Wislicenus, Ebend. 17, S. 2178. — 5) J. Hessert, Ebend. 12, S. 646. — 6) Edv. Hjelt, Ebend. 19, S. 411, 412. — 7) Edv. Hjelt, Ebend. 19, S. 2879. — 8) E. Scherks, Ebend. 18, S. 378. — 9) J. Hessert, Ebend. 11, S. 237. — 10) S. Racine, Ann. Chem. 239, S. 71. — 11) W. Wislicenus, Ber. 20, S. 401. — 12) W. Wislicenus, Ebend. 18, S. 172; Ann. Chem. 233, S. 111. — 13) E. v. Gerichten, Ber. 13, S. 417. — 14) C. Gräbe u. Ph. Guye, Ebend. 17, S. 2851. — 15) C. Gräbe u. Ph. Guye, Ann. Chem. 233, S. 241. — 16) W. Wislicenus, Ber. 20, S. 2062. — 17) A. Le Royer, Ann. Chem. 238, S. 355. — 18) C. Gräbe, Ebend. 238, S. 830. — 19) M. Hönig, Ber. 18, S. 3447. — 20) Beilstein u. Kurbatow, Ann. Chem. 202, S. 219. — 21) Alfred Rée, Ebend. 233, S. 219; Ber. 18, S. 3359. — 22) Otto Salomon, Ber. 20, S. 883. — 23) C. Liebermann, Ebend. 19, S. 2278, 2923. — 24) S. Racine, Ebend. 19, S. 778. — 25) S. Racine, Ann. Chem. 239, S. 78. — 26) Zincke u. Breuer, Ebend. 226, S. 54. — 27) Raymann, Ber. 10, S. 1180. — 28) A. Michael u. S. Gabriel, Ebend. 10, S. 391, 1552. — 29) S. Gabriel u. A. Michael, Ebend. 11, S. 1007. — 30) S. Gabriel, Ebend. 17, S. 2521. — 31) W. Roser, Ebend. 17, S. 2619. — 32) S. Gabriel, Ebend. 17, S. 2665. — 33) S. Gabriel u. A. Michael, Ebend. 10, S. 2199. — 34) S. Gabriel u. A. Michael, Ebend. 11, S. 1879. — 35) W. Roser, Ebend. 17, S. 2770, 2775. — 36) W. Roser, Ebend. 18, S. 3115. — 37) Gabriel, Ebend. 14, S. 921. — 38) Gabriel, Ebend. 17, S. 1396. — 39) Gabriel, Ebend. 18, S. 1284. — 40) Gabriel, Ebend. 18, S. 1251. — 41) Gabriel, Ebend. 18, S. 24. — 42) W. Roser, Ebend. 18, S. 3115. — 43) J. Wislicenus, Münchn. Acad. Ber. 1884, S. 217; Ber. 17, Ref. S. 529. — 44) Ossian Aschan, Ber. 19, S. 1398. — 45) Carl Bülow, Ann. Chem. 236, S. 184; E. Fischer u. Koch, Ber. 16, S. 651. — 46) E. Jacobsen u. C. L. Reimer, Ber. 16, S. 1082, 2802; D. R. P. 23 188. — 47) D. R. P. 27 785. — 48) C. M. Traub, Ber. 16, S. 297. — 49) Miller, Ann. Chem. 208, S. 224. — 50) Vergl. Erlemeyer, Ber. 13, S. 309; 14, S. 320. — 51) J. Guareschi, Ebend. 19, S. 1154. — 52) J. Guareschi, Ann. Chem. 222, S. 282.

Alkalien unter Sprengung des Lactonringes zu Salzen der unbeständigen Benzylalkohol-orthocarbonsäure $C_6H_4 \begin{Bmatrix} CH_2OH \\ COOH \end{Bmatrix}$ gelöst, die beim Kochen unter Wasserabspaltung in Phtalid übergeht. Natriumamalgam verwandelt es in saurer Lösung in syrupförmiges Hydrophthalid⁹⁾ neben Phtalylpinakon; Jodwasserstoff, Siedepunkt 127°, bei Gegenwart von gelbem Phosphor beim Kochen quantitativ in Ortho-Toluylsäure^{9) 10)}, während bei der Destillation mit Zinkstaub Ortho-Xylol gebildet wird³⁾.

Beim Erhitzen mit Ammoniak entsteht Phtalimidin³⁾ $C_6H_4 \begin{Bmatrix} CH_2 > NH. \\ CO \end{Bmatrix}$ Anilin liefert das entsprechende Phenylderivat, Phenylphtalimidin (Phtalidanil)⁹⁾, das bei der Oxydation mit Chromsäure in Eisessig, in Phtalanil übergeht, wogegen Phenylhydrazin (1½ Thle.) beim Erwärmen auf dem Wasserbade das Hydrazid der Ortho-Oxymethylbenzoesäure $C_6H_4 \begin{Bmatrix} CH_2OH \\ CO-N_2H_2C_6H_5 \end{Bmatrix}$ Schmelzpunkt 173° bis 174°, liefert¹¹⁾. Bei drei- bis vierstündigem Erwärmen mit dem gleichen Gewicht Cyankalium auf 180° bis 185° entsteht das Kaliumsalz der Benzylcyanid-Orthocarbonsäure $C_6H_4 \begin{Bmatrix} CH_2CN \\ COOH \end{Bmatrix}$, die aus der dunkelrothen filtrirten Lösung der Schmelze in kaltem Wasser durch Säuren als hellgelbes, in Lösungsmittel leicht, in Wasser unlösliches Pulver vom Schmelzpunkt 116° abgeschieden und durch Erwärmen mit verdünnter Kalilauge in Homophtalsäure $C_6H_4 \begin{Bmatrix} CH_2COOH \\ COOH \end{Bmatrix}$, Schmelzpunkt 175°, übergeführt wird¹²⁾.

Durch Erhitzen mit Phosphorpentachlorid (3 Mol.) auf 100° bis 150° bildet sich die Verbindung $C_6H_4 \begin{Bmatrix} CCl_2 > O, \\ CCl_2 \end{Bmatrix}$ Schmelzpunkt 88°¹³⁾.

Mit Phtalsäure- oder Thiophtalsäureanhydrid vereinigt sich Phtalid beim Kochen zu Diphtalyl^{14) 15)}, mit Phtalimid zu Diphtalimid $C_{16}H_8NO_3$ ¹⁶⁾, mit Oxalsäureäther bei Gegenwart von wasserfreiem Natriumäthylat zu einer gelben Natriumverbindung eines in Nadelchen oder Blättchen vom Schmelzpunkt 121° bis 122° krystallisirenden Körpers $C_{22}H_{10}O_6$, welcher Fehling'sche Lösung reducirt¹⁶⁾.

Ueber die Einwirkung von Brom, Salpetersäure, Schwefelsäure siehe unter Substitutionsproducts.

Substitutionsproducte des Phtalids.

A. Im Benzolkern substituirte Derivate.

Dichlorphtalid¹⁷⁾ $C_6H_2Cl_2 \begin{Bmatrix} CH_2 > O, \\ CO \end{Bmatrix}$. Aus Dichlorphtalimid (aus Dichlorphtalsäure, Schmelzpunkt 118°), dargestellt nach I). Krystallisirt aus Alkohol in farblosen Nadeln vom Schmelzp. 122°. Ein isomeres p-Dichlorphtalid⁵¹⁾, Schmelzpunkt 163°, entsteht neben p-Dichlor-naphtochinon bei der Oxydation von p-Dichlor-naphtalin, Schmelzpunkt 68°, mit Chromsäure. Flache harte Nadeln oder Säulen, wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether.

Tetrachlorphtalid¹⁸⁾ $C_6Cl_4 \begin{Bmatrix} CH_2 > O, \\ CO \end{Bmatrix}$. Scheidet sich bei der Reduction von Tetrachlorphtalsäure in Eisessig (10 Thln.) mit Zinkstaub 1½ Thln. bei Siedetemperatur in Nadeln vom Schmelzpunkt 208,5° ab, die sich reichlich in Toluol und heissem Eisessig, wenig in heissem Alkohol lösen. Auch bei der Reduction der Tetrachlorphtalsäure zu Tetrachlorxylylenoxyd $C_6Cl_4 \begin{Bmatrix} CH_2 > O \\ CH_2 \end{Bmatrix}$ mit Jodwasserstoff bildet es sich als Nebenproduct. Beim Kochen mit Phtalsäureanhydrid (½ Thl.) entsteht Tetrachlordiphtalyl.

Bromphtalid¹⁹⁾ $C_6H_3Br \begin{Bmatrix} CH_2 > O, \\ CO \end{Bmatrix}$. Bildet sich neben Bromorthotoluylsäure beim Erhitzen von Orthotoluylsäure mit Brom und Wasser auf 140°. Wenig löslich in heissem Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Schmelzp. 98° bis 100°. Ueber die Bildung eines nicht rein dargestellten Bromphtalids aus α-Brom-naphtalin s. 51).

p-Dibromphtalid, Schmelzpunkt 187,5°, wurde bei der Oxydation von Dibromnaphtalin, Schmelzpunkt 82°, oder Tetrabromnaphtalin, Schmelzpunkt 175°, mit Chromsäure erhalten⁵²⁾.

Chlorbromphtalid $C_6H_4ClBrO_2$, Schmelzpunkt 179°, bildet sich auf demselben Wege aus Chlorbromnaphtalin vom Schmelzpunkt 66° bis 67°.

p-Nitrophtalid¹⁹⁾ $C_6H_3NO_2 \left\{ \begin{smallmatrix} CO \\ CH_2 \end{smallmatrix} \right\} > O$ ($CO:CH_2:NO_2:1:2:4$) entsteht beim Nitriren von Phtalid in der 10fachen Menge concentrirter Schwefelsäure mit 1 Mol. Salpeter in Schwefelsäure unter Abkühlung. Farblose Nadeln, Schmelzpunkt 141°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem, leicht in heissem Alkohol, in Chloroform, Benzol und Eisessig. Chromsäure in Eisessig, besser verdünnte Salpetersäure bei 140° oxydirt es zu β -Nitrophtalsäure⁴⁹⁾. Schmelzpunkt 181°. Von Kalilauge wird es unter Wasseraufnahme zu Paranitroorthoxymethylbenzoësäure gelöst, die sich auf Zusatz von Säuren in der Kälte in Nadeln abscheidet, beim Erhitzen über ihren Schmelzpunkt 129° in Nitrophtalid zurückverwandelt wird, in Aether zerfließt, in Alkohol und heissem Wasser leicht und in Benzol und Chloroform unlöslich ist. Ihr Silbersalz $C_6H_3NO_5Ag$ krystallisiert aus heissem Wasser in baumförmig gruppirten Nadeln. Beim Erhitzen von Nitrophtalid mit Phtalsäureanhydrid und Natriumacetat auf 230° entsteht Nitrodiphtalyl. Schmelzpunkt 270°¹⁵⁾. Bei der Reduction mit Jodwasserstoff (Siedepunkt 127°) und amorphem Phosphor bei 205° bildet sich das phosphorsaure Salz der p-Amidoorthotoluylsäure. Ein isomeres α -Nitrophtalid¹⁹⁾²⁰⁾ bildet sich in geringer Menge bei der Oxydation von α -Nitronaphtalin mit Chromsäure in Eisessig; die Verbindung ist durchweg leichter löslich als die isomere, schmilzt bei 136° und wird von verdünnter Salpetersäure bei 140° glatt zu α -Nitrophtalsäure oxydirt.

Amidophtalid¹⁹⁾ $C_6H_3NH_2 \left\{ \begin{smallmatrix} CO \\ CH_2 \end{smallmatrix} \right\} > O$ ($CO.CH_2.NH_2:1:2:4$). p-Nitrophtalid (Schmelzpunkt 141°) wird mit Zinn und Salzsäure unter Zusatz von Alkohol reducirt und aus der entzintten Lösung die Amidoverbindung durch Potasche abgeschieden. Aus Chloroform kurze Prismen, Schmelzpunkt 178°, fast unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, Aether, Benzol, etwas leichter in Chloroform. Das salzsaure Salz bildet farblose, in Wasser leicht lösliche Nadeln, das Platinchloriddoppelsalz mikroskopische Rhomboëder. Beim Behandeln mit verdünnter Kalilauge geht es in die nicht näher untersuchte, leicht lösliche p-Amidoorthoxymethylbenzoësäure über, deren Kupfersalz $(C_6H_3NO_2)_2Cu$ einen schwarzgrünen Niederschlag bildet.

β -Oxyphtalid²⁰⁾ $C_6H_3(OH) \left\{ \begin{smallmatrix} CO \\ CH_2 \end{smallmatrix} \right\} > O$. Aus β -Oxyphtalimid (Schmelzpunkt 288° bis 289°) nach I). Nadelchen, Schmelzpunkt 222°, schwer löslich in heissem Wasser, Aether und Chloroform, leichter in heissem Alkohol und Eisessig.

Dimethyloxyphthalid²²⁾ (ψ -Mekonin vergl. Mekonin) $C_6H_3(OCH_3)_2 \left\{ \begin{smallmatrix} CO \\ CH_2 \end{smallmatrix} \right\} > O$. $CO:CH_2:OCH_3:OCH_3 = 1:2:3:4$. (Mekonin $CH_2:CO:OCH_3:OCH_3 = 1:2:3:4$. Schmelzpunkt 102° bis 103°.) Aus Hemipinimid²³⁾ nach I). Lange farblose Nadeln vom Schmelzpunkt 123° bis 124°, leicht löslich in Benzol, Alkohol und Aether, schwer in kaltem, leichter in siedendem Wasser. Dieselbe Verbindung bildet sich auch bei der Reduction von Hemipinsäureanhydrid nach II). Durch Einwirkung von Brom geht das Pseudomekonin in ein bei 141° bis 142° schmelzendes Brom- ψ -mekonin $C_{10}H_9O_4Br$ über (Brommekonin, Schmelzpunkt 176° bis 177°), während verdünnte Salpetersäure (spec. Gew. 1,14) bei 150° bis 155° sowohl Mekonin wie ψ -Mekonin in die gleiche Nitrohempinsäure, Schmelzpunkt 159° bis 160°, verwandelt. Beim Erwärmen mit rother rauchender Salpetersäure entsteht Nitro- ψ -Mekonin $C_6HNO_2(OCH_3)_2 \left\{ \begin{smallmatrix} CO \\ CH_2 \end{smallmatrix} \right\} > O$, gelbliche Nadeln vom Schmelzpunkt 166° (aus verdünntem Alkohol, Nitromekonin, Schmelzpunkt 159° bis 160°), das beim Erwärmen mit 50proc. Essigsäure und $1\frac{1}{2}$ Thln. Eisenfeile zu Amido- ψ -Mekonin reducirt wird. Schmelzpunkt 165°. Von dem in gleicher Weise dargestellten Amidomekonin, Schmelzpunkt 171°, unterscheidet es sich durch seine leichtere Löslichkeit in kalten verdünnten Säuren, sowie in kaltem Benzol.

Phtalidsulfosäure¹⁹⁾ $C_6H_3.SO_3H \left\{ \begin{smallmatrix} CO \\ CH_2 \end{smallmatrix} \right\} > O$. Entsteht durch Erwärmen von Phtalid mit rauchender Schwefelsäure (20 Proc. Anhydrid) auf dem Wasserbade bis zur vollständigen Wasserlöslichkeit. Lange, farblose, an der Luft zerfließliche Nadeln, leicht löslich in Alkohol, nicht in Aether und Chloroform.

Bariumsalz $C_{16}H_{10}S_2O_{10}Ba$. Farblose Prismen, leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. — Natriumsalz, feine hygroskopische Nadeln. — Kupfersalz $C_{16}H_{10}S_2O_{10}Cu + 2H_2O$, grosse, lichtblaue, glänzende Prismen.

B. In der Seitenkette substituirte Derivate des Phtalids.

Bromphtalid²⁴⁾ $C_6H_4 \left\{ \begin{smallmatrix} CH.Br \\ CO \end{smallmatrix} \right\} > O$ bildet sich bei Einwirkung von Brom-

dampf (1 Mol.) auf Phtalid bei 130° bis 150°, vergl. 6). Blättchen vom Schmelzp. 85° bis 86°, leicht löslich in Schwefelkohlenstoff, Aether und Chloroform. Zersetzt sich beim Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol unter Bildung von $C_6H_4 \begin{Bmatrix} CO_2C_2H_5 \\ COH \end{Bmatrix}$ (Schmelzpunkt 66°). Beim Kochen mit Wasser entsteht Phtalaldehydsäure $C_6H_4 \begin{Bmatrix} COH \\ COOH \end{Bmatrix}$, Schmelzpunkt 98° bis 100° neben etwas Diphtalidäther $C_8H_5O_2 \cdot O$. $C_8H_5O_2$, Schmelzp. 221°. Durch Oxydation wird es in Phtalsäure übergeführt.

Amidophtalid $C_6H_4 \begin{Bmatrix} CH.NH_2 \\ CO \rightarrow O \end{Bmatrix}$. Beim Behandeln von Bromphtalid in Benzol mit Ammoniak. In Wasser, den gebräuchlichen Lösungsmitteln und Alkalien leicht löslich. Schmilzt bei 167° unter Zersetzung.

Phtalidcarbonsäure 8) $C_6H_4 \begin{Bmatrix} CH.CO.OH \\ CO \rightarrow O \end{Bmatrix}$. Orthocarbonphenylglyoxal-säure 9) 26) $C_6H_4 \begin{Bmatrix} CO.CO.OH \\ COOH \end{Bmatrix}$ geht bei der Reduction mit überschüssigem Natrium-amalgam in Orthocarbonmandelsäure über, welche sich beim Ansäuern ihrer alkalischen Lösung spontan in ihr inneres Anhydrid, Phtalidcarbonsäure verwandelt. Dieselbe ist in den gebräuchlichen Lösungsmitteln sehr leicht löslich, krystallisirt aus heissem Wasser in schönen seidglänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt 149,5° und verliert bei 180° Kohlensäure unter Bildung von Phtalid.

Die nachstehend aufgeführten complicirten Derivate des Phtalids entstehen durch Ersatz eines Ketonsauerstoffs des Phtalsäureanhydrids, welches in diesen Fällen sich dem Benzaldehyd an die Seite stellt durch Radicale der Fettreihe; sie können als Derivate des Methylenphtalids betrachtet werden, in denen ein oder beide Wasserstoffatome der CH_2 -Gruppe durch Carboxyl etc. ersetzt sind. Durch Wasseraufnahme gehen sie in Verbindungen von der Form $C_6H_4 \begin{Bmatrix} COCH= \\ COOH \end{Bmatrix}$, durch Reduction in Derivate des Methylphtalids über. Bei Einwirkung von Ammoniak oder primären Aminen bilden sich Phtalimidinderivate (s. d. Art.).

Phtalylessigsäure $C_6H_4 \begin{Bmatrix} C=CH.CO_2H \\ CO \rightarrow O \end{Bmatrix}$. 1 Thl. Phtalsäureanhydrid, 2 Thle. Essigsäureanhydrid und 0,2 Thl. Natriumacetat werden zwei Stunden zum Sieden erhitzt, $\frac{2}{3}$ des Essigsäureanhydrids abdestillirt und der Rückstand mit 4 bis 6 Thln. Eisessig versetzt. Phtalylessigsäure scheidet sich in feinen glänzenden Blättchen aus, die mit Eisessig gewaschen und daraus oder besser aus Nitrobenzol umkrystallisirt werden. Ausbeute 14 Proc. des angewandten Phtalsäureanhydrids. [Daneben entstehen braune Harze, sowie in geringer Menge o-Tribenzoylenbenzol $C_6(C_6H_4CO)_3$, das in den gebräuchlichen Lösungsmitteln fast unlöslich, aus Nitrobenzol in haarfeinen gelben Nadeln krystallisirt, über 300° schmilzt und beim Schmelzen mit Kalihydrat unter Wasseraufnahme in Phenyltribenzoesäure (Triphenylbenzotricarbonsäure), Schmelzp. 259° bis 261°, $C_6H_5(C_6H_4COOH)$ übergeht 29). Dieselbe Verbindung bildet sich auch beim Erhitzen von Phtalylessigsäure mit concentrirter Schwefelsäure 28).

Die Phtalylessigsäure löst sich schwer in Eisessig, Alkohol etc., gar nicht in Wasser; sie schmilzt über 260° 31), 243° bis 246° 28), zersetzt sich bei 276° 31) und spaltet beim Destilliren im Vacuum Kohlensäure ab unter Bildung von 10 Proc. Methylenphtalid 30) [ein unter diesem Namen beschriebenes Reactionsproduct von Phtalsäureanhydrid auf Malonsäureäther 37) besitzt eine andere Zusammensetzung 38)].

$C_6H_4 \begin{Bmatrix} C=CH_2 \\ CO \rightarrow O \end{Bmatrix}$, welches sich vortheilhafter durch Destillation der bei der Phtalylessigsäuredarstellung auftretenden braunen Substanzen im Vacuum darstellen lässt. Glänzende farblose Rhomben, Schmelzpunkt 58° bis 60°, von phtalidähnlichem Geruch, mit Wasserdämpfen flüchtig, leicht löslich in heissem Wasser und den gebräuchlichen Lösungsmitteln. Durch Polymerisation verwandelt es sich leicht in ein amorphes gelbes Harz, das beim Erhitzen wieder etwas Methylenphtalid liefert. Brom in Chloroformlösung addirt sich zu Methylenphtaliddibromür $C_6H_4 \begin{Bmatrix} CBr.CHBr \\ CO \rightarrow O \end{Bmatrix}$, demantglänzende Krystalle vom Schmelzpunkt 98° bis 99°, die beim Kochen mit Wasser in Methylenphtalidoxyd $C_6H_4O_3$, Schmelzpunkt 144° bis 146°, übergehen. In Kalilauge löst sich das Methylenphtalid bei gelindem Erwärmen zu Acetophenoncarbonsäure (s. unten), welche jedoch beim Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure kein Methylenphtalid zurückbildet 31).

Phthalylessigsäure löst sich in ungenügenden Mengen Alkali unverändert, durch überschüssiges Alkali wird dagegen der Lactonring gesprengt unter Wasseraufnahme und Bildung von Benzoylessigcarbonsäure, indem die zunächst entstehende Säure $C_6H_4 \begin{Bmatrix} COH=CH \cdot COOH \\ COOH \end{Bmatrix}$ sich spontan in $C_6H_4 \begin{Bmatrix} COCH_2COOH \\ COOH \end{Bmatrix}$ umlagert ⁵⁰). Dieselbe krystallisirt aus Wasser mit 1 Mol. Wasser in glasglänzenden Nadeln, Schmelzpunkt 90°, geht beim Stehen mit concentrirter Schwefelsäure wieder in Phthalylessigsäure über ³⁰) ³¹), und verliert beim Kochen in alkalischer oder wässriger Lösung Kohlensäure unter Bildung von Acetophenon-o-Carbonsäure ²⁸) $C_6H_4 \begin{Bmatrix} COCH_3 \\ COOH \end{Bmatrix}$, die sich auch beim Erhitzen der Phthalylessigsäure mit Wasser auf 200° bildet. Glasglänzende Krystalle aus Wasser. Schmelzpunkt 114° bis 115°. Mit Essigsäureanhydrid bildet die Verbindung beim Erhitzen ein gemischtes Anhydrid ³⁷) $C_6H_4 \begin{Bmatrix} COCH_3 \\ CO \cdot O \cdot COCH_3 \end{Bmatrix}$, farblose Nadeln, Schmelzpunkt 70,5° bis 71°. Jodwasserstoff (Siedepunkt 127°) und Phosphor reduciren dieselbe zu o-Aethylbenzoesäure, Schmelzpunkt 62° (benzoesäureähnliche Blättchen, Silbersalz $C_9H_9O_2Ag$ lange feine Nadeln), während durch Einwirkung von Zink und Salzsäure oder Natriumamalgam unter Addition von 1 Mol. Wasserstoff und Wasserabspaltung

Methylphthalid ³²) $C_6H_4 \begin{Bmatrix} CH \cdot CH_3 \\ CO \searrow O \end{Bmatrix}$ gebildet wird. Mit Wasserdämpfen flüchtiges, unzersetzt destillirendes Oel, leicht löslich in Alkohol und Aether, schwer in Wasser und Petroleumäther, erstarrt unter 0° und schmilzt bei Handwärme. Löst sich in heissen Alkalien unter Wasseraddition zu $C_6H_4 \begin{Bmatrix} CH(OH)CH_3 \\ COOH \end{Bmatrix}$, Silbersalz. Atlasglänzende feine Nadeln, die schon beim Kochen wieder in Methylphthalid und Silberoxyd zerfallen.

Beim Bromiren von Acetophenoncarbonsäure ²⁹) mit 1 Mol. Brom in Eisessig bei 100° entsteht vorzugsweise Brommethylenphthalid $C_6H_4 \begin{Bmatrix} C=CHBr \\ CO \searrow O \end{Bmatrix}$ (Schmelzpunkt 132° bis 133°, aus Alkohol breite Nadeln, leicht löslich in Lösungsmitteln), das sich mit 1 Mol. Brom zu einem Dibromür $C_6H_4 \begin{Bmatrix} CBr \cdot CHBr_2 \\ CO \searrow O \end{Bmatrix}$, Schmelzpunkt 117,5° bis 118,5°, vereinigt, neben einem beim Kochen mit Wasser in Methylphthalidoxyd übergehenden bromhaltigen Oel. Brom wirkt auf Phthalylessigsäure in verschiedener Weise ein. In verdünntem Eisessig mit Brom auf dem Wasserbade behandelt, entsteht unter Kohlensäureabspaltung Tribromacetophenoncarbonsäure ²⁸) $C_6H_4 \begin{Bmatrix} COCBr_3 \\ COOH \end{Bmatrix}$, die aus heissem Wasser in langen farblosen Nadeln, Schmelzpunkt 159,5° bis 160°, krystallisirt und durch Alkalien in Bromoform und Phthalsäure gespalten wird. Chlor liefert eine entsprechende Trichloracetophenoncarbonsäure. Schmelzpunkt 144°.

Bei Einwirkung von trockenem Brom (1 Mol.) in Chloroform bei 100° bildet sich dagegen Monobromphthalylessigsäure ³²) $C_6H_4 \begin{Bmatrix} C=CBr \cdot COOH \\ CO \searrow O \end{Bmatrix}$, flache glänzende Nadeln vom Schmelzpunkt 232° bis 235° aus verdünntem Alkohol, die beim Destilliren sehr geringe Mengen Brommethylenphthalid, Schmelzpunkt 132° bis 133°, liefern ³⁰).

Reductionsmittel (Natriumamalgam in alkalischer Lösung) führen die Phthalylessigsäure in der Kälte in das Lacton der Benzhydrylessigcarbonsäure = Phthalidessigsäure $C_6H_4 \begin{Bmatrix} CH \cdot CH_2 \cdot COOH \\ CO \searrow O \end{Bmatrix}$ über, die aus Wasser in leicht löslichen, demantglänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt 150° bis 151° mit 1 Mol. H_2O krystallisirt. Ihr Silbersalz $C_{10}H_7O_4Ag$ bildet seideglänzende Nadeln. Bei Behandlung mit starken Alkalien geht das Lacton in Benzhydrylessigcarbonsäure über, $C_6H_4 \begin{Bmatrix} CHOH \cdot CH_2 \cdot CO_2H \\ COOH \end{Bmatrix}$, die jedoch nur in ihren Salzen (Silber- und Bariumsalz, weisse amorphe Niederschläge) beständig ist. Beim Erhitzen derselben spaltet sich in der Seitenkette Wasser ab unter Bildung von o-Carbonsäure ²⁸) ³²) $C_6H_4 \begin{Bmatrix} CH=CH \cdot COOH \\ COOH \end{Bmatrix}$, Schmelzpunkt 173° bis 175°, die sich beim Schmelzen wieder zu obigem Phthalidderivat umlagert.

Ueber die Einwirkungsproducte von Ammoniak auf vorstehende Verbindungen s. unter Phtalimidine.

Als Substitutionsproduct des Methylenphtalids als Phenoxy-methylenphtalid ist die Verbindung³⁷⁾ aufzufassen, welche beim Kochen von gleichen Theilen Phtalsäureanhydrid, Phenoxyessigsäure $C_6H_5OCH_2COOH$ und 0,1 Thl. Natriumacetat, Auskochen der Schmelze mit Wasser und Umkrystallisiren des Rückstandes aus viel Eisessig entsteht; sie bildet schwach gelbbraune Nadeln vom Schmelzpunkt 142^0 bis $143,5^0$ und der Zusammensetzung $C_{15}H_{10}O_5 = C_6H_4 \begin{cases} C=CH \cdot OC_6H_5 \\ CO \searrow O \end{cases}$, die beim Kochen mit Alkalien in Phenoxyacetophenoncarbonsäure $C_6H_4 \begin{cases} CO \cdot CH_2 \cdot OC_6H_5 \\ COOH \end{cases}$ übergehen (aus heissem Wasser Nadeln vom Schmelzpunkt 110^0 bis $110,5^0$).

Das homologe p-Kresoxymethylenphtalid $C_6H_4 \begin{cases} C=CH \cdot OC_6H_4CH_3 \\ CO \searrow O \end{cases}$ bildet perlmutterglänzende Blättchen vom Schmelzpunkt 173^0 bis 174^0 .

Phtalylpropionsäure³⁸⁾ $C_6H_4 \begin{cases} C=C(CH_3) \cdot CO_2H \\ CO \searrow O \end{cases}$. Durch $\frac{3}{4}$ stündiges Kochen von 1 Thl. Phtalsäureanhydrid, 2 Thln. Propionsäureanhydrid, 0,2 Thl. propionsaurem Natron, Lösen in heisser 10 proc. Essigsäure und Umkrystallisiren des sich Ausscheidenden aus heissem Alkohol. Kuglige Nadelaggregate, Schmelzpunkt 245^0 bis 248^0 . Silbersalz $C_{11}H_7O_4Ag$, feinpulveriger Niederschlag. Beim Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure auf dem Wasserbade bildet sich unter Kohlensäureentwicklung eine in farblosen Nadeln krystallisirende Verbindung $C_{20}H_{14}O_9$, Schmelzp. 235^0 bis 237^0 , beim Kochen mit überschüssigem Alkali Propiophenoncarbonsäure $C_6H_4 \begin{cases} CO \cdot C_2H_5 \\ COOH \end{cases}$ (feine Nadeln, Schmelzpunkt 91^0 bis 92^0 ; Silbersalz $C_{10}H_9O_3Ag$, lange Nadeln), die von Jodwasserstoff bei 200^0 zu o-Propylbenzoesäure, Schmelzpunkt 58^0 , reducirt wird.

Natriumamalgam führt die Phtalylpropionsäure in Phtalid- α -propionsäure (Lacton der Benzhydrylpropioncarbonsäure) $C_6H_4 \begin{cases} CH \cdot CH(CH_3) \cdot COOH \\ CO \searrow O \end{cases}$ (über Phtalid- β -Propionsäure s. S. 516). Farblose glasglänzende Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzpunkt 140^0 , wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. Silbersalz $C_{11}H_9O_4Ag$, körnig krystallinischer Niederschlag. Durch Kochen mit Barytwasser und Fällen mit Alkohol erhält man das Salz $C_6H_4 \begin{cases} CHOH \cdot CH(CH_3)COO \text{ ba} \\ COO \text{ ba} \end{cases}$.

Aethylidenphtalid⁴²⁾ $C_6H_4 \begin{cases} C=CH \cdot CH_3 \\ CO \searrow O \end{cases}$ bildet sich bei längerem Kochen des Doppellactons $C_6H_4 - C \begin{smallmatrix} \parallel \\ CO \end{smallmatrix} - CH_2 - CH_2 - C \begin{smallmatrix} \parallel \\ CO \end{smallmatrix}$ und Destilliren des Rückstandes mit Wasserdampf. Kleine glänzende Blättchen, Schmelzp. 67^0 bis 69^0 , geht beim Kochen mit Alkalien in Lösung unter Bildung von Propiophenoncarbonsäure, vergl. unten Einwirkung von Bernsteinsäure auf Phtalsäureanhydrid (s. S. 516).

Isopropylidenphtalid³⁴⁾ ³⁵⁾ $C_6H_4 \begin{cases} C=C(CH_3)_2 \\ CO \searrow O \end{cases}$. Bildet sich beim Erhitzen von gleichen Theilen Phtalsäureanhydrid und Isobuttersäure mit 0,3 Thl. Natriumacetat auf 250^0 (15 Stunden)³⁴⁾ und beim Erhitzen von Phtalsäureanhydrid, Pyroweinsäure und Natriumacetat auf 220^0 bis 230^0 . Gelbliche Nadeln (aus 25 proc. Essigsäure) vom Schmelzpunkt 96^0 . Durch Einwirkung von Alkalien geht es in Benzoylisopropyl-o-carbonsäure³⁵⁾ über (Schmelzpunkt 120^0 bis 121^0 , krystallisirt aus Wasser in zu Blättern vereinigten Nadeln), die von Jodwasserstoff bei 200^0 zu Isobutyl-o-benzoesäure, Schmelzpunkt 70^0 , reducirt wird. Natriumamalgam führt es in Isopropylphtalid $C_6H_4 \begin{cases} CH \cdot CH(CH_3)_2 \\ CO \searrow O \end{cases}$ über. Mit Wasserdämpfen flüchtiges Oel.

Benzylidenphtalid²⁹⁾ $C_6H_4 \begin{cases} C=CH \cdot C_6H_5 \\ CO \searrow O \end{cases}$. Gleiche Theile Phtalsäureanhydrid und Phenylessigsäure werden (mit ca. $\frac{1}{5}$ Natriumacetat) einige Stunden erhitzt, die Schmelze erst mit heissem Wasser, dann mit verdünntem Ammoniak

ausgekocht und der Rückstand mit Thierkohle aus Alkohol umkrystallisirt. Ausbeute 60 Proc. der Theorie. Lange farblose Prismen vom Schmelzpunkt 98° bis 99° , unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem, leicht in heissem Alkohol. Säuren fallen aus der Lösung der Verbindung in warmen verdünnten Alkalien

α -Desoxybenzoïncarbonsäure $C_6H_4 \begin{Bmatrix} COCH_2C_6H_5 \\ COOH \end{Bmatrix}$, welche aus heissem

Wasser in zolllangen, prismenförmigen Nadeln mit 1 Mol. H_2O krystallisirt. Schmelzpt. 74° bis 75° . Silbersalz $C_{15}H_{18}O_4Ag$, undeutlich krystallinischer weisser Niederschlag. Ueber Einwirkung von Ammoniak und Aethylamin s. Phtalimidylverbindungen (Bd. V, S. 520). Bei der Reduction mit Jodwasserstoff (Siedep. 127°)

und Phosphor⁴¹⁾ entsteht Dibenzylorthocarbonsäure $C_6H_4 \begin{Bmatrix} CH_2CH_2C_6H_5 \\ COOH \end{Bmatrix}$,

Schmelzpunkt 130° bis $131,5^{\circ}$ ⁴¹⁾, mit Natriumamalgam in alkalischer Lösung Benzylphtalid $C_6H_4 \begin{Bmatrix} CH-CH_2C_6H_5 \\ CO \rightarrow O \end{Bmatrix}$, farblose lange Nadeln vom Schmelzpunkt 56°

bis 57° , leicht löslich in Alkohol und Aether, schwer in Wasser.

Brom in Chloroformlösung addirt sich zu Benzylidenphtalid unter Bildung von Benzylidenphtaliddibromür³⁰⁾, glasglänzende Prismen, die bei 146° unter Bildung von Brombenzylidenphtalid (Schmelzpunkt ca. 160° ⁴¹⁾ und Entwicklung von Bromwasserstoff schmelzen und beim Kochen mit Alkohol in Oxäthylbrombenzylphtalid $C_{17}H_{15}O_3Br$, Schmelzpunkt 149° , übergehen. Cyanbenzyliden-

phtalid³⁹⁾ $C_6H_4 \begin{Bmatrix} C=C(CN).C_6H_5 \\ CO \rightarrow O \end{Bmatrix}$ bildet sich bei zweistündigem Sieden von

9 Thln. Benzylecyanid, 13 Thln. Phtalsäureanhydrid und 2 Thln. Natriumacetat. Das Reactionsproduct wird mit Alkohol gewaschen und der Rückstand aus Alkohol-Eisessig umkrystallisirt, feine gelbliche Nadeln vom Schmelzpunkt 164° bis $165,5^{\circ}$.

Behandelt man Benzylidenphtalid in Benzollösung unter Abkühlung mit salpetriger Säure⁴⁰⁾ und verdunstet bei 30° bis 40° , so hinterbleibt eine leicht zersetzliche Verbindung von der Zusammensetzung eines Dinitrobenzylidens, welche durch vorsichtiges Lösen in Eisessig und Zusatz von Wasser in glasglänzenden, farblosen, rhombenförmigen Krystallen erhalten werden kann. Die Verbindung schmilzt bei 110° bis 113° , zersetzt sich aber hierbei, sowie beim Erhitzen mit Lösungsmitteln unter Gasentwicklung und Bildung von

Nitrobenzylidenphtalid $C_6H_4 \begin{Bmatrix} C=C(NO_2).C_6H_5 \\ CO \rightarrow O \end{Bmatrix}$. Schwer löslich in

siedendem Alkohol, daraus in gelben glitzernden Blättchen, die bei ca. 195° unter Zersetzung schmelzen und bei 210° vollständig in Phtalsäureanhydrid und Phenylcyanat zerfallen. In verdünnter Natronlauge löst sich die Verbindung zu einem

Natronsalt der Formel $C_6H_4 \begin{Bmatrix} C(ONa)CNa(NO_2).C_6H_5 \\ CO \rightarrow O \end{Bmatrix}$, das sich auf Zusatz

von Alkohol in farblosen derben Nadeln (mit $1\frac{1}{2}$ Mol. H_2O) ausscheidet. Dasselbe Salz erhält man bei Einwirkung von Natronlauge auf Dinitrobenzylidenphtalid unter Abspaltung von Natriumnitrit. Das entsprechende Silbersalz $C_{15}H_9NO_5Ag$ wird hieraus durch doppelte Umsetzung als citronengelber, leicht zersetzlicher Niederschlag erhalten. Säuren spalten das Natronsalt selbst in ganz verdünnter wässriger Lösung in Phtalsäureanhydrid und Phenylnitromethan $C_6H_5CH_2NO_2$; bei der Reduction mit der vierfachen Menge Jodwasserstoffsäure (Siedepunkt 127°) und rothem Phosphor geht Nitrobenzylidenphtalid beim Kochen in Isobenzyliden-

phtalid⁴¹⁾ $C_2H_4 \begin{Bmatrix} CH=CH.C_6H_5 \\ CO \rightarrow O \end{Bmatrix}$ über, das aus verdünntem Alkohol in platten

Nadeln vom Schmelzpunkt 90° bis 91° krystallisirt, und in Alkohol und Benzol leicht, in Ligroin schwer löslich ist. In der Kälte ist es in Alkalien unlöslich, beim Kochen löst es sich unter Wasseraufnahme, Säuren scheiden aus der Lösung

β -Desoxybenzoïncarbonsäure ab: $C_6H_4 \begin{Bmatrix} CH_2COC_6H_5 \\ COOH \end{Bmatrix}$, haarfeine weisse

Nadeln, leicht löslich in Alkohol, Schmelzpt. 162° bis 163° . Silbersalz $C_{15}H_{11}AgO_3$, flockiger Niederschlag. Bei der Reduction mit Natriumamalgam entsteht das δ -Lacton der unbeständigen β -Toluylenhydrat-o-carbonsäure.

Aethindiphtalyl (Aethylendiphtalid) $C_6H_4 \begin{Bmatrix} C=CH-CH=C \\ CO \rightarrow O \quad O \leftarrow CO \end{Bmatrix} C_6H_4$.

Gleiche Theile Phtalsäureanhydrid und Bernsteinsäure werden mit $\frac{1}{3}$ Natriumacetat einige Stunden auf 240° bis 250° erhitzt, dem Reactionsproduct durch Auskochen mit Wasser eine beim Erkalten auskrystallisirende Verbindung $C_{11}H_8O_4$

(Doppellacton s. unten) entzogen, und das zurückbleibende Aethindiphtalyl nach Extraction mit Alkohol aus Nitrobenzol umkrystallisirt. Zolllange, oberhalb 350° schmelzende gelbe Nadeln, unlöslich in Wasser und Alkohol, schwer in heissem Eisessig, leichter in heissem Nitrobenzol etc. Beim Kochen mit verdünnter Kalilauge geht es langsam in Lösung, Säuren fallen daraus Aethylenbenzoyl-o-carbonsäure $C_6H_4 \left\{ \begin{array}{c} COCH_3 - CH_2CO \\ COOH \quad COOH \end{array} \right\} C_6H_4$, dicke Prismen, Schmelzp. 172°⁴²), unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol. Das Silbersalz bildet wenig lösliche röthliche Blättchen $C_{18}H_{12}O_6Ag_2$. Beim Erhitzen der Säure über ihren Schmelzpunkt geht sie in ein alkalienlösliches α -Anhydrid $C_{18}H_{12}O_6$, Schmelzp. 228° bis 230°, über, das sich auch neben β -Anhydrid, Schmelzpunkt 200° bis 202°, beim Erhitzen mit Salzsäure auf 100° bildet. Beim Stehen mit concentrirter Schwefelsäure wird Aethindiphtalyl zurückgebildet. Natriumamalgam in alkalischer Lösung reducirt die Säure zu Aethyldiphtalyl $C_6H_4 \left\{ \begin{array}{c} CH-CH_2-CH_2-CH \\ CO \searrow O \quad O \swarrow CO \end{array} \right\} C_6H_4$, dem γ -Lacton der Aethylenbenzhydrylicarbonsäure. Lange seideglänzende Nadeln. Schmelzpunkt 208° bis 210°, schwer löslich in heissem Alkohol, beim Erhitzen mit Jodwasserstoff und Phosphor auf 180° entsteht o-Aethylenbenzylcarbonsäure³³) $C_6H_4 \left\{ \begin{array}{c} CH_2CH_2CH_2CH_2 \\ COOH \quad COOH \end{array} \right\} C_6H_4$. Warzenförmige Krystallgruppen aus Alkohol, Schmelzpunkt 186° bis 188°. Mehrtägiges Stehen mit Brom in Aether führt die Säure in Dibromäthylenbenzoylcarbonsäure $C_{18}H_{12}Br_2O_6$, Schmelzpunkt 270° bis 272°, über, während Brom in Eisessig auf Aethindiphtalyl bei 100° unter Bildung einer in glänzenden Octaëdern krystallisirenden Verbindung $C_{18}H_{10}Br_2O_6$, Schmelzpunkt 285° bis 287°, einwirkt²⁸).

Das bei der Darstellung von Aethindiphtalyl sich bildende Doppellacton³⁵) $C_{11}H_8O_4$ besitzt die Constitution $C_6H_4 - C - CH_2 - CH_2 - C$. Es schmilzt bei 120°

$$\begin{array}{c} \text{CO} - \text{O} - \text{O} - \text{CO} \end{array}$$

und zersetzt sich beim Destilliren unter Bildung von Aethyldenphtalid; beim Kochen mit Wasser, Alkalien oder Carbonaten entsteht unter Lösung beider Lactonverbindungen β -Benzoylpropion-o-carbonsäure $C_6H_4 \left\{ \begin{array}{c} COCH_2CH_2COOH \\ COOH \end{array} \right\}$ welche, leicht löslich in Alkohol und Wasser, aus Aether und Petroleumäther in sechsseitigen Prismen krystallisirt, die bei 137° schmelzen und schon auf dem Wasserbade in das Doppellacton übergehen.

Bariumsalz $C_{11}H_8O_6Ba$, schwer lösliche Krystalle. — Calciumsalz $C_{11}H_8O_6Ca$, leicht löslich, durch Alkohol fällbar. — Silbersalz $C_{11}H_8O_6Ag_2$, beständiger, unlöslicher Niederschlag.

Bei der Reduction mit Natriumamalgam geht die Säure in Phtalid- β -propionsäure $C_6H_4 \left\{ \begin{array}{c} CH-CH_2CH_2COOH \\ CO \searrow O \end{array} \right\}$ über, welche sich aus heissem Wasser, in dem sie leicht löslich ist, in perlmutterglänzenden Blättchen vom Schmelzp. 121° abscheidet. Das Calcium- und Bariumsalz sind in Wasser leicht, das Silbersalz $C_{11}H_8O_6Ag$ ziemlich leicht löslich. Durch Kochen mit Baryt etc. entstehen die Salze der Säure $C_6H_4 \left\{ \begin{array}{c} CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_2COOH \\ COOH \end{array} \right\}$, welche sehr leicht Wasser abspalten.

Bei der Reduction mit Jodwasserstoffsäure bei 180° bis 190° bildet sich γ -Phenylbutter-o-carbonsäure⁴²) $C_6H_4 \left\{ \begin{array}{c} CH_2CH_2CH_2COOH \\ COOH \end{array} \right\}$, Schmelzp. 138° bis 139°, glänzende Blättchen, schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol. Ihr Bariumsalz $C_{11}H_{10}O_6Ba$ wird aus wässriger Lösung durch Alkohol in krystallinischen Flocken gefällt.

Ein dem Aethindiphtalyl entsprechendes Propindiphtalyl $C_6H_4 \left\{ \begin{array}{c} C=U(CH_3)-CH=C \\ CO \searrow O \quad O \swarrow CO \end{array} \right\}$, feine gelbe Nadeln aus Nitrobenzol, die oberhalb 280° schmelzen, bildet sich neben Isopropylidenphtalid (s. oben) aus Pyroweinsäure und Phtalsäureanhydrid.

An vorstehende Verbindungen schliessen sich ihrer Constitution nach die Einwirkungsproducte von Phtalylchlorid auf Acetessigäther und Malonsäureäther an. Phtalsäureanhydrid liefert damit neben Tribenzoylbenzol Derivate des sogenannten Phtalacens (s. d. Art.).

Phtalylmalonsäureester⁴³⁾ $C_6H_4 \begin{cases} C=C(CO_2C_2H_5)_2 \\ CO \searrow O \end{cases}$. Bildet sich bei

mehrtägiger Einwirkung von Phtalylchlorid auf Natriummalonsäureäther in absolutem Aether, neben wenig (10 proc.) Phtaloxylidmalonsäureester, von dem es durch seine leichtere Löslichkeit in Aether (14 Thle. bei 90°) getrennt wird. Dicke, demantglänzende, trikline Prismen vom Schmelzpunkt 74,5°, löslich in jedem Verhältnisse in Alkohol, wird durch Kochen mit Wasser zersetzt. Kochende Alkalilauge spaltet die Verbindung in Phtalsäure, Malonsäure und Alkohol, durch Einwirkung von überschüssigem alkoholischen Ammoniak entsteht Malonyldiamid und Phtalyl-diamid $C_6H_4 \begin{cases} C=(NH_2)_2 \\ CO \searrow O \end{cases}$. Krystallpulver, schwer löslich in Wasser und Alkohol,

durch Erhitzen damit in Phtalimid übergehend, (wohl $C_6H_4 \begin{cases} CONH_2 \\ CONH_2 \end{cases}$, vergl. 44). Bei der Reduction mit Zinkstaub und Eisessig entsteht

Benzylmalonsäureester-o-carbonsäure $C_6H_4 \begin{cases} CH_2CH:(CO_2C_2H_5)_2 \\ CO_2H \end{cases}$, haarfeine Nadeln, Schmelzpunkt 86°, kaum löslich in Wasser, leicht in Alkohol; ihr Aethyläther siedet bei 250° unter 45 mm Druck. Alkalien verseifen sie zu Benzylmalonsäure-o-carbonsäure, die bei 170° bis 180° in Kohlensäure und Hydrozimtcarbonsäure³³⁾ zerfällt.

Durch Einwirkung von 2 Mol. Natriummalonsäureäther auf 1 Mol. Phtalylmalonsäureester entsteht die Natriumverbindung $C_{22}H_{21}Na_2O_{10}$ des Phtalyl-dioxy-malonsäureesters $C_6H_4 \begin{cases} C=C(CO_2C_2H_5)_2 \\ >O \\ C=C(CO_2C_2H_5)_2 \end{cases}$, welcher aus dem Salz durch

Erwärmen mit Phtalsäureanhydrid, Phtalylchlorid oder Acetanhydrid freigemacht wird und sich direct bei Einwirkung von 4 Mol. Natriummalonsäureester auf Phtalylchlorid in Aether bildet. (Erwärmen mit Essigsäure spaltet das Salz in Phtalylmalonsäureester und Malonsäure, beim Kochen mit Wasser tritt völlige Zersetzung ein.) Nadeln, Schmelzpunkt 116° bis 116,5°, löslich in 185 Thln. Aether von 90°, bei der Reduction mit Eisessig und Zinkstaub bildet sich

$C_6H_4 \begin{cases} CH-CH(CO_2C_2H_5)_2 \\ >O \\ CH-CH(CO_2C_2H_5)_2 \end{cases}$, zähflüssig.

Phtalylacetessigester⁴⁵⁾ $C_6H_4 \begin{cases} C=C-COCH_3 \\ CO \searrow O \quad CO_2C_2H_5 \end{cases}$. Entsteht bei Ein-

wirkung von Natracetessigester auf Phtalylchlorid bei ein- bis zweitägigem Stehen in der Kälte. Farblose, schiefwinklige Krystalle oder sechseitige Blättchen aus Alkohol und Eisessig, Schmelzp. 124°, die durch Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure auf 65° in Phtalylessigsäure, Alkohol und Essigsäure zerfallen. Mit alkoholischer Kalilauge entsteht ein Kalisalz $C_{14}H_{15}O_5K_2 + C_2H_5OH$, schöne, leicht lösliche Krystalle, mit Ammoniak in der Kälte Phtalylidamid⁴⁴⁾, Schmelzpunkt 219° bis 220°, beim Erwärmen Phtalimid. Phenylhydrazin liefert Phenylhydrazin-phtalylessigester $C_{20}H_{18}N_2O_4$, tafelförmige Krystalle, Schmelzp. 236° bis 238°, unlöslich in Wasser, schwer in Aether, Schwefelkohlenstoff, Chloroform, leicht in Alkohol, Eisessig, Schwefelsäure und schwachen Alkalilaugen — neben wenig Phtalylphenylhydrazin, Schmelzp. 179°. Bei der Reduction mit Zinkstaub und Eisessig

bildet sich Benzylacetessigester-o-carbonsäure $C_6H_4 \begin{cases} CH_2CH \begin{cases} COCH_3 \\ COOH \end{cases} \\ COOH \end{cases}$. Lange, in den gebräuchlichen Lösungsmitteln leicht lösliche Nadeln vom Schmelzpunkt 92°, die durch Barytwasser zu Benzylacetone-o-carbonsäure $C_6H_4 \begin{cases} CH_2CH_2COCH_3 \\ COOH \end{cases}$

Schmelzpunkt 114°, verseift werden und mit Phenylhydrazin eine in schwach gelben Nadeln krystallisierende Hydrazinverbindung $C_{20}H_{22}N_2O_4$ liefern (Schmelzpunkt 235° unter Zersetzung), die beim Erwärmen unter Alkohol und Wasserabspaltung in ein Oxyprazoliderivat von der Formel $C_{18}H_{16}N_2O_3$, derbe, in Eisessig leicht lösliche Krystalle vom Schmelzpunkt 228° bis 229°, übergehen.

Chinolinphtalon⁴⁶⁾ $C_6H_4 \begin{cases} C=CH.C_9H_6N \\ CO \searrow O \end{cases}$ (Phtalylchinaldin). Chinaldin

vereinigt sich mit Phtalsäureanhydrid bei 200° unter Zusatz von Chlorzink zu einer Verbindung $C_{18}H_{11}NO_2$, welche durch Lösen des Reactionsproductes in concentrirter Schwefelsäure bei 100°, Ausfällen durch Wasser und Umkrystallisieren aus Eisessig und Alkohol gereinigt wird. Feine, gelbe Nadeln vom Schmelz-

punkt 234⁰ bis 235⁰, unlöslich in Wasser, schwer in Aether, sublimirbar. Bei der Oxydation mit Salpetersäure entsteht Phtalsäure neben nicht isolirten stickstoffhaltigen Säuren. Durch Erhitzen mit Ammoniak bildet sich basisches Chinophtalin⁴⁷⁾, durch Behandeln mit rauchender Schwefelsäure wasserlösliche Sulfosäuren, welche unter der Bezeichnung Chinolingelb Anwendung in der Färberei finden. Ein homologes p-Methylchinophtalon, Schmelzpunkt 203⁰, bildet sich bei analoger Condensation von p-Methylchinaldin, ein isomeres aus Cinchoninlepidin⁴⁸⁾, Schmelzpunkt 235⁰.

Pyrophthalon⁴⁷⁾ $C_6H_4 \begin{Bmatrix} C=C \cdot C_6H_4 \cdot N \\ CO \searrow O \end{Bmatrix}$. Ein Gemenge isomerer Verbindungen

dieser Constitution entsteht beim Erhitzen von Steinkohlentheerpyridin (picolin) mit Phtalsäureanhydrid und Chlorzink im Rohr auf 200⁰, und krystallisirt aus Eisessig in feinen orangerothen Nadeln. Schmelzpunkt unter 200⁰. Bei der Oxydation mit Chromsäure bilden sich Phtalsäure und Pyridinmonocarbonsäuren.

Phenylphtalid = Anhydrid der o-Benzhydrylbenzoesäure, dem Reductionsproduct der o-(β)-Benzoylbenzoesäure s. Bd. I, S. 1185 sowie Ber. IX, S. 631.

Diphenylphtalid und Homologe, s. unter Phtaleine.

Frđ.

Phtalidecarbonsäure s. Phtalid (S. 512).

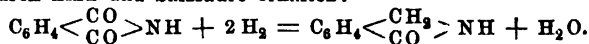
Phtalidin nannte Dusart das aus dem Nitrophtalen (s. Phtalen) erhaltene Amidoprodukt, wahrscheinlich identisch mit Naphtylamin (vergl. auch Phtalimidin).

Phtalidine nennt man nach Baeyer die durch Wasserabspaltung aus den Phtalinen entstehenden Condensationsproducte, welche bei der Oxydation in Phtalidäine übergehen, s. unter Phtaleine.

Phtalimid, Phtalimidoxim etc. s. unter Phtalsäure.

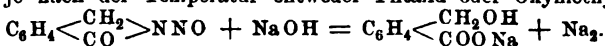
Phtalimidine, Phtalimidylverbindungen sind den Phtaliden bzw. Phtalylverbindungen analog zusammengesetzte Körper, welche statt eines Sauerstoffatoms die zweiwerthige Gruppe NH enthalten.

Phtalimidin $C_6H_4 \begin{Bmatrix} CH_2 \\ CO \end{Bmatrix} > NH$. Wurde von Gräbe²⁾ durch Reduction von Phtalimid durch Zinn und Salzsäure erhalten:



Die Base, welche zuerst Phtalidin genannt wurde, entsteht, wenn man Phtalimid mit $\frac{1}{4}$ Thln. Zinn und Salzsäure so lange erwärmt, bis alles gelöst ist, und dann durch Zinkstreifen das Zinn ausfällt, welches in diesem fein vertheilten Zustande zweckmässig zu neuen Darstellungen benutzt wird. Die Dampfdichtebestimmung entspricht der Molekulargröße der Base. Diese ist in Alkohol, Aether, Chloroform und heissem Wasser leicht, weniger in kaltem Wasser löslich, krystallisirt in Nadeln oder Säulen, schmilzt bei 150⁰ und siedet bei 337⁰. Sie ist mit Wasserdämpfen nicht merklich flüchtig.

Nitrophtalimidin²⁾ $C_6H_4 \begin{Bmatrix} CH_2 \\ CO \end{Bmatrix} > N \cdot NO$. Wird aus dem Phtalimidin durch die Einwirkung von Natriumnitrit in Gegenwart von Salzsäure erhalten. Es bildet gelbe Nadeln, welche schwer in kaltem Wasser, reichlich in heissem Alkohol, weniger in kaltem löslich sind und bei 156⁰ schmelzen. Mit Natriumhydroxyd wird unter stürmischer Entwicklung von Stickstoff nach dem Ansäuern je nach der Temperatur entweder Phtalid oder Oxymethylbenzoesäure erhalten:



Phtalimidylelessigsäure $C_6H_4 \begin{Bmatrix} C=CH \cdot COOH \\ CO \searrow NH \end{Bmatrix}$. Wurde von Gabriel⁵⁾ als Phtalylacetamid beschrieben. Roser⁶⁾ erkannte ihre Constitution. Die Säure

Phtalimidine: Gabriel, Ber. 18, S. 2453. — ²⁾ Gräbe, Ber. 17, S. 2598. — ³⁾ Ders., Ebend. 18, S. 1408. — ⁴⁾ Gabriel, Ber. 18, S. 1257. — ⁵⁾ Ders., Ebend. 10, S. 1556. — ⁶⁾ Roser, Ber. 17, S. 2623. — ⁷⁾ Ders., Ebend. S. 2625. — ⁸⁾ Gabriel, Ber. 11, S. 1014. — ⁹⁾ Ders., Ebend. 18, S. 2452. — ¹⁰⁾ Mertens, Ber. 19, S. 2368. — ¹¹⁾ Ders., Ebend. S. 2372. — ¹²⁾ Gabriel, Ber. 18, S. 2433. — ¹³⁾ Ders., Ebend. S. 2442. — ¹⁴⁾ Ders., Ebend. S. 1262. — ¹⁵⁾ Ders., Ebend. S. 1263. — ¹⁶⁾ Ders., Ebend. S. 1261, 2439. — ¹⁷⁾ Ders., Ebend. S. 2435, 2444. — ¹⁸⁾ Ders., Ebend. S. 2441. — ¹⁹⁾ Ders., Ebend. S. 2436. — ²⁰⁾ Ders., Ebend. 18, S. 2450 f., 3470 f.; 19, S. 830 f., 2354 f.

entsteht, wenn man Phtalylessigsäure in Ammoniak löst. Versetzt man die Lösung mit Salzsäure, so erstarrt die Flüssigkeit zu einer Gallerte. Diese weisse Verbindung löst sich nach dem Auswaschen leicht in Alkohol und wird aus heissem Wasser, worin sie schwer löslich, in seideglänzenden, zu Büscheln vereinten Nadeln erhalten, welche um 200° unter Schäumen schmelzen. Beim Kochen mit Alkalien wird Ammoniak abgespalten und Acetophenoncarbonsäure gebildet.

Bariumsalz $C_{10}H_6O_3Nba + 2H_2O$. Wird durch Kochen der Säure mit frisch gefälltem Bariumcarbonat erhalten, ist in heissem Wasser leicht löslich und krystallisirt in kleinen Prismen, welche bei 100° das Krystallwasser verlieren ⁶⁾.

Calciumsalz $C_{10}H_6O_3Nca + \frac{1}{2}H_2O$. Fällt beim Versetzen der ammoniakalischen Lösung mit Calciumchlorid als weisses, krystallinisches Pulver aus, welches in Wasser beinahe unlöslich ist. Bei 100° verliert es Wasser ⁶⁾.

Silbersalz $C_{10}H_6O_3NAg$. Wird aus dem Bariumsalze mit Silbernitrat erhalten, ist in Wasser unlöslich und nicht krystallinisch ⁶⁾.

Phtalimidylpropionsäure $C_8H_4 \begin{matrix} \diagup C=CH.COOH \\ \diagdown CO \end{matrix} \diagup NH$. Ist nach Roser ⁷⁾

wahrscheinlich diejenige Verbindung, welche früher von Gabriel ⁸⁾ unter dem Namen Phtalylpropionamid durch Auflösen von Phtalylpropionsäure in Ammoniak erhalten worden ist. Sie bildet feine irisirende Blättchen, welche unter vorherigem Erweichen bei 193° bis 195° schmelzen.

Phtalmethimidylelessigsäure ¹⁾ $C_6H_4 \begin{matrix} \diagup C=CH.COOH \\ \diagdown CO \end{matrix} \diagup NCH_3$. Wird aus Methyl-

amidobenzol-o-carbonsäure $C_6H_4 \begin{matrix} \diagup CO.CH_2.COOH \\ \diagdown CONHCH_3 \end{matrix}$ durch Entziehung der Elemente des Wassers erhalten, wenn man diese in 10 Thln. concentrirter Schwefelsäure unter Schütteln auflöst und nach 24 Stunden in 30 Thln. Wasser gießt. Aus siedendem Alkohol krystallisirt die hierbei entstehende Fällung in seideglänzenden, schwach gelblichen Nadeln. Die Substanz sintert bei ca. 200° und schmilzt unter Schäumen bei ca. 212° , löst sich in Ammoniak und Alkalien.

Silbersalz $C_{11}H_8O_3NAg$. Bildet mikroskopische Nadeln.

Phtaläthimidylelessigsäure ¹⁰⁾ $C_6H_4 \begin{matrix} \diagup C=CH.COOH \\ \diagdown CO \end{matrix} \diagup NC_2H_5$. Reine, aus siedendem

dem Nitrobenzol umkrystallisirte Phtalylessigsäure wird mit Wasser angerührt, mit einer 23proc. Lösung von Aethylamin bis zur Lösung versetzt, filtrirt und mit Salzsäure übersättigt. Der sich ausscheidende weisse Körper hat die Zusammensetzung $C_{23}H_{24}O_5N_2$, ist krystallinisch, schmilzt bei 129° unter Schäumen, bildet aus lauem Alkohol oder Aether schöne Nadeln, ist in warmem Alkohol, Aether, Chloroform leicht, in Benzol, Ligroin schwerer löslich, und zersetzt sich beim Kochen mit Wasser. Aus dieser Verbindung erhält man die Phtaläthimidylelessigsäure durch concentrirte Schwefelsäure. Nach 24 Stunden wird die Masse in Wasser gegossen, es entsteht ein weisser krystallinischer Niederschlag, der aus Alkohol gelbe Nadeln bildet, sich in Ammoniak und Alkalien löst, leicht in heissem Wasser, Alkohol, Aether, schwerer in Benzol, Ligroin löslich ist und bei 180° unter Schäumen schmilzt.

Silbersalz $C_{12}H_{10}O_3NAg$ entsteht aus der neutralen Ammoniaklösung mit Silbernitrat als weisser, flockiger Niederschlag.

Bariumsalz bildet schöne, gelbe, glänzende, nadelförmige Krystalle.

Methylenphtalmethimidin $C_6H_4 \begin{matrix} \diagup C=CH_2 \\ \diagdown CO \end{matrix} \diagup NCH_3$. Entsteht beim Erhitzen

der Phtalmethimidylelessigsäure, wobei Kohlendioxyd entweicht. Es hinterbleibt dabei ein Syrup, der nach einiger Zeit zur harten Krystallkruste erstarrt, aber schon bei Handwärme schmilzt, sich sehr leicht in Alkohol, Aether, Chloroform, schwerer in heissem Wasser löst und mit Wasserdämpfen flüchtig ist, wobei ein bitterlicher Geruch und ein bitter schmeckendes klares Destillat entsteht. Nach und nach bedeckt sich die Substanz mit einem weissen Sublimat weisser Nadeln, wird unlöslich, geruchlos und büsst ihre Flüchtigkeit ein. In farblosen Spiessen erhält man sie, wenn man sie mit Wasser destillirt, mit Aether ausschüttelt, verdunstet und den Syrup stehen lässt. Das wässrige Destillat giebt mit Brom-

wasser ein Hydroxybromid, $C_6H_4 \begin{matrix} \diagup COH.CH_2Br \\ \diagdown CO \end{matrix} \diagup NCH_3$ oder $C_6H_4 \begin{matrix} \diagup CBr.CH_2OH \\ \diagdown CO \end{matrix} \diagup NCH_3$ indem gleichzeitig Bromwasserstoff entsteht. Dieses Bromid bildet aus siedendem Wasser farblose, glasglänzende Täfelchen vom Schmelzpunkt 125° bis 126° .

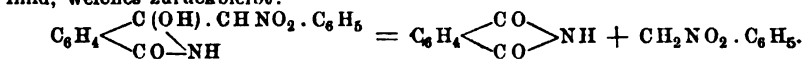
Methylenphtaläthimidin¹⁰⁾ $C_6H_4 \begin{smallmatrix} \diagup C=CH_2 \\ \diagdown CO \end{smallmatrix} NC_2H_5$. Entsteht beim Erhitzen der bei Phtaläthimidylessigsäure beschriebenen Verbindung $C_{23}H_{34}N_2O_5$ unter Abspaltung von Kohlendioxyd und Wasser. Es hinterbleibt ein farbloses Oel, welches nach frischen Mohrrüben riecht, mit Wasserdampf flüchtig ist, in Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol, Ligroin leicht, in Wasser schwer löslich ist.

Methylenphtalphenimidin¹¹⁾ $C_6H_4 \begin{smallmatrix} \diagup C=CH_2 \\ \diagdown CO \end{smallmatrix} NC_6H_5$. Beim Behandeln von Phtalylessigsäure mit Anilin entsteht unter Kohlendioxydentwicklung das Anilid der Acetophenon-o-carbonsäure $C_6H_4 \begin{smallmatrix} \diagup CO \cdot CH_3 \\ \diagdown CONH \cdot C_6H_5 \end{smallmatrix}$. Diese geht beim Erhitzen auf 230° in Methylenphtalphenimidin unter Wasseraustritt über, welches gelbliche säulenförmige Krystalle vom Schmelzpunkt 100° bildet und in Alkohol, Aether, Chloroform leicht löslich ist.

Benzylphtalimidin (Benzylphtalidin)¹⁵⁾ $C_6H_4 \begin{smallmatrix} \diagup CH \cdot CH_2 \cdot C_6H_5 \\ \diagdown CO \end{smallmatrix} NH$. Erhitzt man 4 g Benzalphtalimidin mit 1,5 g rothen Phosphors und 1,5 g Jodwasserstoff vom Siedepunkt 127° während vier Stunden auf ca. 170°, so werden zwei Atome Wasserstoff aufgenommen, und man erhält nach dem Auskochen des gebildeten Harzes durch Wasser beim Erkalten der filtrirten Lösung irisirende Blättchen, welche nach dem Umkrystallisiren mit Thierkohle farblose gezackte Schuppen vom Schmelzpunkt 135° bis 137° darstellen.

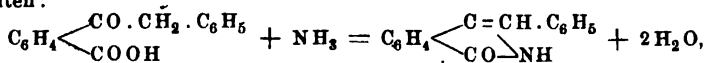
Nitrosobenzylphtalimidin¹⁴⁾ $C_6H_4 \begin{smallmatrix} \diagup CH \cdot CH_2 \cdot C_6H_5 \\ \diagdown CO \end{smallmatrix} N \cdot NO$. Wird aus dem Benzylphtalimidin durch die Einwirkung von salpetriger Säure erhalten. Man leitet die Säure in das in Benzol suspendirte Phtalimidin bis Lösung erfolgt, verdunstet auf dem Wasserbade und krystallisirt das hinterbleibende gelbe Oel aus Alkohol um. Es scheiden sich derbe, völlig ausgebildete, schwefelgelbe Krystalle aus vom Schmelzpunkt 92° bis 93°, welche sich leicht in Benzol, Ligroin, Chloroform lösen, und mit Phenol und Schwefelsäure die Nitrosoreaction geben.

Oxynitrobenzylphtalimidin¹³⁾ $C_6H_4 \begin{smallmatrix} \diagup C(OH) \cdot CHNO_2 \cdot C_6H_5 \\ \diagdown CO \end{smallmatrix} NH$. Diese Verbindung entsteht neben dem Nitrobenzalphtalimidin bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf Benzalphtalimidin oder auf Desoxybenzoincarbonsäureamid (in Benzol); es stellt ein farbloses Pulver dar, welches aus wohlausgebildeten klaren Rhomben besteht. In besonders schönen Krystallen erhält man es, wenn man bei dem Einleiten der salpetrigen Säure nicht stark kühlt, sondern Lösung eintreten lässt, wonach sich die Krystalle unmittelbar ausscheiden. Beim Kochen mit Wasser entsteht Nitromethylbenzol, welches mit den Wasserdämpfen übergeht, und Phtalimid, welches zurückbleibt:



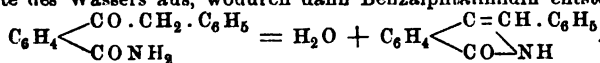
Dieselbe Umsetzung geschieht auch in siedendem Alkohol. Auch beim Erhitzen über den Schmelzpunkt werden diese Producte neben vielem Harze beobachtet. Mit Acetylchlorid dagegen wird unter Wasseraustritt Nitrobenzalphtalimidin $C_6H_4 \begin{smallmatrix} \diagup C=CN O_2 \cdot C_6H_5 \\ \diagdown CO \end{smallmatrix} NH$ gebildet.

Benzalphtalimidin^{4) 12)} (Phtalimidybenzyl) $C_6H_4 \begin{smallmatrix} \diagup C=CH \cdot C_6H_5 \\ \diagdown CO \end{smallmatrix} NH$. Wird durch Einwirkung von Ammoniak auf α-Desoxybenzoincarbonsäure (s. S. 515) erhalten:



besser wird es aus Benzylidenphtalid durch zwei- bis dreistündiges Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak auf 100° dargestellt. Man dampft die entstehende klare Lösung auf dem Wasserbade ein, löst den verbliebenen krystallinischen Rückstand in siedendem Eisessig, fügt siedendes Wasser hinzu bis zur beginnenden Trübung, worauf sich hellgelbe Schuppen vom Schmelzpunkt 182° bis 183° ausscheiden. Es entsteht dabei zuerst unter Ammoniakaufnahme das Desoxybenzoincarbonsäureamid $C_6H_4 \begin{smallmatrix} \diagup C=CH \cdot C_6H_5 \\ \diagdown CO \end{smallmatrix} O + NH_3 = C_6H_4 \begin{smallmatrix} \diagup CO \cdot CH_2 \cdot C_6H_5 \\ \diagdown CONH_2 \end{smallmatrix}$. Schnee-

weisse, feine Nadeln, welche ziemlich leicht in kaltem, sehr leicht in heissem Alkohol, sowie in kochendem Wasser löslich sind und unter vorhergehender Sinterung bei 165° bis 166° schmelzen. Bei dem Auflösen in siedendem Eisessig treten dann die Elemente des Wassers aus, wodurch dann Benzalphtalimidin entsteht:



Auch durch Auflösen des Amids in concentrirter Schwefelsäure, 24stündiges Stehenlassen, Eingiessen in Wasser und Fällen mit Alkohol lässt sich der Körper erhalten.

Brombenzalphtalimidin ¹⁷⁾ $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{NOBr}$. Durch Vermischen der Lösungen von Benzalphtalimidin und Brom in Chloroform, bis die Bromfarbe eben bestehen bleibt, erhält man diese Substanz nach dem Verdunsten unter Auftreten von Bromwasserstoff als Krystallmasse, welche aus siedendem Alkohol in diamantglänzenden Nadeln krystallisirt, die bei 210° bis 211° schmelzen. Dieselbe Verbindung lässt sich auch aus dem Desoxybenzoincarbonsäureamid durch die Einwirkung des Broms in Chloroformlösung unter Austritt von Wasser und Bromwasserstoff erhalten.

Chlorbenzalphtalimidin ¹⁷⁾ $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{NOCl}$. Wird ähnlich wie die vorige durch Vermischen und Verreiben von Benzalphtalimidin und Phosphorpentachlorid dargestellt. Das Gemisch wird noch $\frac{1}{2}$ Stunde im geschlossenen Rohr auf 100° erhitzt. Nach dem Umkrystallisiren des rothvioletten Reactionsproductes aus siedendem Alkohol oder verdünntem Eisessig unter Zusatz von Thierkohle erhält man schwach bräunliche, lange Nadeln, welche bei 230° bis 232° schmelzen.

Nitrobenzalphtalimidin ¹⁶⁾ $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{l} \swarrow \text{C} = \text{CNO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ \searrow \text{CO} \cdot \text{NH} \end{array}$. Wird neben dem Oxynitrobenzylphtalimidin, aus welchem es durch Acetylchlorid erhalten werden kann ¹⁸⁾, bei der Einwirkung der salpetrigen Säure auf in Benzol suspendirtes Benzalphtalimidin dargestellt. Noch bequemer wird es aus dem Desoxybenzoincarbonsäureamid erhalten; wenn man 9 g davon in ca. 50 g Benzol mit salpetriger Säure behandelt, gewinnt man 4,5 g Oxynitrobenzylphtalimidin und 2,5 g Nitrobenzalphtalimidin.

Die Benzollösung scheidet zuerst die erstere Verbindung als Pulver ab, aus der Mutterlauge krystallisirt dann die Nitroverbindung als gelbe, mit Harz durchsetzte Masse, welche aus Alkohol, worin sie ziemlich schwer löslich, in grossen, zackigen, gelben Schuppen vom Schmelzpunkt 199° anschiesst.

Nitrobenzalphtalimidinsäure ¹⁸⁾ $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{l} \swarrow \text{CNH}_2 \cdot \text{CHNO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ \searrow \text{COOH} \end{array}$. Wird aus Nitrobenzalphtalimidin durch Verseifung gewonnen. Die mit Natriumhydroxyd erhaltene Lösung giebt nach dem Kochen auf Säurezusatz eine Fällung von feinen, schwefelgelben Kryställchen, welche bei ca. 145° sintern und bei 147° bis 150° unter Schäumung schmelzen, um dann wieder zu erstarren. Die Säure ist leicht in Ammoniak oder Alkali löslich und treibt aus festen Carbonaten Kohlensäure aus. Durch salpetrige Säure wird die Substanz in Nitrobenzylidenphtalid umgewandelt.

Bariumsalz $\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{N}_2\text{O}_4\text{Ba} + 3\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$. Wird aus Säure und Bariumcarbonat erhalten und bildet lösliche, gelbliche, lange, zugespitzte Nadeln oder derbe Prismen, welche bei 100° unter Wasserverlust rothgelb werden, ohne ihre Löslichkeit zu verlieren. Aus der Lösung fällt Salzsäure die Säure.

Silbersalz $\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{N}_2\text{O}_4\text{Ag}$ fällt aus der Bariumlösung als schwer lösliches, gelbweisses, mikrokrySTALLINISCHES Pulver.

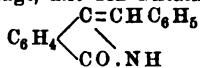
Nitrobenzalphtalimidinsäureäthylester $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{l} \swarrow \text{CNH}_2 \cdot \text{CHNO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ \searrow \text{COOC}_2\text{H}_5 \end{array}$. Wird aus dem Silbersalz der Säure erhalten, wenn man es 24 Stunden mit Jodäthyl stehen lässt und mit Alkohol auskocht. Schwefelgelbe, ringsum ausgebildete, derbe Krystallkörner, welche bei 154° bis 155° unter Aufschäumen schmelzen. Die geschmolzene Verbindung erstarrt wieder zu Krystallen, welche dann bei 200° schmelzen, indem Nitrobenzalphtalimidin zurückgebildet wird. Mit Methyljodid erhält man keinen Ester.

Benzalphtaläthimidin ¹⁹⁾ $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{l} \swarrow \text{C} = \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ \searrow \text{CO} \cdot \text{NC}_2\text{H}_5 \end{array}$. Beim Erhitzen der alkoholischen Lösungen von Aethylamin und Benzylidenphtalid entsteht zunächst das Aethylamid der Desoxybenzoincarbonsäure vom Schmelzpunkt 139° bis 140°. Löst man das Aethylamid in siedendem Eisessig und fügt siedendes Wasser hinzu, so fallen beim Erkalten erstarrende Oeltröpfchen. Aus Alkohol erhält man Blättchen,

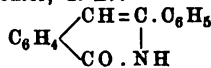
welche gegen 70° sintern, bei 75° bis 77° schmelzen, in Schwefelkohlenstoff, Ligroin, Chloroform, Alkohol und Benzol leicht löslich sind.

Isophthalimidine.

Die Isophthalimidine sind von Gabriel²⁰⁾ zuerst dargestellt worden; sie sind, wie der Name sagt, mit den Phtalimiden isomer, z. B.:

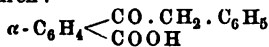


Benzalphtalimidin

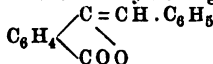


Isobenzalphtalimidin

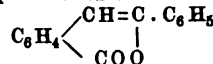
Diese Verbindungen lassen sich zurückführen auf die α - und β Desoxybenzoïn-carbonsäuren:



aus welchen man durch Anhydrirung die entsprechenden Phtalide



Benzalphtalid



Isobenzalphtalid

erhält, welche dann durch Eintritt von Ammoniak und Austritt von Wasser die beiden Imidinverbindungen geben. Gleichzeitig lassen sich die Isophthalimidine vom Isochinolin ableiten und auch in Derivate desselben verwandeln, wonach das Isobenzalphtalimidin als 1-Keto-1-2-dihydro-3-phenylisochinolin aufzufassen wäre, wenn die S. 245 angegebene Formel zu Grunde gelegt wird.

i-Benzalphtalimidin $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{l} \diagup \text{CH}=\text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ \diagdown \text{CO} \cdot \text{NH} \end{array}$ wird erhalten, wenn man β -Desoxybenzoïn-carbonsäure $\text{COOH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ in Ammoniak löst und bei 100° eindampft. Die Krystallmasse enthält jedoch zum Theil noch unveränderte Carbonsäure, weshalb man besser ihr Anhydrid, das Isobenzalphtalid

$\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{l} \diagup \text{CH}=\text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ \diagdown \text{COO} \end{array}$ anwendet. Dasselbe wird in rohem Zustande (15 g) mit

30 ccm alkoholischem Ammoniak 10 Stunden im geschlossenen Rohr auf 100° erhitzt. Es tritt zuerst Lösung ein, dann scheiden sich diamantglänzende Krystalle, derbe Nadeln oder Säulchen ab, deren Menge beim Erkalten des Rohres noch zunimmt. Dieselben gehören dem asymmetrischen System an [Axenverhältniss: $a : b : c = 0,8808 : 1 : ?$; $\alpha = 88^\circ 28'$, $\beta = 111^\circ 24'$, $\gamma = 74^\circ 47'$; $A = 82^\circ 43'$, $B = 112^\circ 32'$, $C = 73^\circ 12'$. Beobachtete Formen: $\infty P \infty (100)$, $\infty P \infty (010)$, $0 P (001)$, $\infty P' (110)$]. Sie sind schwach gelblich gefärbt und meist von prismatischem Habitus. Sie bilden häufig Zwillinge nach dem Hemiprisma (110). Spaltbarkeit vollkommen nach (010), weniger nach (100).

Die Substanz schmilzt bei 197°, löst sich nur sehr wenig in kaltem, etwas besser in heissem Alkohol.

Durch Einwirkung von Phosphoroxychlorid erhält man 1-Chlor-3-phenylisochinolin; durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid 1-4-Dichlor-3-phenylisochinolin (s. unter Phenylisochinolin, Bd. V, S. 246). *Lp.*

Phtaline, Reductionsproduct der Phtaläine, s. diesen Artikel.

Phtalinsäure syn. Phtalsäure.

Phtalole entstehen bei weitergehender Reduction aus den Phtalinen, s. unter Phtaläine.

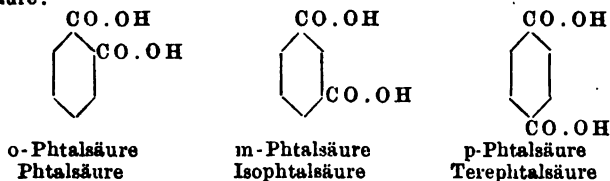
Phtalophenon, Phtalophenylketon syn. Benzolphtaläin s. unter Phtaläine.

Phtaloylsäuren nennt Fr. Meyer*) durch Einwirkung von Aluminiumchlorid auf ein Gemenge von Phtalsäureanhydrid und aromatische Kohlenwasserstoffe entstehende Säuren $\text{R} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{COOH}$.

Phtalsäuren. Phenylendicarbonsäuren, Dicarboxylbenzole $\text{C}_6\text{H}_4 \cdot (\text{COOH})_2$. Die drei theoretisch möglichen Säuren leiten sich vom Benzol ab durch den Eintritt zweier COOH -Gruppen für zwei Wasserstoffatome. Die zuerst durch Laurent 1836 aus dem Naphtalin dargestellte Säure wurde Phtal-

*) Ber. 1882, S. 636.

säure genannt. Ihre Carboxylgruppen stehen in Orthostellung (1:2), zur Unterscheidung nennt man die Metasäure (1:3) Isophthalsäure und die Parasäure (1:4) Terephthalsäure:



Phthalsäure.

o-Phthalsäure, o-Phenylendicarbonsäure, früher Phthalinsäure, Diphtalinsäure, Naphtalinsäure (Laurent), Dekatetrylsäure (Berzelius), Alizarinsäure (Schunk), Phenylloxalsäure (Gerhardt u. Chancel), $C_8H_6O_4 = C_6H_4 \begin{Bmatrix} CO.OH \\ CO.OH \end{Bmatrix}$

Die Phthalsäure wurde zuerst von Laurent¹⁾ durch Oxydation des Naphtalins, woraus sie noch jetzt gewonnen wird, erhalten. Er nahm zuerst an, die Säure sei aus dem Naphtalin durch Aufnahme von Sauerstoff entstanden und enthalte noch ebenso viel Kohlenstoff wie dieses, er schrieb daher die (alte) Formel $C_{10}H_6O_{10}$ und nannte die Säure Naphtalinsäure, als er jedoch bei späteren Untersuchungen, wie auch Marignac, zeigte, dass die Säure weniger Kohlenstoff enthielte und ihr die Formel $C_{10}H_6O_8$ (alte Atomgewichte) zukäme, nannte er sie Phthalsäure. Schunk stellte später aus dem Alizarin durch Einwirkung der Salpetersäure die Alizarinsäure dar, welche durch Gerhardt und Laurent qualitativ für identisch mit Phthalsäure befunden wurde, was dann Wolff und Strecker auch quantitativ bestätigten. Die Phthalsäure entsteht aus einer grossen Anzahl von Benzolderivaten, bei welchen zwei in Orthostellung befindliche Wasserstoffe, durch irgend welche kohlenstoffhaltigen Seitenketten vertreten sind. Es ist jedoch eine sehr heftige Oxydation dabei zu vermeiden, weil die Säure selbst (durch starke Salpetersäure, Chromsäure oder Uebermangansäure in saurer Lösung) weiter oxydirt wird (zu Kohlensäure und Wasser); man wendet daher am besten Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung an.

Phthalsäure bildet sich bei der Oxydation von Naphtalin oder Naphtalintetrachlorid durch Oxydation mit Salpetersäure^{1) 2)}, aus Naphtalinsulfosäure mit Mangan-dioxyd^{3) 30)}, aus Alizarin⁴⁾ oder Purpurin⁵⁾ mit Salpetersäure oder Braunstein und Schwefelsäure, aus o-Toluylsäure mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung⁶⁾ oder mit Salpetersäure⁷⁾, aus o-Xylol, aus Diphenylketon, aus Phenanthrenchinon resp. Diphenolsäure und Diphenylketon⁸⁾ und vielen anderen Stoffen durch Oxydation.

Phthalsäure ist ferner erhalten worden durch Erhitzen von Salicylsäure mit gelbem Blutlaugensalz und Schwefelsäure oder mit Ameisensäure und Schwefelsäure, von Resorcin mit Ameisen- und Schwefelsäure, von Benzoesäure mit Resorcin und Mononatriumcarbonat, sowie durch Erhitzen von Anthrachinon mit 3 Thln. rauchender Schwefelsäure auf 270°⁹⁾. Auch durch Kochen eines Gemenges von Benzylchlorid und Hexachlorkohlenstoff mit Salpetersäure¹⁰⁾ ist die Phthalsäure erhalten worden und in geringen Mengen aus dem Benzol und der Benzoesäure durch die Einwirkung starker Salpetersäure in der Kälte¹¹⁾.

Phthalsäuren: 1) Laurent, Ann. Chem. 19, S. 38; 41, S. 108. — 2) Marignac, Ebend. 42, S. 215. — 3) Vohl, Dingl. pol. J. 183, S. 145. — 4) Schunk, Ann. Chem. 66, S. 197. — 5) Strecker, Wolf, Ann. Chem. 75, S. 125. — 6) Weith, Ber. 7, S. 1057. — 7) Piccard, Ebend. 12, S. 579. — 8) Anschütz u. Japp, Ebend. 11, S. 212. — 9) Weith u. Bindschedler, Ber. 7, S. 1106. — 10) Guyard, Bull. soc. chim. 29, p. 247. — 11) Carius, Ann. Chem. 148, S. 60. — 12) E. u. P. Depouilly, Zeitschr. Chem. 1865, S. 507; Bull. soc. chim. 1865, 4, p. 10. — 13) Häussermann, JB. 1877, S. 763, 1158. — 14) E. Fischer, Ber. 11, S. 738. — 15) G. Schulz, Chem. d. Steinkohlentheers 1882, S. 794. — 16) Beilstein u. Kurbatow, Ann. Chem. 202, S. 215. — 17) Scheibler, Ber. 1, S. 125. — 18) Groth, JB. 1870, S. 5. — 19) Schröder, Ber. 13, S. 1071. — 20) Lossen, Ann. Chem. 144, S. 76. — 21) Ador, Ebend. 163, S. 230. — 22) Carius, Ebend. 148, S. 60. — 23) Bourgoin, Bull. soc. chim. 29, p. 247. — 24) Miller, Ber. 11, S. 393, 992, 1191; 14, S. 2265. — 25) Claus u. May, Ebend. 14, S. 1330 Anm. — 26) Faust, Ann. Chem. 160, S. 57. — 27) Auerbach, JB. 1880, S. 862. — 28) Müller, Ebend. 1863, S. 393. — 29) v. Gerichten, Ber. 13, S. 417. — 30) Miller, J. russ. chem. Ges. 11, S. 256; JB. 1879, S. 705. — 31) G. Schulz, l. c.

Zur Darstellung der Phthalsäure im Kleinen eignet sich am besten das Naphthalintetrachlorid¹⁾ ¹²⁾, man erhält dasselbe durch allmähliges Eintragen eines Gemisches von 1 Thl. Naphthalin und 2 Thln. Kaliumchlorat in 10 Thle. rohe Salzsäure¹³⁾ (weniger vorthellhaft ist das Chloriren mittelst trocknen Chlors¹⁴⁾). Es ist zweckmässig das Gemisch von Naphthalin und Kaliumchlorat anzufeuchten, in Kugeln zu formen und dann wieder zu trocknen, wodurch man eine gleichmässiger Chlorirung erreicht. Statt des Kaliumchlorates kann man auch Chlorkalk anwenden, man muss dann aber die geformten Stücke zusammenpressen, damit sie in der Salzsäure nicht zerfallen. Nach dem Waschen des Reactionsproductes mit Wasser und Ligroin wird allmählig (10 Thle.) Salpetersäure vom spec. Gew. 1,45 zugesetzt, gekocht bis sich alles aufgelöst hat, die Salpetersäure wieder verdampft und der Rückstand destillirt. In der Vorlage sammelt sich das Anhydrid der Phthalsäure an, welches durch Kochen mit Wasser leicht in die Säure verwandelt wird, die durch Umkrystallisiren gereinigt werden kann.

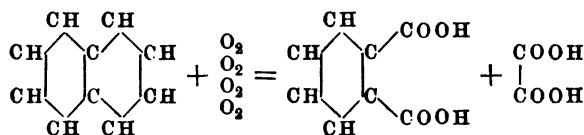
- S. 543. — ⁸³⁾ Laurent, Wagner's Jahresb. 1867, S. 311; JB. 1868, S. 549. — ⁸⁵⁾ Fittig u. Bieber, Ann. Chem. 156, S. 242. — ⁸⁴⁾ Beamer u. Clarke, Ber. 12, S. 1086. — ⁸⁵⁾ Hermann, Ann. Chem. 151, S. 78. — ⁸⁶⁾ Carius, Ebend. 148, S. 64. — ⁸⁷⁾ Weith, Ber. 7, S. 1059. — ⁸⁸⁾ Gräbe u. Born, Ann. Chem. 142, S. 344. — ⁸⁹⁾ Schreder, Ber. 7, S. 705. — ⁴⁰⁾ Gräbe, Edend. 16, S. 860, 861. — ⁴¹⁾ Anschütz, Ebend. 10, S. 326. — ⁴²⁾ G. Schulz, l. c. S. 546. — ⁴³⁾ Bodewig, Zeitschr. f. Kryst. 5, S. 556. — ⁴⁴⁾ Troost, JB. 1879, S. 54. — ⁴⁵⁾ G. Schulz, l. c. S. 545. — ⁴⁶⁾ Schröder, Ber. 12, S. 1612. — ⁴⁷⁾ Anschütz u. Schulz, Ann. Chem. 196, S. 48. — ⁴⁸⁾ Friedel u. Crafts, Bull. soc. chim. 35, p. 503. — ⁴⁹⁾ H. Müller, JB. 1863, S. 393. — ⁵⁰⁾ Wischin, Ann. Chem. 143, S. 260. — ⁵¹⁾ Kuhara, Am. Chem. J. 3, p. 26 bis 28; JB. 1881, S. 800. — ⁵²⁾ V. Meyer, Ber. 17, S. 818. — ⁵³⁾ Gräbe, Ebend. 17, S. 1176. — ⁵⁴⁾ Laurent, JB. 1847/1848, S. 589. — ⁵⁵⁾ Laurent, Ebend. S. 605. — ⁵⁶⁾ Ladenburg, Ber. 9, S. 1528. — ⁵⁷⁾ Biedermann, Ebend. 10, S. 1166. — ⁵⁸⁾ Gabriel, Ber. 13, S. 1684. — ⁵⁹⁾ Cohn, Ann. Chem. 205, S. 301. — ⁶⁰⁾ Michael, Ber. 10, S. 579. — ⁶¹⁾ Michael, Ebend. S. 1645. — ⁶²⁾ Wallach u. Kamenski, Ber. 14, S. 171. — ⁶³⁾ Döbner, Ann. Chem. 210, S. 267. — ⁶⁴⁾ Gabriel, Ber. 11, S. 2260. — ⁶⁵⁾ Cohn, Ann. Chem. 205, S. 295. — ⁶⁶⁾ Biedermann, Ber. 10, S. 1160. — ⁶⁷⁾ Ladenburg, Ebend. 10, S. 1125. — ⁶⁸⁾ Beilstein, Handb. 13, S. 1539. — ⁶⁹⁾ Gräbe u. Schmalzgaug, Ber. 15, S. 1673. — ⁷⁰⁾ Ador, Ann. Chem. 164, S. 229. — ⁷¹⁾ Wislicenus, Ber. 17, S. 2179. — ⁷²⁾ Gräbe u. Guye, Ebend. 17, S. 2851. — ⁷³⁾ Gräbe, Ebend. 8, S. 1055. — ⁷⁴⁾ Allén, Bull. soc. chim. 36, p. 434; Ber. 14, S. 2830. — ⁷⁵⁾ Faust, Ann. Chem. 160, S. 62 bis 64. — ⁷⁶⁾ Atterberg, Ber. 10, S. 547. — ⁷⁷⁾ Atterberg u. Widman, Ebend. 10, S. 1843 bis 1844. — ⁷⁸⁾ Gräbe, Ann. Chem. 149, S. 18. — ⁷⁹⁾ v. Pechmann, Ber. 12, S. 2126. — ⁸⁰⁾ Faust, Zeitschr. Chem. 1869, S. 108. — ⁸¹⁾ Guareschi, Ber. 10, S. 294. — ⁸²⁾ Smith, Chem. Soc. J. 35, p. 792. — ⁸³⁾ Guareschi, Ber. 17, Ref. S. 140. — ⁸⁴⁾ Marignac, Ann. Chem. 38, S. 7. — ⁸⁵⁾ Faust, Ebend. 160, S. 57. — ⁸⁶⁾ Aguiar, Ber. 5, S. 899. — ⁸⁷⁾ Beilstein u. Kurbatow, Ann. Chem. 202, S. 217 bis 225. — ⁸⁸⁾ Miller, Ebend. 208, S. 223, 240; JB. 1881, S. 802. — ⁸⁹⁾ Claus u. May, Ber. 14, S. 1330 Anm. — ⁹⁰⁾ Gräbe u. Drews, Ebend. 17, S. 1171. — ⁹¹⁾ Merz u. Weith, Ebend. 15, S. 2723, 2724. — ⁹²⁾ Engelhardt u. Latschinow, Zeitschr. Chem. 1871, S. 263. — ⁹³⁾ Miller, Ann. Chem. 208, S. 236 bis 245. — ⁹⁴⁾ Baeyer, Ber. 10, S. 1079. — ⁹⁵⁾ Baeyer, Ebend. 10, S. 125. — ⁹⁶⁾ Claus u. May, Ebend. 14, S. 1330. — ⁹⁷⁾ Claus u. Heumann, Ebend. 16, S. 1759. — ⁹⁸⁾ Schreder, Ebend. 7, S. 706. — ⁹⁹⁾ Gräbe, Ebend. 18, S. 1126. — ¹⁰⁰⁾ Löw, Ann. Chem. 143, S. 257. — ¹⁰¹⁾ Remsen u. Comstock, Am. Chem. J. 5, p. 106 bis 111. — ¹⁰²⁾ Rée, Ber. 18, S. 1629. — ¹⁰³⁾ Claus u. Dehne, Ebend. 15, S. 320. — ¹⁰⁴⁾ Claus u. Müller, Ebend. 18, S. 3074. — ¹⁰⁵⁾ Rée, Ebend. 18, S. 3359. — ¹⁰⁶⁾ Tiemann, Ebend. 12, S. 1340. — ¹⁰⁷⁾ Tiemann u. Landshof, Ebend. 12, S. 1337. — ¹⁰⁸⁾ Jacobsen, Ebend. 14, S. 42. — ¹⁰⁹⁾ Jacobsen, Ebend. 16, S. 1962. — ¹¹⁰⁾ Baeyer, Ebend. 10, S. 1079. — ¹¹¹⁾ Miller, Ebend. 11, S. 1192; Ann. Chem. 208, S. 237. — ¹¹²⁾ Schall, Ber. 12, S. 833. — ¹¹³⁾ Jacobsen, Ebend. 11, S. 381. — ¹¹⁴⁾ Miller, Ebend. 17, S. 552; Ann. Chem. 208, S. 247. — ¹¹⁵⁾ Schall, Ber. 12, S. 829. — ¹¹⁶⁾ Fittig u. Velguth, Ann. Chem. 148, S. 11. — ¹¹⁷⁾ Weight u. Landolt, Ber. 8, S. 721. — ¹¹⁸⁾ Barth u. Senhofer, Ebend. 8, S. 1481; vergl. auch Meyer u. Michler, Ber. 8, S. 672. — ¹¹⁹⁾ Meyer u. Stüber, Ann. Chem. 165, S. 165. — ¹²⁰⁾ Limpricht, Ebend. 180, S. 92. — ¹²¹⁾ Wurster, Ebend. 176, S. 149. — ¹²²⁾ Richter, Ber. 6, S. 876, 879. — ¹²³⁾ Conrad, Ebend. 6, S. 1395. — ¹²⁴⁾ V. Meyer, Ann. Chem. 156, S. 275. — ¹²⁵⁾ Ador u. Meyer, Ebend. 159, S. 16. — ¹²⁶⁾ Barth u. Senhofer, Ebend. 159, S. 228. — ¹²⁷⁾ Baeyer, Ann. Chem. Suppl. 7, S. 4. — ¹²⁸⁾ Baeyer, Ebend. 166, S. 334. — ¹²⁹⁾ Krinos, Ber. 10, S. 1494. — ¹³⁰⁾ Schreder, Ann. Chem. 172, S. 94. — ¹³¹⁾ Ciamician, Wien. Acad. Ber. (2. Abthl.) 81, S. 346;

In der Technik wendet man ebenfalls das Tetrachlorid des Naphthalins an. Die Chlorirung geschieht hier jedoch stets mittelst gasförmigen Chlors¹⁵⁾. 15 bis 30 kg Naphthalin werden in Steingutgefäßen durch heisses Wasser zum Schmelzen erhitzt und aus Chlorentwickelungsapparaten durch Thonröhren Chlorgas eingeleitet. Die Röhren tauchen nur wenig in das geschmolzene Naphthalin ein. Die Masse erwärmt sich sehr stark, so dass mit Wasser gekühlt wird, um die Temperatur (zur Vermeidung einer über 180° eintretenden Verkohlung) nicht über 160° bis 170° steigen zu lassen. Der Chlorstrom muss möglichst stark sein, da bei langsamer Chlorirung vorzugsweise ein Dichlorid entsteht.

- JB. 1880, S. 695. — ¹³²⁾ Luckenbach, Ber. 1884, S. 1428 f. — ¹³³⁾ Sandmeyer, Ebend. 1885, S. 1498. — ¹³⁴⁾ Nütling, Ebend. 1884, S. 2687. — ¹³⁵⁾ Fittig u. Storrs, Ann. Chem. 153, S. 284. — ¹³⁶⁾ Kelbe, Ebend. 210, S. 20. — ¹³⁷⁾ Baeyer, Ebend. 166, S. 340. — ¹³⁸⁾ Schreder, Ber. 7, S. 708. — ¹³⁹⁾ Beyer, J. pr. Chem. [2] 22, S. 352. — ¹⁴⁰⁾ Körner u. Monselise, JB. 1876, S. 374. — ¹⁴¹⁾ Ador, Ber. 13, S. 320. — ¹⁴²⁾ Wroblewsky, Ebend. 15, S. 1022. — ¹⁴³⁾ Hofmann, Ebend. 9, S. 1800. — ¹⁴⁴⁾ Heine, Ebend. 13, S. 493 f. — ¹⁴⁵⁾ Lönnies, Ebend. 13, S. 704 f. — ¹⁴⁶⁾ Jacobsen u. Lönnies, Ebend. 13, S. 1556. — ¹⁴⁷⁾ Coale u. Remsen, Am. Chem. J. 3, p. 266. — ¹⁴⁸⁾ Iles u. Remsen, Ber. 11, S. 464; Jacobsen, Ebend. 11, S. 900. — ¹⁴⁹⁾ Coale u. Remsen, Am. Chem. J. 3, p. 209. — ¹⁵⁰⁾ Jacobsen, Ber. 12, S. 2320. — ¹⁵¹⁾ Jacobsen, Ebend. 11, S. 902. — ¹⁵²⁾ Ost, J. pr. Chem. [2] 14, S. 99 f. — ¹⁵³⁾ Kupferberg, Ebend. [2] 16, S. 428. — ¹⁵⁴⁾ Tiemann u. Reimer, Ber. 10, S. 1571. — ¹⁵⁵⁾ Jacobsen, Ebend. 11, S. 377 f. — ¹⁵⁶⁾ Remsen, Ebend. S. 580. — ¹⁵⁷⁾ Hasse, Ebend. 10, S. 2195. — ¹⁵⁸⁾ Ost, J. pr. Chem. [2] 15, S. 305. — ¹⁵⁹⁾ Schall, Ber. 12, S. 828 f. — ¹⁶⁰⁾ Jacobsen, Ebend. 11, S. 899. — ¹⁶¹⁾ Tiemann u. Reimer, Ebend. 10, S. 1570. — ¹⁶²⁾ Jacobsen, Ebend. 11, S. 902. — ¹⁶³⁾ Hasse, Ebend. 10, S. 2194. — ¹⁶⁴⁾ Miller, Ann. Chem. 208, S. 247. — ¹⁶⁵⁾ Schreder, Monatsh. f. Chem. I. S. 437. — ¹⁶⁶⁾ Caillot, Ann. Chem. 64, S. 378; JB. 1847 bis 1848, S. 728. — ¹⁶⁷⁾ Warren u. Müller, Ann. Chem. 121, S. 87. — ¹⁶⁸⁾ Beilstein u. Yssel, Ebend. 137, S. 308. — ¹⁶⁹⁾ Schwanert, Ebend. 132, S. 260. — ¹⁷⁰⁾ Remsen, Ber. 5, S. 379. — ¹⁷¹⁾ Garrick, Zeitschr. Chem. 1869, S. 551. — ¹⁷²⁾ Nütling, Ber. 8, S. 1113. — ¹⁷³⁾ Irelan, Zeitschr. Chem. 1869, S. 184. — ¹⁷⁴⁾ Barth u. Senhofer, Ann. Chem. 174, S. 242. — ¹⁷⁵⁾ Limpricht, Ebend. 180, S. 88. — ¹⁷⁶⁾ Beilstein, Ebend. 133, S. 41. — ¹⁷⁷⁾ Nowarchin, J. russ. chem. Ges. 13, S. 141, 240; JB. 1881, S. 717. — ¹⁷⁸⁾ Berthelot, Compt. rend. 64, p. 710 ff.; JB. 1867, S. 350. — ¹⁷⁹⁾ Mohs, Zeitschr. Chem. 1867, S. 68. — ¹⁸⁰⁾ Fittig u. König, JB. 1867, S. 610. — ¹⁸¹⁾ Bigot u. Fittig, Ebend. 1867, S. 668; Ann. Chem. 141, S. 160. — ¹⁸²⁾ Gajewsky, Ber. 1873, S. 196. — ¹⁸³⁾ Kopp, Köbig u. Pagenstecher, JB. 1879, S. 640. — ¹⁸⁴⁾ Bruylants, Ebend. 1879, S. 945. — ¹⁸⁵⁾ Schoop, Ber. 1881, S. 223. — ¹⁸⁶⁾ Beilstein, Ann. Chem. 133, S. 42. — ¹⁸⁷⁾ Warren, Ebend. 121, S. 89. — ¹⁸⁸⁾ Schwanert, Ebend. 132, S. 269. — ¹⁸⁹⁾ Berger, Ber. 10, S. 1742. — ¹⁹⁰⁾ Schreder, Ebend. 7, S. 707. — ¹⁹¹⁾ Körner u. Monselise, JB. 1876, S. 374. — ¹⁹²⁾ Grimaux, Ebend. 1876, S. 490. — ¹⁹³⁾ Fischli, Ber. 12, S. 619. — ¹⁹⁴⁾ Burkhardt, JB. 1877, S. 768. — ¹⁹⁵⁾ Claus u. Wimmel, Ber. 13, S. 904. — ¹⁹⁶⁾ Burkhardt, Ebend. 10, S. 145. — ¹⁹⁷⁾ Ascher, Ann. Chem. 161, S. 2. — ¹⁹⁸⁾ Hall u. Remsen, Ber. 12, S. 1434. — ¹⁹⁹⁾ Remsen u. Burney, Am. Chem. J. 2, p. 405, 413. — ²⁰⁰⁾ Luckenbach, Ber. 1884, S. 1430. — ²⁰¹⁾ Jacobsen, Ebend. 11, S. 570. — ²⁰²⁾ Barth u. Schreder, Ebend. 12, S. 1260. — ²⁰³⁾ Schall, Ebend. 12, S. 828. — ²⁰⁴⁾ Paterno u. Canzoneri, JB. 1879, S. 519. — ²⁰⁵⁾ Burkhardt, Ber. 10, S. 1237. — ²⁰⁶⁾ Colson u. Gautier, Ebend. 19, S. 292. — ²⁰⁷⁾ Münchmeyer, Ebend. 19, S. 1848. — ²⁰⁸⁾ Baeyer, Ebend. 19, S. 1806. — ²⁰⁹⁾ Ahrens, Ebend. 19, S. 1634 f. — ²¹⁰⁾ Homolka u. Löw, Ebend. 19, S. 1090. — ²¹¹⁾ Baeyer, Ebend. 19, S. 428. — ²¹²⁾ Herrmann, Ann. Chem. 211, S. 306 bis 343; Ber. 8, S. 1039; 10, S. 107; 15, S. 931; 16, S. 1411. — ²¹³⁾ Remsen, Ber. 8, S. 1408; 9, S. 8. — ²¹⁴⁾ Baeyer, Ebend. 18, S. 3460. — ²¹⁵⁾ Duisburg, Ebend. 15, S. 1382; 16, S. 133. — ²¹⁶⁾ Volhard, Verh. d. phys.-med. Ges. zu Würzb. (N. F.) 16, S. 66. — ²¹⁷⁾ Ebert, Ann. Chem. 229, S. 45 bis 48; Ber. 18, Ref. S. 537. — ²¹⁸⁾ Knorr u. Bülow, Ber. 17, S. 2053. — ²¹⁹⁾ Hantzsch u. Löwy, Ebend. 19, S. 27. — ²²⁰⁾ Löwy, Ebend. S. 2385. — ²²¹⁾ Wedel, Ann. Chem. 219, S. 86. — ²²²⁾ Baeyer, Ber. 19, S. 431, 1805. — ²²³⁾ Löw, Ann. Chem. 231, S. 361 bis 384; Ber. 18, S. 2072; 19, Ref. S. 211. — ²²⁴⁾ Colson u. Gautier, Compt. rend. 102, p. 689; Ber. 1886, R. S. 291. — ²²⁵⁾ Grimaux, Compt. rend. 83, p. 825. — ²²⁶⁾ Münchmeyer, Ber. 19, S. 1848 bis 1852. — ²²⁷⁾ Nütling u. Kohn, Ebend. 19, S. 146. — ²²⁸⁾ Klingel, Ebend. 19, S. 2701. — ²²⁹⁾ E. Fröhlich, Ber. 17, S. 1802. — ²³⁰⁾ Ders., Ebend. S. 1803. — ²³¹⁾ Ders., Ebend. S. 2674. — ²³²⁾ Ders., Ebend. S. 1806. — ²³³⁾ Ders., Ebend. S. 1808. — ²³⁴⁾ Ders., Ebend. S. 2679. — ²³⁵⁾ Ders., Ebend. S. 2680. — ²³⁶⁾ Bandrowski, Ebend. 17, S. 1181. — ²³⁷⁾ Gräbe u. Pictet, Ebend. 17, S. 1173. — ²³⁸⁾ Hünig, Ebend. 18, S. 3447. —

Das so erhaltene Product, welches wesentlich aus dem Tetrachlorid besteht, wird nunmehr in flache geschlossene Steingutgefässe, welche durch Ofenfeuerung im Luftbade erhitzt werden, mit der fünf- bis sechsfachen Menge Salpetersäure vom spec. Gew. 1,35 erwärmt, bis die Masse homogen geworden. Die durch ein Rohr entweichenden Dämpfe werden condensirt und bei der nächsten Operation mit verwendet. Die entstandene Säure kann durch Umkrystallisiren gereinigt werden. Da man in der Technik jedoch nicht die Säure, sondern das Anhydrid benutzt, so wird die Masse sogleich sublimirt. Die Ausbeute an Anhydrid beträgt ca. 30 Proc. vom angewandten Naphtalin.

Will man die Phtalsäure direct aus Naphtalin darstellen, so schliesst man dasselbe mit 20 Thln. verdünnter Salpetersäure (von 1,15 spec. Gew.) in ein Rohr ein und erhitzt auf 130°¹⁶⁾. Das Naphtalin wird hierbei durch Sauerstoffaufnahme gespalten in Phtalsäure und Oxalsäure:



Die Phtalsäure krystallisirt im rhombischen System^{17) 18)} aus heisser wässriger Lösung in grossen Tafeln und besitzt ein spec. Gew. von 1,585 bis 1,593¹⁹⁾. Bezüglich des Schmelzpunktes gehen die Angaben aus einander, was darin seinen Grund hat, dass der Schmelzprocess von einer theilweisen Zerlegung in Wasser und Anhydrid begleitet ist. Nach Lossen²⁰⁾ tritt schon bei 184° diese Zersetzung und Schmelzung ein. Nach Ador²¹⁾ schmelzen kleine Mengen der gepulverten Säure bei 203°, ganze Krystalle hingegen erst bei 213°. In kaltem Wasser löst sich die Säure nur schwierig auf; 100 Thle. Wasser von 11,5° lösen 0,77 Thle. Phtalsäure²²⁾, dagegen löst sie sich leicht in heissem Wasser. 100 Thle. Aether lösen bei 15° 0,684 Thle., 100 Thle. absolut. Alkohol bei 15° 10,08 Thle., 100 Thle. 90 proc. Alkohol bei 15° 11,70 Thle. Phtalsäure²³⁾. Mit Wasserdämpfen ist die Phtalsäure sehr wenig flüchtig. Nöltzing destillirte 1,259 g (Phtalsäureanhydrid) mit 21 Wasser, wobei noch 1,115, das ist 98,7 Proc., im Rückstand blieben.

Beim Erhitzen zersetzt sich die Phtalsäure, wie schon erwähnt, in Wasser und Anhydrid, erhitzt man sie an der Luft auf dem Platinblech, so entzündet sie sich und verbrennt mit russender Flamme.

Das Chlor wirkt auf die Phtalsäure direct weder in Gegenwart von Jod noch von Antimon ein; nur mit überschüssigem Alkali gelingt es eine Monochlorphtalsäure zu erhalten²⁷⁾. Andere Chloride sind auf indirectem Wege erhalten worden. Phosphorpentachlorid²⁸⁾ bildet ein Säurechlorid, man nimmt jedoch an²⁹⁾, dass in diesem Falle nicht wie sonst die Hydroxylgruppen durch Chlor ersetzt werden, sondern, dass unter gleichzeitiger Anhydridbildung ein an Kohlenstoff doppelt gebundenes Sauerstoffatom durch 2 At. Chlor ersetzt wird: $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{smallmatrix} \text{CCl}_2 \\ \text{CO} \end{smallmatrix} \text{O}$.

Durch die Einwirkung rauchender Salpetersäure in Gegenwart von Schwefelsäure werden zwei Nitrophtalsäuren gebildet, welche durch Ueberführen in die Aethylester getrennt werden können^{24) 25) 26)}. In concentrirter Schwefelsäure löst sich die Phtalsäure auf; beim Erhitzen entwickeln sich, ohne dass Schwärzung eintritt, Dämpfe von Anhydrid, welche sich an den kälteren Stellen des Rohres absetzen. Beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure von 40 Proc. auf 150° erhält man unter Kohlensäureabspaltung Benzoesäure²²⁾.

²³⁹⁾ Gräbe, *Ebend.* 18, S. 1130. — ²⁴⁰⁾ Réé, *Ebend.* 18, S. 1630. — ²⁴¹⁾ Krüger, *Ebend.* 18, S. 1759. — ²⁴²⁾ Réé, *Ebend.* 18, S. 3359. — ²⁴³⁾ Claus u. Kautz, *Ebend.* 18, S. 1370. — ²⁴⁴⁾ Bernthsen, Semper, *Ebend.* 18, S. 210. — ²⁴⁵⁾ Sandmeyer, *Ebend.* 18, S. 1498. — ²⁴⁶⁾ Stokes, *Ebend.* 18, R. S. 21; *Am. Chem. J.* 6, p. 262 bis 283. — ²⁴⁷⁾ Ashan, *Ber.* 19, S. 1401. — ²⁴⁸⁾ G. Müller, *Ebend.* 19, S. 1498. — ²⁴⁹⁾ Ashan, *Ebend.* 19, S. 1398. — ²⁵⁰⁾ Pellizari, *Ebend.* 19, R. S. 825; *Gaz. chim.* 16, p. 200 bis 207. — ²⁵¹⁾ Hötte, *J. pr. Chem.* 33, S. 99; *Ber.* 19, R. S. 69. — ²⁵²⁾ v. Gerichten, *Ber.* 13, S. 417. — ²⁵³⁾ Claus u. Hoch, *Ebend.* 19, S. 1188. — ²⁵⁴⁾ Gräbe u. Born, *Ann. Chem.* 142, S. 330. — ²⁵⁵⁾ Baeyer, *Ber.* 19, S. 1807. — ²⁵⁶⁾ Ders., *Ebend.* S. 1810. — ²⁵⁷⁾ Réé, *Ann. Chem.* 233, S. 219 bis 240; *Ber.* 19, R. S. 892. — ²⁵⁸⁾ Guareschi, *Ber.* 19, S. 134. — ²⁵⁹⁾ Miller, *Ann. Chem.* 208, S. 246 ff. — ²⁶⁰⁾ Bernthsen u. Semper, *Ber.* 19, S. 164 ff. — ²⁶¹⁾ Senff, *Ann. Chem.* 208, S. 273.

Die trockne Destillation des Kalksalzes liefert dieselben Producte, wie diejenige des Calciumbenzoats, nämlich Benzol, Benzophenon $\text{CO}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ und ferner kleine Mengen der Kohlenwasserstoffe $\text{C}_{26}\text{H}_{20}$ und $\text{C}_{13}\text{H}_{10}$ ³⁰⁾. Vermischt man aber das Kalksalz mit $\frac{1}{2}$ Mol. Calciumhydroxyd und erhitzt das Gemisch nicht über 330° bis 350°, so erhält man unter Kohlensäureabspaltung Calciumbenzoat. In dieser Weise wurde früher die bei der Fabrikation von Chloroxynaphtalinsäure als Nebenproduct gewonnene Phtalsäure auf Benzoësäure verarbeitet³¹⁾.

Die Destillation des Ammonsalzes liefert unter Abspaltung von Ammoniak das Imid der Phtalsäure, aus welchem man durch Erhitzen mit Kalk leicht das Benzonitril und daraus wiederum die Benzoësäure darstellen kann³²⁾.

Die Reduction der Phtalsäure mittelst Natriumamalgam liefert die Hydrophthalsäure $\text{C}_6\text{H}_4(\text{COOH})_2$. Durch starke Oxydation, z. B. mittelst Chromsäuregemisch wird die Phtalsäure vollkommen zu Wasser und Kohlensäure verbrannt³³⁾.

Phtalsäuresalze.

Die Phtalsäure ist zweibasisch und bildet zwei Reihen von Salzen, saure und neutrale; sie zersetzt die Carbonate. Die Salze der Alkalien sind in Wasser löslich, die der Erdalkalien schwer oder unlöslich. Beim Glühen blähen sich die Salze wurmartig auf, wobei geringe Mengen von Phtalsäureanhydrid sublimiren. Aus den warmen Lösungen der Phtalate scheidet Salzsäure die Phtalsäure krystallinisch ab. Bei der trocknen Destillation werden die Salze unter Bildung von Benzol und Zurücklassen eines Gemisches von Carbonat und Kohle zersetzt.

Ammoniumsalz. Das Monoammonphtalat $\text{C}_6\text{H}_4\begin{smallmatrix} \text{COOH} \\ \text{COONH}_4 \end{smallmatrix}$ scheidet sich in sechseckigen Tafeln aus der eingedampften ammoniakalischen Lösung der Säure ab. Bei der Destillation liefert es Wasser und Phtalimid. Es ist in Wasser leicht, in Alkohol wenig löslich^{1) 2)}.

Anilinsalz krystallisirt in Nadeln und besitzt einen Schmelzpunkt von 145° bis 146°³⁴⁾. Man erhält es durch Vermischen von Anilin und alkoholischer Phtalsäure.

Bariumsalz^{35) 36)}. Das Monobariumphtalat $(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_4)_2\text{Ba}$ bildet kleine, rhombische Säulen und ist leicht löslich in heissem Wasser. Das neutrale Bariumphtalat $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_4\text{Ba}$ fällt beim Eingiessen heisser concentrirter Phtalsäurelösung in überschüssiges heisses Barytwasser. Es ist unlöslich in Alkohol, löslich in viel heissem Wasser. Beim Verdampfen der Lösung erhält man ein Salz $(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_4)_2\text{Ba}_2\text{H}_2$. Giesst man die Phtalsäurelösung in die doppelte Menge des zur Neutralisation nöthigen Barytwassers und filtrirt heiss, so krystallisirt ein Salz von der Zusammensetzung: $3(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_4)\text{Ba} + \text{BaO}$ in glänzenden, monoklinen Prismen aus, welches leichter löslich ist, als das neutrale Salz.

Bleisalz, $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_4\text{Pb}$, entsteht durch Füllen der Phtalsäurelösung mittelst Bleizuckerlösung in Gestalt eines mikrokrySTALLINISCHEN Niederschlages^{38) 4)}. Das Salz ist in Essigsäure unlöslich.

Kaliumsalz wird durch Neutralisiren von Phtalsäurelösung mit Kaliumcarbonat erhalten, es ist sehr leicht löslich und krystallisirt schwierig. An der Luft zerfliesst es. Aus der concentrirten Lösung scheidet es sich auf Zusatz von Aether in Schuppen ab.

Kalksalz. Das Calciumphtalat $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_4\text{Ca} + \text{H}_2\text{O}$ bildet rhombische Prismen³⁵⁾ und ist in Wasser mässig leicht löslich. Man erhält es durch Neutralisiren der Säure mit Doppelspathpulver.

Kupfersalz. Das Cupriphtalat $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_4\text{Cu} + \text{H}_2\text{O}$ ³⁵⁾ bildet blaue, rhombische, in heissem Wasser leicht lösliche Prismen.

Natriumsalz. Das Natriumphtalat wird wie das Kaliumsalz erhalten und krystallisirt aus alkoholischer Lösung in Schuppen.

Silbersalz. Das Silberphtalat $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_4\text{Ag}_2$ fällt aus heissen Lösungen als krystallinisches Pulver. Es ist in Wasser ziemlich löslich. Bei raschem Erhitzen verpufft es²⁾.

Zinksalz. Durch Lösen von Zinkoxyd in heisser Phtalsäurelösung und Verdampfen erhält man das Zinkphtalat in krystallinischen Körnern.

Phtalsäure-Ester.

Phtalsäuremethylester $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CO}_2\text{CH}_3)_2$, eine bei 280° siedende Flüssigkeit, welche durch Einwirkung von Methylalkohol und Salzsäure auf Phtalsäure oder Phtalsäureanhydrid, ferner aus Jodmethyl und Silberphtalat, aus Natrium-methylat und Phtalylchlorid erhalten wird. Es scheint zwei isomere Methyläther

durch zweiwerthige Benzolreste ersetzt, so erhält man Derivate des Anthracens, z. B. mit den Isomeren des Resorcins, dem Brenzcatechin und dem Hydrochinon werden Dioxyanthrachinone (Alizarin und Chinizarin) erzeugt: $C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CO} \end{smallmatrix} > O + C_6H_4(OH)_2$

$= C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CO} \end{smallmatrix} > C_6H_3(OH)_2 + H_2O$. Auch mit den Amidoderivaten des Benzols werden analoge Verbindungen gebildet: z. B. mit Dimethylanilin das Tetramethyl-

diamidotriphenylcarbinolcarbonsäureanhydrid: $C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{C} \cdot [C_6H_4N(CH_3)_2]_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CO} \cdot O \end{smallmatrix}$. In ähn-

licher Weise condensiren sich auch die Fettsäuren oder die fettaromatischen Säuren unter Wasseraustritt mit dem Phthalsäureanhydrid. Kocht man z. B. dasselbe mit Essigsäureanhydrid (und etwas Natriumacetat), so entsteht die Phthallylessigsäure

$C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{C} = \text{CH} \cdot \text{COOH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CO} \cdot O \end{smallmatrix}$, oder mit α -Toluylsäure unter Austritt von CO_2 und Wasser

das Benzylidenphthalid $C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{C} = \text{CH} \cdot C_6H_5 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CO} \cdot O \end{smallmatrix}$, mit Acetessigester entsteht Phthalacon-

carbonsäureäther (s. S. 488) u. s. w. Durch Reduction von nascirendem Wasserstoff geht es in Diphtalyl⁷¹⁾, Hydrodiphtalyl, Hydrodiphtallactonsäure, Hydrooxydiphtalylsäure und endlich in Dibenzylidicarbonsäure über (s. S. 535 u. 536).

Diäthylphthalylketon $C_6H_4(COC_2H_5)_2$ oder wahrscheinlicher $C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{C}(C_2H_5)_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CO} \end{smallmatrix} > O$.

Behandelt man das in Benzol gelöste Chlorid der Phthalsäure mit Zinkäthyl, so erhält man diese Verbindung in Gestalt grosser, fruchtartig riechender Krystalle (aus Aether) vom Schmelzpunkte 52°. Dieselben sind unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol und Aether. Mit Alkalisulfiten geht der Körper keine Verbindung ein, ebenso wenig mit Hydroxylamin, was beides wie beim Phthalophenon (S. 493) für die unsymmetrische Formel spricht⁵²⁾.

Phthalylchlorid $C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{COCl} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{COCl} \end{smallmatrix}$ oder wahrscheinlicher $C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{CCl}_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CO} \end{smallmatrix} > O$, ist von

H. Müller⁴⁹⁾ durch die Einwirkung von 2 Mol. Phosphorpentachlorid auf Phthalsäure erhalten worden. Man kocht die Phthalsäure am besten mit etwas mehr als 2 Mol. Phosphorchlorid während 5 bis 6 Stunden und unterwirft das Product der Destillation⁶⁰⁾. Das Chlorid zeichnet sich vor anderen Säurechloriden durch seine Beständigkeit aus, indem es von Wasser und Natriumcarbonat selbst in der Wärme nur langsam zersetzt wird. Da das Chlorid bei einer grossen Anzahl von Reactionen unsymmetrisch zusammengesetzte Verbindungen liefert, so findet man die Ansicht vertreten, dass auch das Chlorid selbst die oben angegebene unsymmetrische Constitution besitze²⁹⁾.

Das Phthalylchlorid ist flüssig, erstarrt bei 6° und siedet bei 268°. Durch Silber wird ihm das Chlor entzogen und 2 Mol. vereinigen sich zu Diphtalyl. Durch die Einwirkung von Ammoniak⁵¹⁾ wird Phthalimid erzeugt, während wässriges Ammoniak Phthalaminsäure liefert. Für die unsymmetrische Constitution des Chlorids spricht insbesondere die Reduction desselben: mittelst Zink und Salzsäure erhält man das Phthalid, welchem die Formel $C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{CH}_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CO} \end{smallmatrix} > O$ zukommt. Bei der Reduction mit Natriumamalgam in eisessigsaurer Lösung wird es in Phthalalkohol $C_6H_4(CH_2OH)_2$ übergeführt.

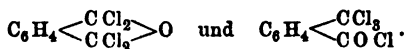
Phthalyltetrachlorid $C_6H_4 \cdot C_2Cl_4O$. Lässt man Phthalid oder Phthalylchlorid auf Phosphorpentachlorid einwirken, so entsteht ein Tetrachlorid der Phthalsäure. Bei Anwendung von Phthalid verläuft die Reaction, welche bei 60° bis 80° beginnt, bei 100° bis 150°. Phthalylchlorid dagegen erfordert während etwa 50 Stunden die Temperatur von 210° bis 220°, oder während 14 bis 15 Stunden die Temperatur von 245°²⁵³⁾. Das Tetrachlorid bildet, aus Ligroin krystallisirt, grosse Krystalle vom Schmelzpunkt 88° und dem Siedepunkt 274°. Die Ausbeute aus Phthalid ist 20 Proc. Der Körper ist leicht löslich in Alkohol, Aether und Ligroin, wird durch Kochen mit Wasser, worin er unlöslich, nicht zersetzt, ganz langsam durch Kochen mit Kaliumhydroxyd, leicht durch gelindes Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure, wobei Phthalsäure entsteht. Bei einstündigem Kochen mit Alkohol entsteht Phthaläthylester, durch alkoholisches Kaliumhydroxyd Kaliumphthalat.

Auch aus Phthalsäureanhydrid²⁵³⁾ mit 2 Mol. Phosphorpentachlorid wird Tetrachlorid neben Phthalylchlorid erhalten. Man kann aus diesem Gemisch das Tetra-

chlorid abscheiden, wenn man von dem bei 225° bis 235° erhaltenen Umsetzungsproduct die oberhalb 260° siedende Fraction in Ligroin auflöst und bei nicht trockner Luft stehen lässt. Durch die Feuchtigkeit wird zuerst das Dichlorid zersetzt; es scheiden sich Krystalle von Anhydrid und später grosse prismatische oder plattenförmige Krystalle von Tetrachlorid ab. An der Luft überziehen sich die Krystalle mit einer porzellanähnlichen Schicht von Anhydrid.

In den Mutterlaugen der Darstellung des Tetrachlorids vom Schmelzpunkt 88° aus Phthalylchlorid und Pentachlorid erhielt v. Gerichten²⁵² ein

Isomeres Phthalyltetrachlorid $C_6H_4 \cdot C_2Cl_4 \cdot O$, welches jedoch von Claus und Hoch²⁵³ nicht erhalten wurde. Dasselbe schmilzt bei 47° und bildet tafelförmige Krystalle. Die Isomerie der beiden Chloride ergibt sich vielleicht aus folgenden Formeln:



Beide Chloride liefern jedoch mit Anilin ein und dasselbe Anilid vom Schmelzpunkt 152° bis 153°.

Das Chlorid vom Schmelzpunkt 88° krystallisiert monosymmetrisch mit dem Axenverhältniss $a : b : c = 1,03915 : 1 : 0,52649$ $\beta = 83^\circ 45'$.

Das Chlorid vom Schmelzpunkt 47°, ebenfalls monosymmetrisch, mit dem Verhältniss $a : b : c = 1,05538 : 1 : 1,8065$ $\beta = 86^\circ 22'$.

Thiophthalsäure $C_6H_4(COSH)_2$ (?). Das Kaliumsalz dieser Säure, $C_6H_4 \cdot (COSK)_2$ ⁵⁶, entsteht aus Phthalsäurephenylester durch Einwirkung der berechneten Menge krystallisierten Kaliumhydrosulfids; das Salz ist entweder ölig, oder ein äusserst hygroskopisches, haarfeines Krystallgewebe (aus Aether) und lässt sich im analysirbaren Zustande nicht gut erhalten. Auf Zusatz von Säure geht es unter Schwefelwasserstoffentwicklung in eine schmutzig gelbe Masse über, ein Gemisch roher Thiophthalsäure mit Schwefel. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol und durch Destillation erhält man daraus das Thiophthalsäureanhydrid $C_6H_4 \cdot CO_2S$. Dasselbe ist von hervorragender Schönheit, bildet, aus Alkohol umkrystallisiert, oft mehrere Zoll lange, zerbrechliche, farblose Nadeln.

Phthalaminsäure $C_6H_4 \begin{array}{c} \diagup CONH_2 \\ \diagdown COOH \end{array}$. Das Ammonsalz dieser Säure erhielt Laurent durch Behandeln des Phthalsäureanhydrids in heissem Alkohol mit Ammoniak⁵⁴). Es entsteht ferner aus dem Phthalimid durch Barytwasser⁵¹), sowie durch die Einwirkung wässerigen Ammoniaks auf Phthalylchlorid. Um die freie Säure darzustellen²⁴⁷), ist es nothwendig, die Abscheidung schnell und in concentrirten Lösungen vorzunehmen, da sonst unter Wasseraufnahme Ammonphthalat entsteht. Durch Einwirkung von 25 proc. Kalilauge auf Phthalimid erhält man concentrirtes Kaliumphthalminat. Nach 1 bis 2 Stunden ist die Umsetzung bei gewöhnlicher Temperatur erfolgt. Man setzt concentrirte Salzsäure in geringem Ueberschuss hinzu, worauf nach ein Paar Stunden die ganze Phthalaminsäure auskrystallisiert ist. Durch Reiben der Glaswände kann man die Ausscheidung in ein Paar Minuten herbeiführen. Die Säure ist nach dem Absaugen und Trocknen luftbeständig, schmilzt bei 148° bis 149°. Etwas höher giebt sie Wasser ab und geht in Phthalimid über. Sie bildet grosse wasserhelle Prismen, leicht löslich in kaltem Wasser, Alkohol oder Eisessig, weniger in Aether und Benzol, nicht in Ligroin.

Ammonsalz $C_6H_4(CONH_2)COONH_4$ bildet kleine Prismen, welche in Ammoniak sehr leicht löslich sind. — Bariumsalz $[C_6H_4(CONH_2)CO_2]_2Ba$ wird aus wässriger Lösung durch Alkohol als amorpher Niederschlag gefällt. — Bleisalz $[C_6H_4(CONH_2)CO_2]_2Pb$ ist unlöslich in Wasser. — Kaliumsalz $C_6H_4(CONH_2)COOK$ bildet feine Nadeln⁵¹). — Silbersalz $C_6H_4(CONH_2)COOAg$ bildet feine Nadeln, welche beim Kochen mit Wasser unter Wasseraustritt in Phthalimidsilber $C_6H_4(CO)_2NAg$ übergehen.

Phenylphthalaminsäure oder **Phthalanilsäure** $C_6H_4(CONHC_6H_5)COOH$ wurde von Laurent und Gerhardt⁵⁶) durch kurzes Kochen von Phthalanil mit Ammoniak und Alkohol erhalten. Sie bildet in kaltem Wasser wenig, in heissem leichter lösliche Blättchen, welche in Alkohol und Aether leicht löslich sind und einen Schmelzpunkt von 192° besitzen. Beim Erhitzen entsteht wieder Wasser und Phthalanil.

Ammonsalz $C_6H_4(CONHC_6H_5)COONH_4$ ist in Wasser löslich und giebt mit Blei- und Silbersalzen Niederschläge.

Oxyphthalanilsäure $C_6H_4(CONHC_6H_4OH)COOH$ ⁵⁶) entsteht aus Oxyphthalanil durch Uebersättigen einer Lösung in Natriumcarbonat mit verdünnter Salzsäure. Krystallisiert man den entstehenden Niederschlag aus Alkohol um, wobei Temperaturerhöhung zu vermeiden ist, so erhält man die Säure in Prismen vom Schmelzpunkt 223°. Das Natriumsalz bildet leicht lösliche Nadeln.

Phtalimid $C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \text{CO} \end{smallmatrix} > NH$. Wurde von Laurent¹⁾ durch Erhitzen von

Monocammonphtalat oder von phtalaminsäurem Ammon erhalten. Auch durch Zusammenschmelzen von Harnstoff mit Phtalsäureanhydrid unter Abspaltung von Kohlensäure und Ammoniak⁵⁷⁾, sowie aus Thiophtalsäureanhydrid mit Ammoniak⁵⁸⁾ ist es erhalten worden. Es bildet sich fast quantitativ beim Einleiten von trockenem Ammoniak in Phtalylchlorid⁶¹⁾. Noch bequemer ist die Darstellung, wenn man trockenes Ammoniakgas über erwärmtes Phtalsäureanhydrid leitet. Die Cyanbenzoesäure $C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{CN} \\ \text{COOH} \end{smallmatrix}$ lagert sich in Gegenwart von Wasser in Phtalimid um²⁴⁶⁾.

Auch durch Schmelzen von Phtalsäure mit Rhodanammonium oder -kalium wird Phtalimid erhalten. Die Ausbeute beträgt 92 Proc. an rohem Phtalimid²⁴⁹⁾. In kaltem Alkohol und Wasser, leichter in heissem, ist es löslich und krystallisiert aus Alkohol in schönen durchsichtigen rhomboëdrischen Krystallen⁶¹⁾; es sublimiert in Blättchen. Aus Eisessig, in welchem es in der Hitze ziemlich leicht löslich ist, erhält man es in flachen Prismen mit schräg abgestumpften Enden. Es ist fast unlöslich in Benzol und Ligroin. Nach längerem Kochen mit Salzsäure entsteht Phtalsäure. Mit concentrirtem Ammoniak gelinde erwärmt, verwandelt es sich in das von Wislicenus bei der Einwirkung von Ammoniak auf Phtalylmalonsäureester erhaltene Phtalylidamid $C_6H_4(CONH_2)_2$, ein schweres Pulver, welches unter dem Mikroskop aus wohl gebildeten, stark lichtbrechenden Rhomboëdern besteht, eine Reaction, die man als Identitätsnachweis für Phtalimid benutzen kann²⁴⁹⁾. Der Schmelzpunkt des aus Phtalylchlorid dargestellten Imids wird von Kuhara⁶¹⁾ auf 192° angegeben. Dagegen fand Michael⁶⁰⁾ den Schmelzpunkt bei 226° bis 227°, Biedermann⁶⁷⁾ und Ashan²⁴⁹⁾ denselben bei 228° bis 229°. Möglich, dass das aus dem Chlorid erhaltene die unsymmetrische Constitution hat, und das aus Phtalsäure dargestellte damit isomer ist.

Beim Glühen mit Calciumhydroxyd erhielt Laurent³²⁾ Benzonitril. Leitet man den Dampf des Phtalimids mit Wasserstoff über erhitztes Zink, so entsteht eine flüchtige Base: $C_{15}H_{11}N$, welche aus verdünntem Alkohol in rhombischen Krystallen vom Schmelzpunkt 99° bis 100° erhalten wird⁶⁸⁾.

Die Salze des Phtalimids sind ausser dem Natrium- und Magnesiumsalze schwer löslich oder unlöslich. Säuren scheiden Imid ab, bei längerem Kochen mit Wasser werden phtalaminsäure Salze gebildet. — Bariumsalz $[C_6H_4(CO)_2N]_2Ba + 4H_2O$ entsteht aus dem Kaliumsalze durch Bariumchlorid in weissen glänzenden Blättchen. — Kaliumsalz $C_6H_4(CO)_2NK$ ⁶⁹⁾ entsteht durch Füllen des Imids in alkoholischer Lösung mittelst alkoholischem Kali und bildet weisse Blättchen. Es ist in Wasser schwer-, in Alkohol und Aether fast unlöslich. — Magnesiumsalz $[C_6H_4(CO)_2N]_2Mg$ bildet einen pulverigen Niederschlag. — Natriumsalz $C_6H_4(CO)_2NNa$ wird aus der alkoholischen Lösung durch Fällung mittelst Aether als feiner krystallinischer Niederschlag erhalten. — Silbersalz $C_6H_4(CO)_2NAg + \frac{1}{2}H_2O$ entsteht durch Füllen mit ammoniakalischer Silberlösung, ist ziemlich lichtbeständig und wird bei 100° wasserfrei⁶⁴⁾. — Quecksilbersalz $[C_6H_4(CO)_2N]_2Hg$, weisser Niederschlag.

*Methylphtalimid*²³⁷⁾ $C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \text{CO} \end{smallmatrix} > NCH_3$ oder auch $C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{C} = NCH_3 \\ \text{CO} \end{smallmatrix} > O$ wird aus Phtalimidkalium und Jodmethyl bei 150° erhalten. Es bildet lange, seidenglänzende, sublimirbare Nadeln oder Blättchen vom Schmelzpunkt 132°, ist kaum in kaltem, ziemlich in heissem Wasser, leicht in Alkohol löslich.

Aethylphtalimid $C_6H_4(CO)_2NC_2H_5$ ⁶¹⁾ wird durch Destilliren von wässriger Aethylaminlösung mit Phtalsäureanhydrid erhalten. Es bildet zolllange Nadeln vom Schmelzpunkt 78° bis 79°⁶¹⁾ und dem Siedepunkt 276° bis 278°⁶²⁾.

Tribromäthylphtalimid $C_6HBr_3(CO)_2NC_2H_5$ ⁶¹⁾ entsteht aus dem Aethylphtalimid durch Erhitzen mit überschüssigem Brom auf 130° bis 140°. Es bildet abgestumpfte Prismen, welche bei 186° bis 189° unter Zersetzung schmelzen, ist in heissem Wasser unlöslich, in viel heissem Alkohol löslich.

Allylphtalimid $C_6H_4(CO)_2NC_3H_5$ ⁶²⁾ bildet tafelförmige Krystalle vom Schmelzpunkt 70° bis 71°.

Acetylphthalimid $C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \text{CO} \end{smallmatrix} > NCOCH_3$. Entsteht nach 24 stündigem

Kochen von Phtalimid mit Essigsäureanhydrid unter Rückfluss. Nach dem Erkalten krystallisiert es in Octaedern. Die Verbindung wird von Alkalien schwer in der Kälte verseift, sowie beim Kochen mit Wasser und mit 98 proc. Alkohol. Sie schmilzt bei 132° bis 135°, ist unlöslich in Wasser, fast unlöslich in kaltem Alkohol, in Eisessig, sehr löslich in kochendem Eisessig und Benzol, schwer löslich in Aether, nicht löslich in Ligroin.

Phenylphtalimid, Phtalanil $C_6H_4(CO)_2NC_6H_5$. Beim Destilliren gleicher Moleküle Phtalsäure und Anilin erhält man das Phtalanil als sublimirbare Nadeln vom Schmelzpunkte 203° ⁵⁵⁾ oder 205° ⁶³⁾. Die Verbindung ist in Wasser unlöslich und liefert mit alkoholischem Ammoniak Phtalanilsäure.

Oxyphthalanil $C_6H_4(CO)_2NC_6H_4OH$ wird aus Phtalsäureanhydrid mit Amidophenol erhalten durch Erhitzen auf 220° ⁵⁶⁾. Es bildet in heissem Alkohol oder Toluol leicht lösliche Prismen vom Schmelzpunkt 220° . Beim Destilliren entweicht Kohlensäure und entsteht Benzenylamidophenol $C_6H_5C \begin{smallmatrix} \diagup N \\ \diagdown O \end{smallmatrix} C_6H_4$. Beim Erwärmen mit Sodalösung entsteht Oxyphthalanilsäure.

p-Chlorphtalanil $C_6H_4(CO)_2NC_6H_4Cl$ (1,4) ⁶⁴⁾ wird durch Schmelzen von Phtalsäureanhydrid mit p-Chloranilin erhalten und bildet lange Nadeln (aus Alkohol) vom Schmelzpunkt 194° bis 195° ; es ist leicht löslich in heissem Alkohol, Benzol, Eisessig, weniger leicht in Aether.

p-Bromphtalanil $C_6H_4(CO)_2NC_6H_4Br$ (1,4) ⁶⁴⁾ bildet sich beim Schmelzen von 1 Thl. Bromanilin, vom Schmelzpunkt 85° und 2 Thln. Phtalsäureanhydrid. Es krystallisiert aus Alkohol in feinen flachen Nadeln, welche leicht in Benzol, ziemlich in Eisessig, weniger gut in Aether löslich sind und bei 203° bis 204° schmelzen.

p-Jodphtalanil $C_6H_4(CO)_2NC_6H_4J$ ⁶⁴⁾ entsteht mit 3 Thln. Jodanilin und 2 Thln. Phtalsäureanhydrid in glasglänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt 227° bis 228° , ist leicht in Benzol, weniger in Alkohol und Aether löslich.

m-Nitrophtalanil $C_6H_4(CO)_2NC_6H_4NO_2$ ⁶⁴⁾ wird auf dieselbe Weise aus Nitranilin (vom Schmelzpunkt 110°) gewonnen und aus siedendem Alkohol in farblosen, langen Nadeln vom Schmelzpunkt 242° bis 243° erhalten.

Anilphtalimid ²⁵⁰⁾ $C_6H_4 \begin{smallmatrix} \diagup CO \\ \diagdown CO \end{smallmatrix} N.NH.C_6H_5$. Wird durch Zusammenschmelzen von gleichwerthigen Mengen Phtalimid und Phenylhydrazin, entweder in Form dicker, durchsichtiger Nadeln, oder in sehr kleinen undurchsichtigen Krystallen erhalten. Schmelzp. 179° bis 180° . Beim Lösen in verdünnter warmer Natronlauge und Füllen mit Salzsäure entsteht

Phenylhydrazinphthalsäure $C_6H_4 \begin{smallmatrix} \diagup CO.NH.NH.C_6H_5 \\ \diagdown COOH \end{smallmatrix}$. Weisse Blättchen. Schmelzpunkt 163° .

Phtalphenylhydrazid $C_6H_4 \begin{smallmatrix} \diagup CO.N.C_6H_5 \\ \diagdown CO.NH \end{smallmatrix}$. Entsteht aus Phtalsäureanhydrid und Phenylhydrazin, bildet gelbe Krystalle vom Schmelzpunkt 210° . Sie sind in Alkalien löslich und werden durch Säuren unverändert wieder gefällt ²⁵⁰⁾. Nach Hötte ²⁵¹⁾ bildet sich beim Erhitzen gleicher Moleküle Anhydrid und Phenylhydrazin in schönen gelben Nadeln krystallisirendes, bei 177° schmelzendes Phtalylphenylhydrazin, dem Schmelzpunkte nach identisch mit Anilphtalimid (s. oben); bei Anwendung von 2 Mol. Phenylhydrazin dagegen eine in schwach gefärbten Prismen krystallisirende, bei 210° schmelzende Verbindung $C_{20}H_{16}N_3O_2$.

Das Phtalylphenylhydrazin giebt mit Benzoylchlorid ein Benzoylderivat $C_6H_4 \begin{smallmatrix} \diagup CO \\ \diagdown CO \end{smallmatrix} N_2(C_7H_5O)C_6H_5$ aus Benzol in weissen Tafeln von 193° Schmelzpunkt krystallisirend. Salpetrige Säure giebt ein krystallisirendes Nitrosoderivat ²⁵¹⁾.

o-Tolylphtalimid ²³⁴⁾ $C_6H_4 \begin{smallmatrix} \diagup CO \\ \diagdown CO \end{smallmatrix} N.C_6H_4.CH_3$ wird durch Zusammenschmelzen von o-Toluidin mit Phtalsäureanhydrid erhalten. Es bildet farblose, in Wasser unlösliche, in Alkohol und Aether schwer lösliche Nadeln (aus heissem Eisessig) vom Schmelzpunkt 182° , welche über 360° unzersetzt destilliren.

m-Tolylphtalimid ²³⁴⁾ $C_6H_4 \begin{smallmatrix} \diagup CO \\ \diagdown CO \end{smallmatrix} N.C_6H_4(CH_3)$, aus m-Toluidin und Phtalsäureanhydrid. Farblose Nadeln (aus heissem Eisessig), destillirbar. Schmelzpunkt 153° . Beim Verseifen entsteht Phtal-m-toluidsäure.

p-Tolylphtalimid $C_6H_4(CO)_2NC_6H_4CH_3$ (1,4) ⁶⁰⁾. Durch Destillation gleicher Theile p-Toluidin und Phtalsäure erhält man sublimirbare Nadeln, welche in Wasser und kaltem Alkohol unlöslich sind und durch Kaliumpermanganat zu p-Phtalamidobenzoessäure oxydirt werden. Schmelzpunkt 204° ²³⁴⁾.

Phtalbenzoparatoluid ²³⁵⁾ $C_6H_4 \begin{smallmatrix} \diagup CO \\ \diagdown CO \end{smallmatrix} N.C_6H_3(CH_3)COC_6H_5$ entsteht aus p-Tolylphtalimid (75 g), Benzoylchlorid (45 g) und wenig Zinkchlorid bei 170° bis 180° . Farblose schöne Krystalle, welche bei 202° schmelzen. Unlöslich

in Wasser, schwer in Alkohol und Aether, leicht in Eisessig. Aus letzterem erhält man schön ausgebildete tetragonale Krystalle. Gleichzeitig entsteht eine isomere Substanz von niedrigerem Schmelzpunkt.

o-Phtalimidobenzoëssäure $C_6H_4(CO)_2NC_6H_4.COOH$ ⁶⁴) (1,2) entsteht beim Schmelzen von 3 Thln. Anthranilsäure mit 1 Thl. Phtalsäureanhydrid; aus Wasser krystallisiren breite Prismen vom Schmelzpunkt 217°. Sie ist leicht löslich in Aether, Benzol und Eisessig.

Das Silbersalz $C_6H_4(CO)_2NC_6H_4.CO_2Ag$ bildet einen pulverigen Niederschlag. m-Phtalimidobenzoëssäure $C_6H_4(CO)_2NC_6H_4.COOH$ (1,8) ⁶⁴) wird wie die Orthoverbindung erhalten und bildet haarfeine Nadeln vom Schmelzpunkt 275° bis 276°, ist löslich in heissem Eisessig, weniger in Benzol und Aether.

Das Silbersalz bildet Krystallkugeln.

p-Phtalimidobenzoëssäure $C_6H_4(CO)_2NC_6H_4.COOH$ (1,4) ⁶⁰) wurde durch Oxydation von Paratolylphtalimid durch Kaliumpermanganatlösung erhalten. Die Krystalle schmelzen unter Zersetzung bei 275° bis 277°. Sie sind fast unlöslich in heissem Wasser.

Monophtalyl-m-phenylendiamin ⁶⁶) $C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{CONH} \\ \text{CONH} \end{smallmatrix} C_6H_4$ entsteht durch Zusammenschmelzen gleicher Moleküle Phtalsäureanhydrid und m-Phenylendiamin und bildet aus Alkohol krystallisirt nicht ganz farblose Warzen vom Schmelzpunkt 178°.

Diphtalyl-m-phenylendiamin ⁶⁶) $C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \text{CO} \end{smallmatrix} N C_6H_4 N \begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \text{CO} \end{smallmatrix} C_6H_4$ entsteht neben dem vorigen, ist aber in Alkohol unlöslich, krystallisirt aus Eisessig, schmilzt bei 252° und sublimirt bei sehr hoher Temperatur.

Monophtalyl-p-phenylendiamin ⁶⁶) $C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{CONH} \\ \text{CONH} \end{smallmatrix} C_6H_4$ wird durch Zusammenschmelzen der Componenten unter Wasseraustritt erhalten, bildet ein Pulver von sehr kleinen Krystallen vom Schmelzpunkt 182°. Beim Erwärmen mit Salzsäure wird hieraus eine Base von der Zusammensetzung $C_{14}H_{25}N_4O_4(NH_2)_2$ gewonnen, welche ein gut krystallisirendes salzsaures und Platindoppelsalz giebt.

Diphtalyl-p-phenylendiamin ⁶⁶) $C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \text{CO} \end{smallmatrix} N C_6H_4 N \begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \text{CO} \end{smallmatrix} C_6H_4$ krystallisirt aus Essigsäure, worin es ziemlich schwer löslich ist, in harten glänzenden Nadeln, welche bei 295° unter Schwärzung schmelzen.

Monophtalyl-o-toluyldiamin ⁶⁸) $C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{CONH} \\ \text{CONH} \end{smallmatrix} C_6H_3.CH_3$. Schmelzpunkt 104°.

Diphtalyl-o-toluyldiamin ⁶⁷) $C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \text{CO} \end{smallmatrix} N C_6H_3(CH_3)N \begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \text{CO} \end{smallmatrix} C_6H_4$. Dieser Körper wurde durch Zusammenschmelzen von 2 Thln. Phtalsäureanhydrid mit 1 Thl. o-Toluyldiamin erhalten, ist in den meisten Lösungsmitteln schwerlöslich, schmilzt ohne Zersetzung bei 270°, und ist weder eine Base noch eine Säure.

Monophtalyl-m-toluyldiamin ⁶⁶) $C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{CONH} \\ \text{CONH} \end{smallmatrix} C_6H_3.CH_3$. Aus gleichen Molekülen Phtalsäureanhydrid und Toluyldiamin vom Schmelzpunkt 99°, bildet seideglänzende Nadeln, welche bei 192° schmelzen, unlöslich in kaltem Wasser sind, sehr wenig in heissem und in kaltem Alkohol, reichlich in heissem Alkohol.

Durch concentrirte Salzsäure zerfällt der Körper in seine Bestandtheile, beim Erwärmen mit verdünnter Salzsäure dagegen wird unter Phtalsäurebildung eine Base erzeugt von der Zusammensetzung $NH_2.C_7H_6NH.CO.C_6H_4.CO.NHC_7H_6NH.CO.C_6H_4.CO.NHC_7H_6.NH_2$, welche mit HCl in rhombenartigen Blättchen krystallisirt und ein röthlichgelbes Platinsalz giebt.

Diphtalyl-m-toluyldiamin $C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \text{CO} \end{smallmatrix} N C_7H_6N \begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \text{CO} \end{smallmatrix} C_6H_4$, entsteht mit dem vorigen gleichzeitig, kann aber durch seine Unlöslichkeit in Alkohol davon getrennt und aus heissem Eisessig in kleinen glänzenden Krystallen erhalten werden. Der Körper schmilzt bei 232° bis 233°, wird beim Kochen mit Natronlauge allmählig zersetzt; Salzsäure wirkt nicht darauf ein.

Phtalpseudocumid $C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \text{CO} \end{smallmatrix} N.C_6H_2(CH_3)_3$ ²²⁹). Wird durch Erhitzen etwa gleicher Moleküle Cumidin und Phtalsäureanhydrid am aufsteigenden Kühler erhalten. Die Ausbeute ist fast quantitativ; die Substanz bildet rhombische Krystalle, welche bei 148° schmelzen und über 360° unzersetzt destilliren. Sie ist in Wasser unlöslich, schwer löslich in Alkohol und Aether, leicht löslich in Schwefel-

kohlenstoff, Chloroform, Benzol, Eisessig. Aus letzterem Lösungsmittel bilden sich oft auch lange Nadeln, welche jedoch beim Schütteln oder auch ohne äussere Veranlassung in rhombische Platten zerfallen.

Phthalpseudocumidsäure²³³) $C_6H_4 \begin{smallmatrix} < \text{CONH} \cdot C_6H_2(CH_3)_3 \\ < \text{COOH} \end{smallmatrix}$, entsteht aus

Phthalpseudocumid beim Erhitzen mit alkoholischem Kali am Rückflusskühler. Nach Verdünnen und Zusatz von Säure fällt die Substanz voluminös. Sie krystallisiert in schönen Nadeln und schmilzt unter Zersetzung bei 179°. Sie ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in Aether und Schwefelkohlenstoff, leicht in Alkohol, Chloroform und Eisessig. Ihre Salze sind ausser dem Blei-, Silber-, Quecksilber- und Kupfersalze leicht löslich in Wasser. Das Ammoniumsalz giebt schon auf dem Wasserbade Ammoniak und Wasser ab, und verwandelt sich in Phthalcumid zurück.

Phthalbenzopseudocumid²³⁰) $C_6H_4 \begin{smallmatrix} < \text{CO} \\ < \text{CO} \end{smallmatrix} > N \cdot C_6H(CH_3)_3 \cdot CO \cdot C_6H_5$, entsteht aus Phthalpseudocumid mit Benzoylchlorid im Oelbade mit Luftkühler bei 175° bis 180°. Nach Umkrystallisiren der Schmelze aus heissem Eisessig erhält man farblose glänzende Rhomboeder vom Schmelzpunkt 181°. Die Ausbeute beträgt 33,3 Proc. Es ist in Wasser unlöslich, in Alkohol, Aether und Schwefelkohlenstoff schwer löslich, leicht in Eisessig. In kleinen Portionen destillirt es unzersetzt.

Phthalbenzopseudocumidsäure²³¹) $C_6H_4 \begin{smallmatrix} < \text{CONH} \cdot C_6H(CH_3)_3 \cdot CO \cdot C_6H_5 \\ < \text{COOH} \end{smallmatrix}$
+ H_2O , entsteht bei der Verseifung der vorigen Verbindung mittelst alkoholischer Kalilauge, wobei zu bemerken ist, dass der beim Versetzen mit Säure entstehende voluminöse Niederschlag sogleich sorgfältig ausgewaschen werden muss, damit keine weitere Verseifung zu Phthalsäure etc. stattfindet.

Phthalpseudocumidamid²³²) $C_6H_4 \begin{smallmatrix} < \text{CONH} \cdot C_6H_2(CH_3)_3 \\ < \text{CONH}_2 \end{smallmatrix}$. Beim Behandeln von Phthalpseudocumid mit Ammoniak wird nicht die betreffende Anilsäure gebildet, sondern deren Amid, indem sich Ammoniak einfach anlagert. Es bildet aus heissem Alkohol feine Nadeln vom Schmelzpunkt 218°, unlöslich in Wasser, schwer in Alkohol und Aether. Durch concentrirte Schwefelsäure zerfällt es in Phthalsäure, Ammoniak und Cumidin.

Methylphthalpseudocumidamid²³³) $C_6H_4 \begin{smallmatrix} < \text{CONH} \cdot C_6H_2(CH_3)_3 \\ < \text{CONHCH}_3 \end{smallmatrix}$. Wird ebenso wie das vorige durch Einwirkung von Methylamin erhalten, und bildet aus Alkohol feine verfilzte Nadeln vom Schmelzpunkt 215°.

Allylphthalpseudocumidamid²³³) $C_6H_4 \begin{smallmatrix} < \text{CONH} \cdot C_6O_2 \cdot (CH_3)_3 \\ < \text{CONH} \cdot C_3H_5 \end{smallmatrix}$, entsteht wie die vorigen durch Allylamin. Es ist leichter in Alkohol löslich als diese und wird in seidenglänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt 179° erhalten.

Diphtalyldi-p-benzidin²³⁶) $\begin{matrix} C_6H_4N < \begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \text{CO} \end{smallmatrix} > C_6H_4 \\ | \\ C_6H_4N < \begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \text{CO} \end{smallmatrix} > C_6H_4 \end{matrix}$, entsteht bei Ein-

wirkung von 2 Mol. Phthalsäureanhydrid auf Hydrazobenzol durch Erhitzen im Oelbade auf 120° bis 130°. Prächtig seidenglänzende Nadeln. Schmelzpunkt oberhalb 300°; in gewöhnlichen Mitteln unlöslich, wird am besten aus siedendem Benzol umkrystallisirt. Durch concentrirte Schwefelsäure wird es in Di-p-benzidin und Phthalsäure zersetzt. Aus diesen beiden Körpern lässt sich die Substanz ebenfalls synthetisch erhalten, indem man sie bei 200° zwei Stunden zusammenschmelzt.

Diphtalyldinitrodi-p-benzidin $C_{22}H_{14}(NO_2)_2N_2O_4$, entsteht aus dem vorigen Körper durch rothe rauchende Salpetersäure; beim Verdünnen mit Wasser fällt ein schmutzig gelber Niederschlag, welcher aus Nitrobenzol durch Alkohol in kleinen Kryställchen gefällt wird.

Phthalylhydroxylamin $C_6H_4(CO)_2NOH$ ⁶⁵). Zu concentrirter Hydroxylaminhydrochloridlösung wird abwechselnd Soda und Phthalylchlorid in kleinen Mengen derart zugesetzt, dass die Lösung stets alkalisch ist. Den Niederschlag reinigt man durch Fällen mit Salzsäure aus der Lösung in kalter concentrirter Sodalösung. Der Körper schmilzt unter Zersetzung bei 230°, bildet Nadeln oder Blättchen (aus Alkohol), ist etwas löslich in Wasser, leicht in Alkohol, unlöslich in Aether, Benzol und Schwefelkohlenstoff. In Alkalien oder ihren Carbonaten löst er sich mit rother Farbe auf, verhält sich somit wie eine Säure. Beim Erhitzen zersetzt er sich unter Bildung von Phthalsäureanhydrid. Beim Kochen mit 1 Mol. Kalium-

hydroxyd in Alkohol entsteht o-Amidobenzoësäure und Kohlendioxyd. Erwärmt man mit Alkohol und 2 Mol. Kaliumhydroxyd, so wird Hydroxylphthalaminsäure gebildet; beim Kochen mit concentrirter Kalilauge entsteht Hydroxylamin und Phthalsäure.

Die Salze sind lebhaft gefärbt. Das Natriumsalz $C_6H_4(CO)_2NONa$ ist ein rothes amorphes Pulver; das Kaliumsalz, welches aus der alkoholischen Lösung des Phthalhydroxylamins durch alkoholisches Kali gefällt wird, ist roth gefärbt und in Alkohol nicht ganz unlöslich. Beim Umkrystallisiren aus Wasser zersetzt es sich. Das Bariumsalz von der Zusammensetzung $4 Ba(C_6H_4NO_3)_2 + BaCl_2$ ist hellroth gefärbt. Das Bleisalz $Pb_2(C_6H_4NO_3)_3 \cdot OH + 3H_2O$ bildet einen hellroth gefärbten Niederschlag und wird aus dem Kaliumsalz durch Fällung mit Bleinitrat erhalten. Das Silbersalz $C_6H_4(CO)_2NOAg$ bildet einen dunkelrothen, voluminösen Niederschlag.

Hydroxylphthalaminsäure $C_6H_4 \begin{smallmatrix} < COOH \\ < CONHOH \end{smallmatrix}$ ⁶⁶⁾ entsteht durch kurzes Erwärmen des Phthalhydroxylamins mit Alkohol und 2 Mol. Kaliumhydroxyd. Die freie Säure lässt sich aus der wässerigen Lösung nicht abscheiden. Die Lösung reagirt sauer und giebt mit Eisenchlorid eine violette Färbung. Beim Stehen der Lösung, oder beim Erwärmen auf 45° wird wieder Phthalhydroxylamin abgeschieden.

Das Kaliumsalz $C_6H_4(CONHOH)COOK$ bildet aus Wasser umkrystallisirt gelbliche Krystalle. Mit Bleiacetat entsteht ein weisser Niederschlag von $C_6H_4 \begin{smallmatrix} < COO \\ < CONHO \end{smallmatrix} > Pb$.

Aethylphthalhydroxylamin $C_6H_4(CO)_2NOC_2H_5$ wird aus dem Silbersalz des Phthalhydroxylamins mittels Aethyljodid in der Kälte und im Dunkeln dargestellt. Es bildet lange Krystalle vom Schmelzpunkt 103° bis 104°. Es ist löslich in Aether, unlöslich in Soda und destillirt bei 270° fast unzersetzt.

Phthalimidoxim ²⁴⁶⁾ $C_6H_4 \begin{smallmatrix} < C=NOH \\ < CO.NH \end{smallmatrix}$. Entsteht bei der Einwirkung von Hydroxylamin auf o-Cyanbenzoësäureäthylester (1 Mol. Ester, 1 Mol. Hydroxylaminhydrochlorid, $\frac{1}{2}$ Mol. Natriumcarbonat in verdünnter alkoholischer Lösung mehrere Tage bei 80° bis 100°). Es krystallisirt aus dünnem Alkohol in weissen Nadeln, welche bei 250° schmelzen. Mit Ferrichlorid und Salzsäure entsteht Phthalimid.

Diphtalyl $C_6H_4 \begin{smallmatrix} < CO.CO \\ < CO.CO \end{smallmatrix} > C_6H_4$ ⁷⁰⁾; wahrscheinlicher ist die unsymmetrische Formel: $C_6H_4 \begin{smallmatrix} < C \\ < CO \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} C \\ O \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} C \\ CO \end{smallmatrix} > C_6H_4$ ⁶⁹⁾. Das Diphtalyl bildet sich durch die

Einwirkung fein vertheilten Silbers auf das Phthalylchlorid ⁷⁰⁾; man erhitzt das Gemisch allmählig auf 150°, kocht das Product mit Wasser und mit Alkohol aus und destillirt im Kohlendioxydetrome aus einer schwer schmelzbaren Röhre. Es entsteht ferner durch die Reduction des Phthalsäureanhydrids ⁷¹⁾; löst man 200 g Anhydrid in 1 kg Eisessig und bringt in kleinen Portionen Zinkstaub hinzu, so entsteht keine Wasserstoffentwicklung. Es scheiden sich bald kleine Nadeln aus, welche sich beträchtlich vermehren, bis man 300 g Zinkstaub hinzugefügt hat. Nach dem Absaugen und Waschen mit Essigsäure und Wasser erhält man das Diphtalyl in reinem Zustande. Es lässt sich zweckmässig aus Essigsäure umkrystallisiren und wird dadurch vollkommen farblos erhalten.

Es lässt sich endlich durch die Einwirkung des Phthalids ⁷²⁾ auf Phthalsäureanhydrid durch Erhitzen des Gemisches während 6 bis 7 Stunden bis zum Sieden unter Austritt von Wasser erhalten; diese Reaction spricht ganz besonders für die unsymmetrische, dilactonartige Constitution des Diphtalyls: $C_6H_4 \begin{smallmatrix} < CO \\ < CO \end{smallmatrix} > O +$

$O \begin{smallmatrix} < CH_2 \\ < CO \end{smallmatrix} > C_6H_4 = C_6H_4 \begin{smallmatrix} < C \\ < CO \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} C \\ O \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} C \\ CO \end{smallmatrix} > C_6H_4 + H_2O$, da das Phthalid mit Sicher-

heit als unsymmetrisch zusammengesetzt erkannt ist. Man kann statt des Anhydrids auch das Thiophthalsäureanhydrid anwenden, welches unter Austritt von Schwefelwasserstoff sich mit Phthalid schon bei 100° umzusetzen beginnt; bei 218° ist die Reaction am stärksten.

Das Diphtalyl bildet gelblich gefärbte oder nach mehrmaligem Krystallisiren aus Eisessig farblose zarte Nadelchen. Im Kohlensäurestrom sublimirt es bei der Temperatur von 320° bis 330°; es ist in Wasser, Alkohol und Aether fast unlöslich, in Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Toluol wenig löslich, leichter in Schwefelsäure, heissem Phenol und Eisessig. Beim Erwärmen mit Kalilauge wird die sogenannte Diphtalylaldehydsäure $C_{16}H_{10}O_5$ gebildet; durch Salpetersäure entsteht Diphtalylsäure $C_{16}H_{10}O_6$. Durch Reduction⁷³⁾ entsteht aus dem Diphtalyl

mitteltst Jodwasserstoff und Phosphor Dibenzyldicarbonsäure⁷¹⁾ $\begin{matrix} CH_2.C_6H_4.COOH \\ CH_2.C_6H_4.COOH \end{matrix}$

Als Zwischenglieder sind jedoch noch bei der Einwirkung von nascentem Wasserstoff aus dem Diphtalyl erhalten worden: das Hydrodiphtalyl⁷¹⁾, die Hydrodiphtallactonsäure, und daraus durch überschüssiges Kali die Hydrooxydiphtalylsäure, welche dann durch Reduction mit Jodwasserstoff die Dibenzyldicarbonsäure liefert (s. unten).

Dichlordiphtalyl $(C_6H_3ClC_2O_2)_2$ wird durch Erhitzen von Diphtalyl mit Phosphorpena- und Oxychlorid auf 160°⁷⁰⁾ erhalten. Es bildet aus Benzol krystallisirt Tafeln vom Schmelzpunkt 248°, destillirt unzersetzt, ist in kochendem Benzol löslich, in Alkohol unlöslich.

Bromdiphtalyl $C_{16}H_8BrO_4$ ⁷⁰⁾ wird durch Erhitzen von Diphtalyl mit 1 Mol. Brom und Wasser im Rohr bei 100° gebildet; aus Benzol krystallisirt es, durch alkoholisches Kali wird es zerlegt.

Dioxydiphtalyl $C_{16}H_8(OH)_2O_4$ ⁷⁰⁾ wird erhalten durch Auflösen von Dichlordiphtalyl in alkoholischem Kali. Es bildet Blättchen vom Schmelzpunkt 250°, ist löslich in Benzol und in verdünnter Natronlauge.

Dihydrodiphtalyl⁷¹⁾ $C_6H_4 \begin{matrix} \text{CH} \\ \text{CO} \end{matrix} > O < \begin{matrix} \text{CH} \\ \text{CO} \end{matrix} C_6H_4$ entsteht bei der Reduction von Phtalsäureanhydrid mit Zink und Essigsäure, aus dem gleichzeitig gebildeten Diphtalyl. Es bildet zarte farblose Nadeln vom Schmelzpunkt 228° bis 229°, welche in Eisessig und Alkohol löslich, in Sodalösung unlöslich sind.

Hydrodiphtallactonsäure⁷¹⁾ $C_6H_4 \begin{matrix} \text{CH} \\ \text{CO} \end{matrix} > O \text{---} CH_2.C_6H_4.COOH$ entsteht gleichzeitig mit dem vorigen Körper, ist aber in Sodalösung löslich und wird dadurch von demselben getrennt. Aus der Lösung wird die Säure durch Salzsäure gefällt. Sie ist sehr leicht in heissem, wenig in kaltem Alkohol löslich und bildet kurze dicke Prismen mit starkem Glasglanze. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 198,5°. Mit Kali giebt sie ein sehr leicht lösliches Salz, woraus mit Silbernitrat das sehr beständige, schön weisse Silbersalz $Ag.C_{16}H_{11}O_4$ gefällt wird. Die Säure ist einbasisch. Kocht man jedoch mit der doppelten Menge des zur Neutralisation erforderlichen Normalkalis, so entsteht das Salz der zweibasischen Säure:

Hydrooxydiphtalylsäure $\begin{matrix} CH_2.C_6H_4.COOH \\ CH(OH).C_6H_4.COOH \end{matrix}$ Die Säure erhält man aus ihrem Salze durch Hinzufügen von Salzsäure in farblosen Prismen, vom Schmelzpunkt 198,5°. Durch Kochen mit Jodwasserstoff und Phosphor entsteht Dibenzyldiorthocarbonsäure $HOOC.C_6H_4.CH_2.C_6H_4.COOH$.

Diphtalylaldehydsäure $C_6H_4 \begin{matrix} \text{C} \\ \text{CO} \end{matrix} > O \begin{matrix} \text{COH} \\ \text{COOH} \end{matrix} C_6H_4$ entsteht aus Diphtalyl beim Erwärmen mit Natronlauge durch Wasseraufnahme⁷⁰⁾. Sie bildet ein undeutlich krystallinisches Pulver, schmilzt oberhalb 300° unter Zersetzung, ist unlöslich in Wasser, sehr wenig löslich in Alkohol, Aether, Benzol; reducirt Silberlösung und ist ebenso wie die Salze sehr unbeständig. Die Salzlösungen scheiden nach einigem Stehen Diphtalyl aus; beim Erhitzen entsteht Diphtalyl und Phtalsäureanhydrid.

Diphtalylsäure $COOH.C_6H_4.CO.CO.C_6H_4.COOH$. Entsteht aus der Diphtalylaldehydsäure durch Oxydation⁷⁰⁾. Sie bildet mikroskopische Nadeln oder Blättchen vom Schmelzpunkt 265°, ist fast unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether, wenig löslich in Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff. Beim Erhitzen wird Diphtalyl und Phtalsäureanhydrid, beim Kochen mit Kalilauge Phtalsäure gebildet.

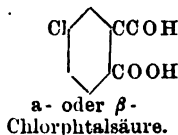
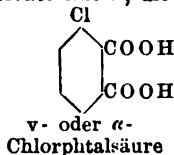
Bariumsalz $Ba.C_{16}H_8O_6 + 2 H_2O$ bildet kleine Blättchen.

Silbersalz $Ag_2.C_{16}H_8O_6$, krystallisirt aus Wasser in kleinen Nadeln.

Substitutionsproducte der Phtalsäure.

Die Phtalsäure bildet zwei isomere Monosubstitutionsproducte, indem die drei Substituenten entweder benachbart oder unsymmetrisch stehen; danach bezeichnet man dieselben mit den Buchstaben v- bez. a-, welche vor die Namen

gesetzt werden. Da sich die Phtalsäure und ihre Substitutionsproducte leicht von Naphtalin ableiten und erhalten lassen, so hat man auch die Bezeichnungsweise der Naphtalinderivate auf die Phtalsäurederivate übertragen und bezeichnet alsdann die ν -Derivate mit α , die α -Derivate mit β , z. B.



1. Chlorphtalsäuren.

α -Chlorphtalsäure $C_6H_3Cl(COOH)_2$ (1 : 2 : 4) ¹⁰⁸ ¹⁰⁴ ¹⁰⁵ ²⁴¹ ²⁷). Diese Säure ist durch Oxydation von Chlororthotoluylsäure (1 : 2 : 4) mit Permanganat in alkalischer Lösung oder aus β -Sulfoptalsäure mit Pentachlorid ²⁴²) oder von ϵ -Dichlornaphtalin, vom Schmelzpunkt 135° , erhalten worden durch Erhitzen mit Salpetersäure vom spec. Gew. 1,2 bei der Temperatur von 150° ⁷⁴). Besser wird eine solche von 1,13 spec. Gew. angewandt und im geschlossenen Rohr 3 Stunden auf 190° bis 200° erhitzt ¹⁰³). Nach dem Eindampfen des klaren Röhreninhaltes wird der Rückstand mehrmals mit Aether ausgezogen. Die α -Chlorphtalsäure kann auch aus dem durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid (1 Mol.) auf α -Sulfoptalsäuretrichlorid (1 Mol.) bei 200° bis 220° erhaltenen α -Chlorphtalylchlorid dargestellt werden ²⁵⁷), und zwar durch die Einwirkung von Wasser. Man erhält so die Säure in warzenförmig gruppirten, kleinen, farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 148° . Sie ist in Wasser leicht löslich und geht beim Sublimiren in das Anhydrid über. Beim Erhitzen mit Kalk ¹⁰⁸) erhält man unter Anderem m -Chlorbenzoesäure vom Schmelzpunkt 150° bis 151° .

Bariumchlorphtalat, neutrales, $C_8H_3ClO_4 \cdot Ba$ bildet einen krystallinischen Niederschlag ²⁴¹). Es ist in Wasser ziemlich schwer löslich und scheidet sich beim Eindampfen als Haut ab. Saures $(C_8H_4ClO_4)_2 Ba + H_2O$ krystallisirt in Nadeln. — Kaliumchlorphtalat bildet grosse, schöne, nadelförmige Krystalle, welche in beträchtlicher Länge erhalten werden können. — Natriumchlorphtalat, ist in Wasser leicht löslich. — Silberchlorphtalat, durch Füllen mit Silbernitrat als weisser Niederschlag erhalten.

α -Chlorphtalsäureanhydrid $C_6H_3ClC_2O_3$ ⁷⁴) ¹⁰³) besitzt einen Schmelzpunkt von 95° ¹⁰⁴) oder 96° ¹⁰⁵), einen Siedepunkt von $294,5^\circ$ unter 720 mm Druck, und krystallisirt in asymmetrischen Nadeln.

α -Chlorphtalsäuremethylester ²⁶⁷) $C_6H_3Cl(COOCH_3)_2$, bildet Nadeln, welche bei 37° schmelzen.

α -Chlorphtalsäureäthylester $C_6H_3Cl(COOC_2H_5)_2$, siedet bei 300° bis 305° und erstarrt bei -20° .

α -Chlorphtalimid ²⁶⁷) $C_6H_3Cl(CO)_2NH$, entsteht aus geschmolzenem Anhydrid und Ammoniak, schmilzt bei 210° bis 211° , wird schwer von kochendem Wasser, kaltem Alkohol und Aether, leicht von Benzol, Chloroform, Aceton gelöst.

ν -Chlorphtalsäure ²⁴¹) $C_6H_3Cl(COOH)_2$, $(COOH : COOH : Cl = 1 : 2 : 3)$. Wird aus der ν -Chlororthotoluylsäure durch Oxydation mit Permanganat in alkalischer Lösung oder ²⁵⁸) durch partielle Oxydation einer Lösung des bei 107° schmelzenden Dichlornaphtalins in Essigsäure erhalten. Die Säure bildet aus Wasser lange, farblose, seidglänzende Nadeln vom Schmelzpunkt 184° ²⁶⁸) oder kurze, sternförmig vereinigte Nadeln vom Schmelzp. 179° bis 181° ²⁴¹). 100 Thle. Wasser lösen bei 14° 2,16 Thle. der Säure. Sie löst sich in Alkohol und Aether, mit Phenol und Schwefelsäure erhitzt, bildet sie ein Phtalëin, welches in Kali violett löslich ist.

Bariumsalz, neutrales, ist in der Hitze leicht, in der Kälte schwer löslich, bildet lange seidglänzende Nadeln, oder mit 1 Mol. Wasser ein schweres krystallinisches Pulver. — Silbersalz ist ein mikrokrySTALLINISCHER, wenig löslicher Niederschlag.

ν -Chlorphtalsäureanhydrid ²⁵⁸) ²⁴¹) entsteht durch Destilliren der Säure und schmilzt bei 122° bis 123° .

Dichlorphtalsäure $C_6H_2Cl_2(COOH)_2$, aus Dichlornaphtalintetrachlorid ⁷⁵) durch Kochen mit gewöhnlicher Salpetersäure erhalten, bildet gelbliche, derbe Prismen vom Schmelzpunkt 183° bis 185° , bei längerem Erhitzen ein Anhydrid, und ist leicht löslich in Alkohol, Aether und heissem Wasser. Sie entsteht auch aus Dichlororthoxylol mit Salpetersäure (1,15) bei 200° ²¹³).

Calciumdichlorphtalat $C_6H_2Cl_2(CO_2)_2Ca + 4H_2O$ bildet gelbliche Prismen, welche in Wasser schwer löslich sind.

Bariumdichlorphtalat $C_6H_2Cl_2(CO_2)_2Ba + H_2O$ bildet schwer lösliche Prismen.

Dichlorphtalsäureanhydrid $C_6H_2Cl_2C_2O_3$, entsteht aus der Säure bei längerem Erhitzen, krystallisiert in der Benzoësäure ähnlichen Nadeln vom Schmelzpunkt 187^0 .

Eine mit dieser Säure wahrscheinlich identische Dichlorphtalsäure erhielt Atterberg^{76) 77)} durch Kochen von β -Dichlornaphtalin (vom Schmelzpunkt 67^0 bis 68^0) mit Salpetersäure von 1,3 spec. Gew., deren Anhydrid ebenfalls in Nadeln krystallisiert und einen Schmelzpunkt von 185^0 bis 186^0 zeigte. Endlich erhielt Auerbach²⁷⁾ bei der fortgesetzten Einwirkung von Chlor auf alkalische Phtalsäurelösung eine Dichlorphtalsäure, aus welcher er die Silbersalze $C_6H_2Cl_2O_4Ag$ und $C_8H_2Cl_2O_4Ag_2$ erhielt.

Trichlorphtalsäure $C_6H_3Cl_3O_4$. Durch Kochen von β -Pentachlornaphtalin vom Schmelzpunkt 77^0 mit Salpetersäure erhielten Atterberg und Widmann⁷⁷⁾ eine Trichlorphtalsäure. Sie bildet eine gelblichweisse krystallinische Masse und geht beim Erhitzen in ein Anhydrid über, welches in langen Nadeln sublimiert und bei 157^0 schmilzt. Dieselbe Säure entsteht auch aus Trichlororthoxyzylol mit Salpetersäure (1,15 bei 200^0 ²⁴³⁾.

Bariumsalz, bildet kleine Nadeln.

Auch Laurent erhielt durch Oxydation von Hexachlornaphtalin durch Salpetersäure eine Trichlorphtalsäure, welche bei der Destillation ebenfalls ein Anhydrid liefert und mit ersterer vielleicht identisch ist.

Tetrachlorphtalsäure $C_6Cl_4(COOH)_2$. Diese Säure entsteht beim Erhitzen von Pentachlornaphtalin mit Salpetersäure vom spec. Gew. 1,15 bis 1,20 im geschlossenen Rohr bei der Temperatur von 180^0 bis 200^0 ⁷⁸⁾. Die Säure scheidet sich aus der wässrigen Lösung bei raschem Erkalten in Blättchen, bei langamer Abkühlung in harten dicken Tafeln aus. Bei der Temperatur von 250^0 schmilzt sie unter gleichzeitiger Anhydridbildung. Sie ist wenig in kaltem Wasser, leicht in heissem und in Alkohol und Aether löslich.

Bleitetetrachlorphtalat bildet einen pulverigen Niederschlag, welcher unlöslich in Wasser, schwer löslich in Eisessig ist.

Silbertetrachlorphtalat $C_6Cl_4(COOAg)_2$ bildet einen Niederschlag aus mikroskopischen Nadeln und ist leicht löslich in Wasser.

Tetrachlorphtalsäureanhydrid $C_6Cl_4C_2O_3$ wird durch Sublimation in langen, prismatischen Nadeln vom Schmelzpunkt 245^0 erhalten. Es ist in kaltem Wasser unlöslich und wird durch kochendes Wasser, besser durch Alkalien, in die Säure übergeführt. In Aether ist es schwer löslich.

2. Bromphtalsäuren.

v-Bromphtalsäure $C_6H_3Br(COOH)_2$ (1 : 2 : 3). Diese Säure wird beim Erhitzen von Brom mit Phtalsäure und Wasser auf 180^0 bis 200^0 erhalten⁷⁵⁾, neben kleinen Mengen von a-Bromphtalsäure. Sie bildet ein Pulver, welches bei 138^0 bis 140^0 schmilzt⁷⁹⁾ und beim Destillieren ein Anhydrid bildet, ist leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether und geht mit Aluminiumchlorid in Brombenzoylbenzoësäure über, welche mit Schwefelsäure erhitzt o-Bromanthrachinon (vom Schmelzpunkt 188^0) liefert.

Kaliumbromphtalat $C_6H_3Br(COOK)_2 + 2H_2O$ ⁷⁶⁾ krystallisiert aus Alkohol in langen Nadeln. — Bariumbromphtalat $C_6H_3Br(CO_2)_2Ba + 2H_2O$ ⁷⁵⁾ bildet ein in Wasser schwer lösliches krystallinisches Pulver. — Bleibromphtalat, ein krystallinischer, in Wasser fast unlöslicher Niederschlag. — Kupferbromphtalat $C_6H_3Br(CO_2)_2Cu$, ein hellblauer, schwer löslicher Niederschlag. — Silberbromphtalat $C_6H_3Br(COOAg)_2$, ein käsiger, schwer löslicher Niederschlag.

v-Bromphtalsäureäthylester $C_6H_3Br(COOC_2H_5)_2$ ⁸⁰⁾ bildet eine bei 295^0 unter schwacher Zersetzung siedende Flüssigkeit.

v-Bromphtalsäureanhydrid $C_6H_3BrC_2O_3$ ⁷⁹⁾ entsteht beim Destillieren der Säure, schmilzt bei 60^0 bis 65^0 und ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln leicht löslich.

a-Bromphtalsäure $C_6H_3Br(COOH)_2$ (1 : 3 : 4)⁷⁹⁾. Diese Säure entsteht neben der v-Säure beim Bromieren von Phtalsäure und durch Oxydation des bei 130^0 bis 131^0 schmelzenden Dibromnaphtalins durch Chromsäure: sie schmilzt bei 176^0 bis 178^0 ²⁴⁸⁾. Auch aus einem bei $122,5^0$ schmelzenden Monobromnitronaphtalin wurde diese Bromphtalsäure⁸¹⁾ erhalten, welche bei 174^0

bis 176° schmelzende Prismen liefert, ein schwer lösliches wasserfreies Bariumsalz, sehr wenig lösliche Blei- und Silbersalze giebt, sowie ein in Nadeln krystallisirendes Anhydrid vom Schmelzpunkt 131° bis 132° . Die zuletzt erwähnte Säure konnte auch aus dem dem Monobromnitronaphtalin entsprechenden Amidoderivat erhalten werden.

Es ist ferner eine Bromphthalsäure⁸¹⁾ aus α -Dibromnaphtalin (vom Schmelzpunkt 81°) durch Oxydation mit Salpetersäure erhalten worden, welche bei 135° schmilzt und beim Erhitzen in ein Anhydrid übergeht, welches in weissen Nadeln vom Schmelzpunkt 207° bis 208° krystallisiert. Eine andere Bromphthalsäure erhielt Smith⁸²⁾ aus Tetrabrom- β -Naphtol durch Oxydation mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung. Ihr Anhydrid sublimiert in Nadeln und schmilzt bei 125° .

3. Nitrophthalsäuren.

v-Nitrophthalsäure $C_6H_5(NO_2)(COOH)_2$ (1 : 2 : 3). (α -Nitrophthalsäure). Diese Säure ist von Laurent¹⁾ durch längeres Kochen von Naphtalin mit Salpetersäure erhalten worden⁸⁴⁾. Sie entsteht auch aus Phthalsäure durch die Einwirkung von Salpeterschwefelsäure⁸⁵⁾, aus α -Nitronaphtalin durch Kaliumpermanganatlösung⁸¹⁾ und aus α -Dinitronaphtalin⁸⁶⁾⁸⁷⁾ oder α -Bromdinitronaphtalin⁹¹⁾ durch Salpetersäure.

Man stellt sie am besten aus dem Nitronaphtalin dar, indem man dasselbe in 7 Thln. 90 proc. Essigsäure löst und allmählig 5 Thle. Chromsäure einträgt. Man versetzt das Product mit Wasser, schüttelt die wässrige Lösung um entstandenes Nitrophthalaldehyd auszuziehen, mit Chloroform, fällt die Säure mit Bariumcarbonat und zerlegt das Bariumsalz durch Natriumcarbonat. Aus der Sodalösung wird durch Ansäuern und Ausschütteln mit Aether die Nitrophthalsäure befreit.

Beim Nitriren von Phthalsäure entstehen beide Nitrophthalsäuren⁸⁸⁾, man trennt sie durch Ausziehen des Reactionproductes mit Aether, worin die a-Säure unlöslich ist. Die v-Nitrophthalsäure krystallisiert aus Aether in blasse gelben monosymmetrischen Prismen, besonders schön erhält man sie in weissen Krystallen vom Schmelzpunkt 212° ⁸⁶⁾⁹⁰⁾ aus kochendem Eisessig oder aus verdünnter Schwefelsäure⁸⁶⁾; nach Claus und May⁸⁹⁾ schmilzt die ganz reine Säure bei 219° bis 220° , nach Miller⁸⁸⁾ schmilzt sie in zugeschmolzenen Röhren (wodurch Anhydridbildung vermieden werden soll) bei 218° . Sie ist wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in heissem, sowie in Aether und Alkohol. 100 Thle. Eisessig lösen bei 26° 7,5 Thle. In Chloroform ist sie fast unlöslich. Beim Erhitzen zerfällt sie in Wasser und Anhydrid.

Ihre Salze sind von Faust⁸⁵⁾ und Aguiar⁸⁶⁾ untersucht.

Ammoniumsalze, Monoammonnitrophthalat $C_6H_5(NO_2)(COOH)COONH_4 + 2H_2O$ bildet in Wasser lösliche Nadeln.

Diammonnitrophthalat $C_6H_5(NO_2)(COONH_4)_2$ bildet rhombische Prismen, welche in Wasser leicht löslich sind.

Bariumnitrophthalat $C_6H_5(NO_2)(COO)_2Ba$. Man trägt in eine kochende Lösung der Säure suspendirtes Bariumcarbonat ein, unter Aufbrausen erhält man nach kurzer Zeit einen aus mikroskopischen Blättchen bestehenden Niederschlag, fast weiss mit einem Stich ins Gelbe. Aus heissem Wasser kann man das Salz umkrystallisiren (das a-Salz wird dabei sauer). Das Salz bildet übersättigte Lösungen und ist in Mineralsäuren und Essigsäure leicht löslich.

Blei-v-nitrophthalat $C_6H_5(NO_2)(COO)_2Pb + \frac{1}{2}H_2O$ bildet einen schwer löslichen Niederschlag.

Kaliumsalze. Monokalium-v-nitrophthalat $C_6H_5(NO_2)(COOH)COOK + H_2O$ ist nicht leicht löslich in Wasser.

Dikalium-v-nitrophthalat $C_6H_5(NO_2)(COOK)_2 + H_2O$ lässt sich auch wasserfrei erhalten, wenn man aus 90 proc. Alkohol krystallisiert.

Silber-v-nitrophthalat $C_6H_5(NO_2)(COOAg)_2$ bildet ein unlösliches Pulver, welches beim Erhitzen verpufft.

Zink-v-nitrophthalat $C_6H_5(NO_2)(COO)_2Zn$ ⁸⁸⁾ ist weniger in heissem, als in kaltem Wasser löslich und scheidet sich daher beim Erwärmen der kalt gesättigten Lösung von Zinkoxyd oder Carbonat in Nitrophthalsäurelösung als krystallinischer Niederschlag aus. Beim Erkalten löst er sich wieder unter Zurücklassung einer kleinen Menge basischen Salzes auf. Enthält die kalt gesättigte Lösung etwas freie Säure, so krystallisiert das Salz beim Erwärmen in charakteristischen, spießförmigen, zu Rosetten vereinigten Nadeln, wasserfrei aus.

v-Nitrophthalsäure-Aethylester, neutraler, $C_6H_5(NO_2)(COOC_2H_5)_2$ wird aus dem Silbersalz mittels Jodäthyl gewonnen⁸⁸⁾; durch die Einwirkung von Salzsäure auf die alkoholische Säurelösung entstehen nur 10 bis 15 Proc. Aus Alko-

hol krystallisiert es in langen, farblosen, rhombischen Prismen und schmilzt bei 45°. Es ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether.

Saurer Ester, Monoäthyl-v-nitrophthalsäure $C_6H_5(NO_2)(COOH)COOC_2H_5$ wird durch die Einwirkung von Salzsäure und Alkohol auf v-Nitrophthalsäure gewonnen⁸⁵). Diese Säure bildet, aus heissem Wasser krystallisiert schneeweisse, lange Nadeln vom Schmelzpunkt 110,5°.

Bariumäthyl-v-nitrophthalat $[C_6H_5(NO_2)(COOC_2H_5)COO]_2Ba$ bildet leicht lösliche Säulen.

Silberäthyl-v-nitrophthalat $C_6H_5(NO_2)(COOC_2H_5)COOAg$ wird aus heissem Wasser in farblosen Nadeln erhalten und verpufft beim Erhitzen.

v-Nitrophthalsäurealdehyd⁸⁷) $C_6H_5(NO_2)(COH)_2$ (?) (vielleicht ein Nitrophthalid), entsteht neben v-Nitrophthalsäure beim Oxydiren von α-Nitronaphthalin mit Chromsäure und Essigsäure, bildet, aus Methylalkohol krystallisiert, Blättchen vom Schmelzpunkt 135° und geht bei fortgesetzter Oxydation langsam in Nitrophthalsäure über.

a-Nitrophthalsäure $C_6H_5(NO_2)(COOH)COOH$ (1:3:4), auch β-Nitrophthalsäure genannt, bildet sich beim Nitriren von Phthalsäure unter gleichzeitiger Bildung von v-Nitrophthalsäure⁸⁸). Man digeriert ein Gemisch von 50 g Phthalsäure, 75 g Schwefelsäure und 75 g rauchender Salpetersäure während 2 Stunden im Wasserbade, lässt dann erkalten und setzt 120 g Wasser hinzu. Nach 12 Stunden wird der Niederschlag abfiltriert und mit Aether ausgezogen; die entstandene v-Säure geht mit entstandener Pikrinsäure in Lösung. Ungelöst bleibt die a-Säure, diese wird 2 Stunden bei 100° getrocknet, in der 1½fachen Menge Alkohol gelöst und im Wasserbade während 3 Stunden mit trockener Salzsäure behandelt. Auf Zusatz von Wasser fällt der Aethylester der a-Nitrophthalsäure, man wäscht ihn mit Sodaaflösung, worin der v-Ester löslich ist, krystallisiert aus Aether oder Alkohol um, löst in der doppelten Menge absoluten Alkohols und verseift mit starker Kalilauge. Das Kaliumsalz wird durch Salzsäure zersetzt und die a-Nitrophthalsäure mit Aether angeschiedelt. Auch aus dem Dinitro-β-naphthol wird diese Säure erhalten, sowohl durch Oxydation mit Kaliumpermanganat, wie auch mit Salpetersäure⁹⁰).

Zweckmässig²³⁸) kann die a-Nitrophthalsäure auch aus dem Nitrophthalid $C_6H_5(NO_2) \begin{smallmatrix} CO \\ >CH_2 \end{smallmatrix} O$ (1:2:4) durch Oxydation mittelst Chromsäure in Eisessig erhalten werden. Man stellt das fast unlösliche Bariumsalz her, verwandelt dies in das Natriumsalz, zersetzt mit Schwefelsäure und schüttelt mit Aether aus. Oder man erwärmt das Nitrophthalid mit verdünnter Salpetersäure im Rohr auf 140°, stumpft mit Alkali ab und schüttelt mit Aether aus.

Die Säure bildet kleine Nadeln, wird bei 100° wasserfrei und schmilzt bei 161°. Sie ist sehr leicht in Wasser löslich, sowie in Alkohol und Aether; unlöslich in Chloroform und Benzol. Die Reduction mit Zinn und Salzsäure liefert Kohlensäure und m-Amidobenzoessäure; der Aethylester giebt jedoch bei der Reduction Amidophthalsäureester. Beim Erhitzen auf 170° entsteht das Anhydrid.

Barium-a-nitrophthalat $C_6H_5(NO_2)(COO)_2Ba + 2H_2O$ wird aus kalten Lösungen des Ammonsalzes mit Bariumchlorid erhalten, bildet prismatische Krystalle und fällt aus heisser Lösung wasserfrei in mikroskopischen rhombischen Octaëdern. Es ist in kaltem Wasser fast unlöslich, beim Verdampfen der heissen wässrigen Lösung bleibt ein Salz zurück von der Formel: $11(C_6H_5NO_6)_2Ba + (C_6H_4NO_6)_2Ba$.

Kalium-a-nitrophthalat $C_6H_5(NO_2)(COOK)_2$ bildet mikroskopische Nadeln oder Tafeln, ist fast unlöslich in Alkohol, und durch Alkohol fällbar.

Zink-a-nitrophthalat ist nicht rein erhalten worden; aus neutralen Lösungen erhält man ein basisches Salz, beim Hinzufügen einer kleinen Menge der Säure krystallisiert das Salz $11(C_6H_5NO_6)_2Zn + (C_6H_4NO_6)_2Zn + H_2O$ in grossen, gelben Prismen aus, welche in Wasser schwer löslich sind.

a-Nitrophthalsäure-Aethylester $C_6H_5(NO_2)(COOC_2H_5)_2$ wird durch die Einwirkung des Salzsäuregases auf eine alkoholische Lösung der Säure gewonnen und dient zur Trennung der a- und v-Nitrophthalsäure, da letztere vorzugsweise den sauren Aether bildet, welcher dann mit Sodaaflösung entfernt werden kann⁸⁹). Der Ester schmilzt bei 34°, bleibt nach dem Schmelzen noch lange flüssig; ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether.

Monoäthyl-a-nitrophthalsäure $C_6H_5(NO_2)(COOH)COOC_2H_5$, entsteht neben dem neutralen Ester in kleinen Mengen aus a-Nitrophthalsäure mit Alkohol und Salzsäure⁸⁹). Sie bildet lange dünne Nadeln (aus Wasser), verwirrt an der Luft, schmilzt bei 127° bis 128° und ist löslich in Sodaaflösung. Eine hiermit isomere Estersäure soll sich beim Verdunsten einer alkoholischen Lösung von Nitrophthalsäureanhydrid bilden (Miller).

Silberäthyl- α -nitrophtalat $C_6H_3(NO_2)(COOC_2H_5)COOAg$ bildet feine, in Wasser lösliche, lange Nadeln⁸⁸⁾.

α -Nitrophtalsäureanhydrid $C_6H_3(NO_2)C_2O_3$ ⁸⁸⁾ entsteht, wenn man die Säure auf 170° erhitzt bis die Blasenbildung aufhört, alsdann sublimirt man es im Luftstrom bei 210°. Die Krystalle schmelzen bei 114°, sind schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in Aether. Beim Verdampfen mit Wasser entsteht wieder die Säure.

Dinitrophtalsäuren $C_6H_4N_2O_8$.

Dinitrophtalsäure $C_6H_2(NO_2)_2(COOH)_2$ (1 : 3 : 4 : 5)⁹¹⁾. Diese Säure wird erhalten durch Erhitzen von β -Dinitronaphtalin mit verdünnter Salpetersäure vom spec. Gew. 1,15, im zugeschmolzenen Rohre bei einer Temperatur von 130°⁸⁷⁾. Nach dem Verdunsten des Inhaltes wird der Rückstand mit Wasser aufgenommen, mit einer zur Ausfällung ungenügenden Menge Bariumacetat gekocht (wodurch vorhandene Mononitrophtalsäure nicht mit gefällt wird) und der Niederschlag mit Kaliumcarbonat zerlegt. Auch aus dem α -Bromtetranitronaphtalin⁹¹⁾ bildet sie sich auf dieselbe Weise. Aus dem Bariumsalz kann man zweckmässig die Säure befreien, durch Ansäuern mit Salzsäure und Ausschütteln mit Aether.

Am besten gewinnt man die Säure aus dem α -Tetranitronaphtolnatrium durch mehrmaliges Eindampfen mit Salpetersäure vom spec. Gew. von 1,2. Man erhält bei dieser glatten Umsetzung ca. 50 Proc. des angewandten Tetranitronaphtolnatriums an reiner Säure.

Die Säure bildet entweder sternförmig gestellte Nadeln oder Spiesse, oder grosse, flache, farblose Prismen. An der Luft werden dieselben weiss und undurchsichtig. Sie schmilzt bei 226°⁸⁷⁾ oder 227°⁹¹⁾, ist leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether, unlöslich in Schwefelkohlenstoff, Ligroin und Benzol. Durch Reduction mit Zinn und Salzsäure entsteht α -Diamidobenzoësäure.

Bariumdinitrophtalat $C_6H_2(NO_2)_2(COO)_2Ba$ ist ein krystallinischer Niederschlag, in Wasser, sowie in verdünnter Essigsäure unlöslich.

Calciumdinitrophtalat $C_6H_2(NO_2)_2(CO_2)_2Ca$ wird aus der sehr concentrirten Lösung durch Alkohol in Flocken gefällt, die sich sodann in Wasser sehr schwer lösen.

Monoäthylidinitrophtalat $C_6H_2(NO_2)_2(COOH)COOC_2H_5$ entsteht beim Behandeln der Säure mit Alkohol und trockner Salzsäure; bildet aus Chloroform krystallisirt Nadeln vom Schmelzpunkt 186° bis 187°, ist leicht löslich in Alkohol.

Dinitrophtalsäure $C_6H_2(NO_2)_2(COOH)_2$ (1 : 4 : 5 : 6)⁹¹⁾. Diese Säure wird aus β -Bromtetranitronaphtalin erhalten durch fünf- bis sechsstündiges Erhitzen mit Salpetersäure vom spec. Gew. 1,2 im geschlossenen Rohre bei 165°. Man stellt das Bariumsalz dar, zersetzt dasselbe mit Salzsäure und schüttelt die Säure mit Aether aus. Versetzt man die ätherische Lösung mit Ligroin bis zur entstehenden Trübung, so krystallisirt die Säure in langen, feinen, farblosen, büschelförmig gruppirten Nadeln. Mit wenig Ligroin entstehen beim Abdunsten derbe Krystalle in Form von Spiesse oder Prismen. Die Säure schmilzt bei 200°. Bei der Reduction mittelst Zinn und Salzsäure geht die Säure unter Kohlensäureentwicklung in p -Diamidobenzoësäure ($COOH : NH_2 : NH_2 = 1 : 2 : 4$) über.

Auch aus Nitroanissäure⁹²⁾ ist eine Dinitrophtalsäure neben anderen Producten beim Kochen mit Salpeterschwefelsäure in rhombischen Tafeln erhalten worden, welche wenig in Wasser löslich ist. Ihr Ammonsalz bildet leicht lösliche dünne Nadeln; ihr Bariumsalz $C_6H_2(NO_2)_2(CO_2)_2Ba$ ist in siedendem Wasser fast unlöslich.

Chlornitrophtalsäure $C_6H_2Cl(NO_2)(COOH)_2$ ⁷⁶⁾. Diese Säure entsteht bei der Oxydation von γ -Dichlornaphtalin vom Schmelzpunkt 107°, durch Salpetersäure. Dieselbe Säure scheint beim Kochen des (noch nicht näher untersuchten) Tetrachlorids des γ -Dichlornaphtalins, wie auch aus dem flüssigen α -Monochlornaphtalin zu entstehen.

Das Kaliumsalz $C_6H_2Cl(NO_2)(COOK)_2$ krystallisirt in grossen Krystallen, ist in Wasser sehr leicht löslich und explodirt beim Erhitzen über 300°.

Chlornitrophtalsäureanhydrid $C_6H_2Cl(NO_2)C_2O_3$ entsteht beim Erhitzen der Säure, ist aber nicht unzersetzt sublimirbar.

Trichlornitrophtalsäure $C_6Cl_3(NO_2)(COOH)_2$ ⁷⁷⁾ ist aus α -Trichlornaphtalin durch Einwirkung der Salpetersäure erhalten worden.

4. Amidophtalsäuren.

v -Amidophtalsäure $C_6H_3(NH_2)(COOH)_2$ (1 : 2 : 3). Das Zinnchlorhydrat dieser Säure ist aus der v -Nitrophtalsäure durch die Einwirkung von Zinn und Salzsäure in der Kälte erhalten worden. Es bildet Nadeln von der Zusammen-

setzung $C_6H_7NO_4 \cdot HCl \cdot SnCl_2 + 2H_2O$. Die Säure kann daraus jedoch nicht abgeschieden werden; beim Zerlegen des Salzes durch Schwefelwasserstoff, und Verdunsten des Filtrats entsteht salzsaure m-Amidobenzoësäure.

v-Amidophtalsäureäthylester $C_6H_5(NH_2)(COOC_2H_5)_2$ ⁹³) entsteht durch Reduction des v-Nitrophtalsäureäthylesters in alkoholischer Lösung. Man löst 25 g des Nitroesters in 125 g absolutem Alkohol, setzt 250 g rauchende Salzsäure hinzu und trägt unter Abkühlung Zinkstaub ein, bis Wasserstoffentwicklung beginnt. Nach dem Zufügen von 150 g Wasser wird mit Soda neutralisirt und mit Aether ausgeschüttelt. Der Ester bildet ein gelbes, geruchloses, nicht destillirbares Oel, dessen stark verdünnte ätherische Lösung blau fluorescirt.

a-Amidophtalsäure $C_6H_5(NH_2)(COOH)(COOH)$ ⁹³) (1:3:4). Auch diese Säure lässt sich in Freiheit nicht erhalten. Beim Behandeln von a-Nitrophtalsäure mit Zinn und Salzsäure, löst sich letztere ohne Wasserstoffentwicklung auf, auch entweicht keine Kohlensäure. Es muss also Amidophtalsäure gebildet werden. Beim Concentriren der Lösung scheidet sich jedoch kein Zinndoppelsalz ab und beim Entzinnen mit Schwefelwasserstoff wird m-Amidobenzoësäure gebildet.

a-Amidophtalsäureäthylester $C_6H_5(NH_2)(COOC_2H_5)_2$ ⁹⁴). Man löst 20 g a-Nitrophtalsäureester in 100 g absolutem Alkohol, setzt 200 g concentrirte Salzsäure hinzu und langsam unter Abkühlung kleine Mengen Zinkstaub, bis keine öligen Tropfen mehr zu sehen sind und Wasserstoff zu entweichen beginnt. Die Lösung wird filtrirt, mit Wasser verdünnt, mit Soda neutralisirt und Natriumacetat zugefügt. Der Amidophtalsäureäther scheidet sich alsdann allmählig erstarrendes Oel ab. Aus 100 Thln. Nitrophtalsäureäther erhält man ca. 68 Thle. aus Alkohol umkrystallisirten Amidophtalsäureäther oder 80 Proc. der berechneten Menge. Der Ester bildet grosse, farblose, monosymmetrische Prismen ⁹⁵) vom Schmelzpunkt 95°, löst sich ohne Veränderung in Salzsäure und wird durch Neutralisiren oder durch Natriumacetat daraus gefällt. Er löst sich nicht in Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Die ätherische Lösung zeigt schwach blaue Fluorescenz. Mit salpetriger Säure entsteht a-Oxyphthalsäure, mit Essigsäureanhydrid ein Acetylderivat in mikroskopischen Blättchen vom Schmelzpunkt 122°.

5. Azophtalsäure.

v-Azophtalsäure $C_6H_3(COOH)_2 \cdot N : N \cdot C_6H_3(COOH)_2$ ⁹⁶) (1:2:3). Man löst reine v-Nitrophtalsäure in verdünnter Natronlauge auf, so dass noch schwach alkalische Reaction besteht, und setzt auf 100 g Säure, aus 60 g Natrium und 4 kg Quecksilber bereitetes Amalgam allmählig zu; zuerst in kleinen Portionen unter Abkühlung und lebhaftem Umschütteln. Schliesslich wird auf dem Wasserbade erwärmt bis sich Gasblasen entwickeln. Nach dem Concentriren der Flüssigkeit scheidet sich das Natriumazophtalat in schönen Krystallen aus. Die durch Säuren daraus abgeschiedene Azophtalsäure bildet einen lockeren, gelben Niederschlag, nach dem Trocknen ein feines, gelbes Pulver, welches von viel kochendem Wasser gelöst wird und sich beim Erkalten in feinen Krystallnadelchen ausscheidet. Die wässrigen Lösungen reagieren stark sauer. Beim Erhitzen bräunt sich die Säure bei 220°, fängt bei 230° an zu schmelzen, schmilzt aber erst bei 250° vollkommen, indem sie sich gleichzeitig zersetzt. In Alkohol und Aether ist sie nicht löslicher als in Wasser. Die trockene Destillation mit Kalk liefert Azophenylen neben anderen öligen Producten. Durch Zinn und Salzsäure oder auch durch Zinnchlorür wird die Substanz leicht reducirt. Der Niederschlag verwandelt sich hierbei in eine lockere voluminöse Masse, welche das Anhydrid der

Benzidintetracarbonsäure ist ⁹⁷):
$$\begin{array}{c} C_6H_2(NH_2)_2C_2O_3 \\ | \\ C_6H_2(NH_2)_2C_2O_3 \end{array}$$

Bariumazophtalat $C_{16}H_8N_2O_8 \cdot Ba$ bildet einen gelben, unlöslichen, wasserfreien, pulverigen Niederschlag.

Kaliumazophtalat $C_{16}H_8N_2O_8 \cdot K_2 + 6H_2O$ bildet feine lange Nadeln von gelbbraunem Metallglanz, welche an der Luft zerfliesslich sind und bei 110° wasserfrei werden.

Magnesiumazophtalat $C_{16}H_8N_2O_8 \cdot Mg + 18H_2O$ krystallisirt leicht in grossen, prachtvoll gelbrothen, durchsichtigen Aggregaten. Es ist ziemlich leicht löslich, aber an der Luft beständig.

Natriumazophtalat $C_{16}H_8N_2O_8 \cdot Na_2 + 10H_2O$ bildet monosymmetrische Prismen von der Farbe des Kaliumchromats, ist leicht löslich in Wasser und geht bei 110° in ein wasserfreies, sehr hygroskopisches Salz über.

Silberazophtalat $C_{16}H_8N_2O_8 \cdot Ag_2$, unlöslicher, gelber, pulveriger Niederschlag.

6. Sulfophtalsäuren, Phtalsulfonsäuren.

a-Sulfophtalsäure $C_6H_3(SO_3OH)(COOH)_2$ (1 : 3 : 4)⁹⁹, auch β -Sulfophtalsäure genannt, ist aus dem dinitronaphtolsulfosauren Kalium, dem sogenannten Naphtolgeß 8. durch Oxydation erhalten worden. Zur Darstellung versetzt man die wässrige Lösung der Dinitronaphtolsulfosäure, auf dem Wasserbade erwärmt, mit Salpetersäure vom spec. Gew. 1,3. Die Masse schäumt auf und die Sulfophtalsäure hinterbleibt als ein hellgelb gefärbter Syrup, der sich in Wasser und Alkohol sehr leicht, aber nicht in Aether löst. Dieselbe Säure ist auch durch die Einwirkung von überschüssigem Schwefeltrioxyd auf Phtalsäure¹⁰⁰ erhalten worden, durch Erhitzen des Gemisches im geschlossenen Rohr auf 100°. Im Vacuum geht der erhaltene Syrup in den krystallinischen Zustand über. Besser verfährt man nach Réé¹⁰², wenn man Phtalsäureanhydrid in Schwefelsäure (mit 25 Proc. Anhydridgehalt) löst, auf 190° bis 200° erhitzt und einen langsamen Strom von Schwefeltrioxyd einleitet, bis bei Zusatz von Wasser zu einer Probe keine Trübung mehr entsteht. Gegen Ende der Reaction wird auf 210° erhitzt.

Das Kaliumsalz der ν -Sulfophtalsäure¹⁰¹ ist ferner durch Oxydation des β -Naphthalinsulfamids erhalten worden. Man löst 10 g Amid in 1 l Wasser, welches 7 g Kaliumhydroxyd enthält, und 48 g Kaliumpermanganat ebenfalls in 1 l Wasser. Das Gemisch wird 30 Stunden auf 100° erwärmt. Nach dem Filtriren und Eindampfen fällt auf Säurezusatz das Dikaliumsalz in kleinen Prismen. Es ist nicht leicht die Säure krystallinisch zu erhalten, man erhält sie meist als Syrup. Am besten verfährt man, wenn man das saure Bariumsalz darstellt, die Lösung desselben mit Schwefelsäure ganz genau zersetzt und den beim Eindampfen erhaltenen Syrup alsdann längere Zeit bei 90° bis 95° trocknet. Die Säure erhält man alsdann im krystallinischen Zustande mit 1 Mol. Wasser, welches beim Erhitzen über 100° fortgeht. Bei der Temperatur von 165° tritt endlich noch 1 Mol. Wasser aus, indem eine Anhydridbildung stattfindet. Die Säure bildet leicht eine Fluorescinsulfosäure. Die Angabe von Löw, dass die Säure beim Kochen mit Wasser in Phtal- und Schwefelsäure zerfalle, ist nach Réé nicht richtig.

Ammonsulfophtalat $C_6H_3SO_7(NH_4)_2 + 1\frac{1}{2}H_2O$ (Nadeln). Giebt sein Krystallwasser bei 100° ab und geht bei 190° unter Austritt von noch 2 Mol. Wasser in phtalimidsulfosaures Ammonium über, $NH<\overset{O}{\underset{O}{C}}>C_6H_3\cdot SO_2ONH_4$, welches in Prismen krystallisirt und beim Erhitzen partiell in Phtalimid u. s. w. zerfällt.

Bariumsulfophtalat $C_6H_3(SO_3H)(COO)_2Ba + 2H_2O$ ⁹⁹. Das Salz krystallisirt schwierig und lässt sich deshalb schwer rein erhalten, bei der Temperatur von 250° bis 270° im Kohlensäurestrom getrocknet wird es wasserfrei; aus der wässrigen Lösung wird es durch Alkohol gefällt¹⁰⁰.

Monobariumsulfophtalat $[C_6H_3(SO_3O)(COOH)_2]_2Ba + 5H_2O$ ¹⁰². Dasselbe krystallisirt besser als das vorige und eignet sich daher zur Darstellung der Säure. Es lässt sich auch mit 2 H₂O in Nadeln erhalten.

Bleisulfophtalat, das Bleisalz ist in kaltem Wasser löslich, bei gelinder Wärme scheidet sich aber Bleisulfat ab.

Kaliumsulfophtalat $C_6H_3(SO_3H)(COOK)_2 + 2H_2O$ wird in der oben angegebenen Weise erhalten und bildet kleine Prismen.

a-Sulfophtalsäuremonochlorid²⁶⁷ $C_6H_3(COOH)_2SO_2Cl$. Wird in mikroskopischen, bei 167° bis 170° unter Zersetzung schmelzenden Prismen erhalten, wenn man das Hydrat der Säure mit 3 Mol. Phosphorpentachlorid mässig erwärmt, das Oxychlorid abdestillirt, das verbleibende Oel in Aether löst, die Lösung mit Wasser durchschüttelt und dann verdunstet. Es ist leicht in Aether, Aceton und Alkohol, wenig in Chloroform, nicht in Benzol und Ligroin löslich, zerfällt durch kochendes Wasser und giebt mit Ammoniak

a-Phtalsulfaminsäure²⁶⁷ $C_6H_4(COOH)_2SO_2NH_2$. Diese Säure bildet wasserhelle Prismen, welche bei 192° bis 193° unter Zersetzung schmelzen, sich in Wasser, Alkohol, Aether und Eisessig, nicht in Chloroform und Benzol lösen.

a-Sulfophtalsäuretrichlorid $C_6H_3(COCl)_2SO_2Cl$ erhält man durch einstündige Digestion von 1 Mol. Säure mit 4 Mol. Pentachlorid bei 150° als Oel, welches durch Wasser in Nitrochlorid resp. Sulfophtalsäure übergeht. Mit 1 Mol. Phosphorpentachlorid bei 200° bis 220° geht es glatt in a-Chlorphtalylchlorid $C_6H_3Cl(COCl)_2$ und Thionylchlorid über.

ν -Sulfophtalsäure $C_6H_3(SO_3OH)(COOH)_2$ (1 : 2 : 3)¹⁰¹, oder α -Sulfophtalsäure. Man erhält die Säure durch Oxydation von α -Naphthalinsulfamid, indem man 10 g davon 2 Stunden mit 48 g Kaliumpermanganat in 1 l Wasser auf 100° erwärmt. Die filtrirte und concentrirte Lösung wird durch Aether von ent-

standener Phtalsäure befreit, dann zur Trockne gedampft und der Rückstand in Alkohol aufgenommen. Die Säure ist in Wasser und Alkohol sehr löslich.

Barium-v-sulphophtalat $[C_6H_3(SO_3)(CO_2)_2]_2Ba_3 + 8H_2O$. Dasselbe bildet nadlige Aggregate.

v-Anhydrosulfaminphtalsäure, Sulfinidphtalsäure, Phtalsulfinidsäure $C_6H_3(COOH)<\begin{smallmatrix} SO_2 \\ CO \end{smallmatrix}>NH$. Wird durch Einengen der mit concentrirter Salzsäure vermischten Lösung des sauren Kaliumsalzes in Nadeln erhalten, ist leicht in Alkohol und heissem Wasser, mässig in kaltem, fast nicht löslich in Aether, giebt bei 120° 1 Mol., bei 155° 2 Mol. Wasser ab, und schmilzt bei 155° bis 160° . Das Anhydrid sublimirt unter 200° .

Das Kaliumsalz dieser Säure $C_6H_3.(COOK)<\begin{smallmatrix} SO_2 \\ CO \end{smallmatrix}>NH + H_2O^{101}$ entsteht durch Oxydation von α -Naphthalinsulfamid, indem man 9 g davon in 450 g Wasser mit 7 g Kaliumhydroxyd auflöst und 12 Stunden mit 40 g Kaliumpermanganat (in 900 g Wasser) auf 100° erwärmt. Das filtrirte und auf 350 ccm concentrirte Reactionsgemisch scheidet auf Zusatz von Salzsäure das Kaliumsalz in langen Nadeln aus, welche bei 160° wasserfrei werden. Nach Stokes²⁴⁶) werden 40 g Naphtyl- α -sulfamid und 32 g Kaliumhydroxyd in Wasser gelöst und 180 g Kaliumpermanganat in so viel Wasser gelöst hinzugefügt, dass das Gesamtvolum 4 l beträgt. Nach dem Erwärmen (1 bis 3 Stunden) wird filtrirt, die Lösung mit Salzsäure versetzt und zur Krystallisation eingedampft.

Das saure Kaliumsalz ist schwer in kaltem, leicht in heissem Wasser, schwer in Alkohol löslich. Es hat nach Stokes die Zusammensetzung $COOH.C_6H_3<\begin{smallmatrix} SO_2 \\ CO \end{smallmatrix}>NK + H_2O$. Bei 70° verliert es das Wasser, über 250° schmilzt es.

Normales Kaliumsalz $C_6H_3SO_5NK_2$. Dasselbe entsteht aus dem vorigen mit Kaliumcarbonat und hat wenig Neigung zu krystallisiren.

Ammoniumkaliumsalz, verliert beim Eindampfen Ammoniak.

Bleisalz $C_6H_3SO_5NPb + H_2O$, bildet kurze concentrische Prismen, und wird unter 145° wasserfrei.

Bariumsalz, wird aus der Säure durch Bariumcarbonat erhalten.

Monosilbersalz $COOH.C_6H_3<\begin{smallmatrix} SO_2 \\ CO \end{smallmatrix}>NAg + H_2O$ wird aus dem neutralen Kaliumsalz erhalten, ist krystallinisch, wasserunlöslich, löslich in Kaliumnitratlösung, und verliert das Wasser unter 135° .

Monomethylester $C_6H_4SO_6N.CH_3$, aus dem Silbersalz mit Jodmethyl dargestellt, ist leicht in Alkohol und heissem Wasser löslich, krystallisirt in Prismen, Nadeln oder Tafeln, schmilzt bei $190,7^\circ$ bis $191,7^\circ$ (corr.).

Dimethylester $COOCH_3.C_6H_3<\begin{smallmatrix} SO_2 \\ CO \end{smallmatrix}>NCH_3$. Wird aus neutralem Blei- oder Silbersalz mit Jodmethyl erhalten, oder aus dem Monomethylester mit Methylalkohol und Phosphorpentachlorid dargestellt; bildet lange Nadeln, welche sich schwer in kaltem, wenig in warmem Methyl- und Aethylalkohol und in 500 Thln. kochendem Wasser lösen, bei 176° schmelzen und sich schon bei 120° merklich verflüchtigen.

Eine Phosphoroxychloridverbindung $COCl.C_6H_3<\begin{smallmatrix} SO_2 \\ CCl_2 \end{smallmatrix}>NPOCl_2$ erhält man aus 1 Thl. trocknen, sauren Kaliumsalzes mit 2 Thln. Phosphorpentachlorid. Sie bildet bei 120° bis 126° schmelzende Prismen. Aus der Mutterlauge davon (Phosphoroxychlorid mit wenig Aether als Lösungsmittel) entsteht durch Behandlung mit Methylalkohol ein Syrup, welcher beim Umrückkrystallisiren mit heissem Wasser:

Trimethylanhydrosulfaminphtalat giebt von der Zusammensetzung $COOCH_3.C_6H_3<\begin{smallmatrix} SO_2 \\ C(OCH_3)_2 \end{smallmatrix}>NH$. Schmelzpunkt $140,5^\circ$ bis $141,5^\circ$ (corr.); leicht löslich in Alkohol und heissem Wasser, bildet Nadeln oder Platten; beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure bei 150° entsteht v-Sulphophtalsäure.

α -Sulfaminphtalsäure; das Kaliumsalz dieser Säure $C_6H_3(SO_2NH_2)(COOH)COOK + 2\frac{1}{2}H_2O^{101}$ wird aus dem β -Naphthalinsulfamid erhalten durch Digestion von 24 g (in 2 l Wasser gelöst) mit 16 g Kaliumhydroxyd und 108 g Kaliumpermanganat (in 2 l Wasser). Auf Zusatz von Säure fällt das Kaliumsalz heraus. Dasselbe Salz ist auch aus Sulfamintolylsäure durch Oxydation mit Kaliumpermanganat in schwach alkalischer Lösung und durch überschüssige Salz-

säure in Gestalt langer feiner Nadeln erhalten worden. Dieselben sind in kaltem Wasser schwer, in heissem leicht löslich. Durch Schmelzen mit Kaliumhydroxyd geht das Salz in die α -Oxyphtalsäure über.

7. Oxyphtalsäuren $C_6H_3(OH)(COOH)_2$.

α -Oxyphtalsäure $C_6H_3(OH)(COOH)_2$ (1 : 3 : 4), oder β -Oxyphtalsäure²⁸⁹⁾ [Jacobsen's¹⁰⁹⁾ α -Oxyphtalsäure]. Diese Säure ist erhalten worden aus α -Amidophthalsäure¹¹⁰⁾ durch Aetherificiren, Hydroxyliren (19 g Amidoäther mit 5 g Kaliumnitrit von 25 Proc. N_2O_3 -Gehalt auf 60° bis 100° erhitzt), Verseifen des entstandenen Oxyphtalsäureäthers mit Salzsäure, Fällen mit Bleizucker, Entbleien mit Schwefelwasserstoff und Ausschütteln mit Aether. Man erhält auf diese Weise gelblich gefärbte Tafeln, welche durch Ueberführen in das Anhydrid und Lösen des Anhydrids in Wasser gereinigt werden. Nach Schall¹¹²⁾ kann man die Verseifung auch durch kurzes Schmelzen mit Kaliumhydroxyd ausführen.

Dieselbe Säure wird auch aus der syrupförmigen α -Sulphophtalsäure gewonnen, welche man aus Dinitronaphtolsulfosäure dargestellt und durch Erwärmen auf dem Wasserbade von Salpetersäure befreit hat, indem man sie mit Natronlauge neutralisirt und mit der $2\frac{1}{2}$ -fachen Menge Natriumhydroxyd bei einer Temperatur von 175° bis 180° während $2\frac{1}{2}$ Stunden verschmilzt. Man setzt zweckmässig so viel Wasser hinzu, dass sich gut umrühren lässt. Von der gleichzeitig entstandenen Oxymethoxybenzoesäure wird sie durch Erhitzen im Kohlendioxydstrome bei 200° bis 210° befreit, wobei nur die Oxyphtalsäure als Anhydrid sublimirt.

Wendet man die aus Phtalsäure erhaltene α -Sulphophtalsäure an, welche etwas ν -Sulphophtalsäure enthält, so ist eine vorherige Trennung der Säuren nicht nöthig, da die ν -Säure erst nahe bei 200° in Oxysäure verwandelt wird; wenn diese sich doch gebildet haben sollte, so bleibt sie beim Umkrystallisiren in den Mutterlängen zurück.

α -Oxyphtalsäure entsteht ferner aus p - und aus m -Sulfamin-o-Tolylsäure¹⁰⁸⁾ durch Schmelzen mit Kaliumhydroxyd, Ansäuern mit Salzsäure und Ausschütteln mit Aether, ferner aus Orthoxylenol durch Oxydation¹¹³⁾, sowie aus der α -Sulphophtalsäure beim Schmelzen mit $2\frac{1}{2}$ bis 3 Thln. Natriumhydroxyd bei 150° bis 170°, Ansäuern mit Schwefelsäure und Ausschütteln mit Aether¹⁰²⁾. Endlich ist sie erhalten worden aus Orthoaldehydomethoxybenzoesäure durch Schmelzen mit Kaliumhydroxyd¹⁰⁶⁾.

Die α -Oxyphtalsäure bildet aus Wasser krystallisirt spießige Nadeln, welche zu Rosetten vereinigt sind. Sie schmilzt bei der Temperatur von 181°¹⁰⁵⁾ bis 185°²³⁹⁾ 240° unter beginnender Anhydridbildung; durch Erhitzen im Kohlensäurestrom auf 200° bis 210° wird sie völlig in Anhydrid übergeführt. 1 Thl. Säure löst sich bei 10° in 32,4 Thln. Wasser. Sie ist in heissem Wasser leicht löslich; ebenso in Methylalkohol, Alkohol, Aceton und heissem Eisessig; etwas weniger in Aether. In Kohlenwasserstoffen ist die Säure fast unlöslich. Die wässrige Lösung giebt mit Eisenchlorid eine gelbrothe Färbung, welche beim Erhitzen verschwindet; erhitzt man sie 4 Stunden mit der 10-fachen Menge concentrirter Schwefelsäure, so entsteht neben anderen Producten Anthraflavon. Mit Resorcin giebt sie bei 200° eine sehr schöne Oxyfluoresceinreaction. Durch Reduction mit Natriumamalgam entsteht Hydrooxyphtalsäure.

Die Salze der Alkalien sind in Wasser leicht löslich.

Das Ammonoxyphtalat¹¹⁰⁾ krystallisirt leicht und giebt mit Bleiacetat einen amorphen Niederschlag, mit Silbernitrat einen Niederschlag von farblosen Nadeln und der Zusammensetzung $Ag_2C_6H_4O_6$. Mit Mercurinitrat entsteht ein voluminöser Niederschlag¹⁰⁸⁾.

α -Oxyphtalsäureanhydrid $C_6H_3(OH)C_2O_3$ ¹¹⁰⁾ entsteht beim Sublimiren der Säure im Kohlendioxydstrome bei 200° bis 210°; sie bildet lange federförmige Nadeln, welche in kleinen Mengen unverändert destillirbar sind und bei 165° bis 166°¹⁰⁶⁾ schmelzen.

α -Oxyphtalsäuremethylester $C_6H_3(OH)(COOCH_3)_2$. Bildet Tafeln vom Schmelzpunkt 102°, zerfällt mit Salzsäure bei 180° in sechs Stunden quantitativ in Oxymethoxybenzoesäure.

α -Methoxyphtalsäure $C_6H_3(OCH_3)(COOH)(COOH)$ (1 : 3 : 4)¹¹⁵⁾, wird aus Methoxymethoxybenzoesäure $C_6H_3(OCH_3)(CH_2)(COOH)$ (1 : 3 : 4) durch Oxydation mit alkalischer Kaliumpermanganatlösung erhalten. Sie bildet Nadeln, welche bei 138° bis 144° schmelzen, indem Anhydridbildung eintritt, ist leicht löslich in Alkohol und Aether, sehr löslich in Wasser, unlöslich in Benzol und Chloroform. Mit Eisenchlorid entsteht eine gelbe Färbung. Das Ammonsalz giebt mit Bariumchlorid und Silbernitrat Fällungen, jedoch nicht mit Kupfersulfat.

α -Methoxyphtalsäureanhydrid $C_6H_3(OCH_3)C_2O_3$ ¹¹⁵⁾ entsteht aus der

Säure durch Erhitzen im Kohlensäurestrome und bildet lange Nadeln vom Schmelzpunkt 93°.

a-Dinitrooxyphtalsäure, Juglonsäure²⁴⁴ ²⁶⁰) $C_6H(OH)(NO_2)_2(COOH)_2$. Diese Säure entsteht beim Oxydiren von Juglon oder Acetyljuglon mit Salpetersäure (1,15) bei 130° oder auch beim Kochen unter Rückfluss. Man schüttelt mit Aether, neutralisirt nicht ganz mit Ammoniak und krystallisirt das Ammonsalz aus Wasser um, oder man versetzt die saure Lösung mit Kaliumhydroxyd, wobei das Kaliumsalz auskrystallisirt.

Die Säure ist in Wasser, Alkohol und Aether sehr löslich. Die farblose Lösung wird durch Spuren von Alkali gelb.

Ammonsalz $C_6H(OH)(NO_2)_2 \cdot (COONH_4)_2$. Bildet dünne, bräunlichgelbe Nadeln, oder rothgelbe schiefe Tafeln; leicht löslich in kaltem Wasser, weniger in Alkohol.

Kaliumsalz, krystallisirt aus stark sauren Lösungen als saures Salz $C_6H_3KN_2O_9$. Beim Erhitzen verpufft es lebhaft.

Natriumsalz, bildet gelbe Täfelchen.

a-Oxyphtalimid $C_6H_3(OH)(CO)_2NH$. Entsteht beim Durchleiten von Ammoniak durch geschmolzenen a-Oxyphtalsäuremethylester, bildet gelbliche, bei 288° bis 289° schmelzende Blättchen, welche sich schwer in Alkohol, Aether und Eisessig, nicht in Benzol, Ligroin, Chloroform und Schwefelkohlenstoff lösen, dagegen leicht in Kaliumhydroxyd. Durch Reduction mit Zinn und Salzsäure entsteht Oxyphtalid.

v-Oxyphtalsäure $C_6H_3(OH)(COOH)(1:2:3)$, oder α -Oxyphtalsäure¹¹⁴), welche zuerst von O. Miller²⁵⁹) durch Reduction des v-Nitrophtalsäureäthylesters, diazotiren des Amidoproduces und Verseifen des gebildeten Esters dargestellt wurde, ist von Jacobsen¹⁰⁹) (welcher sie β -Oxyphtalsäure nennt) aus der v-Methoxytoluylsäure ($OCH_3:CH_3:COOH = 1:2:3$) erhalten worden. Dieselbe wird mit der doppelten Menge Kaliumpermanganat in schwach alkalischer Lösung zu v-Methoxyphthalssäure oxydirt und diese durch kurzes Schmelzen mit Kali, Ansäuern und Ausschütteln mit Aether in die v-Oxyphtalsäure übergeführt. Sie entsteht auch in geringen Mengen bei der Oxydation von α -Naphthol¹¹⁴). Bernthsen und Semper²⁶⁰) benutzten zu ihrer Darstellung die Juglonsäure, die Dinitrooxyphtalsäure, welche durch Oxydation des Juglons mit Salpetersäure gewonnen wird, durch Amidiren und Diazotiren.

Aus concentrirter wässriger Lösung krystallisirt sie in kurzen harten Prismen, welche in Wasser leichter löslich sind, als die isomere Oxyphtalsäure. Bei 17° wird sie von 5 Thln. Wasser in der Hitze noch reichlicher gelöst. Sehr leicht löst sie sich in Alkohol und Aether, ist aber unlöslich in Petroleumäther. Bei schnellem Erhitzen scheint sie etwas über 200° zu schmelzen. Bei langsamem Erhitzen schmilzt sie unter Anhydridbildung schon bei 145° bis 148°. In der Hitze zerfällt sie leicht in Phenol und Kohlendioxyd. Die Säure giebt mit Eisenchlorid eine sehr beständige, intensiv kirschrothe Färbung (Unterschied von der a-Säure). Mit Resorcin auf 200° erhitzt, entsteht ein Fluorescein.

Barium-v-oxyphtalat ist leicht löslich und undeutlich krystallinisch.

Calcium-v-oxyphtalat trocknet zu einer gummiartigen Masse, welche erst nach längerer Zeit krystallisirt.

Blei-v-oxyphtalat wird durch Fällung der Lösung des Ammonsalzes als amorpher Niederschlag erhalten.

Silber-v-oxyphtalat wird ebenso als amorphes, in vielem Wasser lösliches Pulver erhalten.

v-Methoxyphthalssäure $C_6H_3(OCH_3)(COOH)(COOH)(1:2:3)$ ¹⁰⁹) wird aus Methoxytoluylsäure durch Oxydation mit der doppelten Menge Kaliumpermanganat in schwach alkalischer Lösung erhalten. Sie bildet mikroskopische, kurze Prismen, ist leicht löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether, fast unlöslich in Chloroform und Benzol. Sie schmilzt bei 160° unter Aufschäumen und Anhydridbildung. Mit Eisenchlorid giebt sie eine gelbe in viel Wasser lösliche Fällung. Aus der neutralen Lösung des Ammoniaksalzes fällt Silberlösung einen käsigen, voluminösen Niederschlag, der aus heissem Wasser in mikroskopischen, rhombischen Blättchen krystallisirt. Bleiacetat und Bariumchlorid geben amorphe Niederschläge.

v-Methoxyphthalssäureanhydrid $C_6H_3(OCH_3)_2O_3$, entsteht beim Erhitzen der Säure über 160° und bildet sublimirbare Nadeln vom Schmelzpunkt 87°.

Hydrophthalsäuren.

Dihydrophthalsäure $C_6H_4(COOH)_2$ ²⁶⁴). Durch Einwirkung von Natriumamalgam auf Phtalsäure in wässriger Lösung nimmt dieselbe 2 Atome Wasser-

stoff auf, bei weiterer Reduction tritt Verharzung ein. Nach Gräbe und Born verfährt man folgendermaassen: 1 Thl. Phtalsäure und 1 Thl. krystallisirte Soda werden in 8 Thln. Wasser gelöst und in die Mischung wird festes Natriumamalgam eingetragen.

Die Reaction lässt sich durch Zusatz von Essigsäure etwas beschleunigen, wobei allerdings mehr Natrium verbraucht wird. Nach Baeyer²⁵⁶) kann man zweckmässig Kochtemperatur anwenden. 5 g Phtalsäure, in möglichst wenig Natronlauge gelöst, werden unter allmählichem Zusatz von Natriumamalgam (1 Pfund, 4 proc.) in einem kleinen Kolben unter Rückfluss 20 Stunden lang gekocht. Durch Salzsäure wird die Hydrophthalsäure aus der Lösung abgeschieden. Sie krystallisirt in harten, tafelförmigen Krystallen, die sich meist zu Krusten vereinigen. Sie bilden rhombische Prismen. 100 Thle. kaltes Wasser lösen 0,98 Thl., 100 Thle. kochendes dagegen 7,3 Thle. Säure. In Alkohol ist sie ziemlich leicht, in Aether schwer löslich. Beim Erhitzen mit Natronkalk entsteht Benzol und Wasserstoff. In concentrirter Schwefelsäure löst sie sich, beim Erwärmen entweicht Schwefeldioxyd und Kohlenoxyd. Beim Erhitzen der Säure über 200° schmilzt sie unter Wasserabgabe zu einer gelben Flüssigkeit, in welcher Phtalsäureanhydrid enthalten ist.

Ammoniumhydrophthalat, krystallisirt aus der mit Ammoniak gesättigten Lösung. In Wasser leicht, in Alkohol weniger löslich.

Monobariumhydrophthalat $(C_8H_7O_4)_2Ba + H_2O$. Von zwei gleichen Mengen Säure wird die eine mit Bariumcarbonat gesättigt und die andere hinzugefügt. Sternförmige Nadeln, welche bei 120° bis 130° Wasser abgeben.

Dibariumhydrophthalat $C_8H_6O_4Ba$. Mittelst Bariumcarbonat erhalten. Perlmuttgeränzende Häutchen, leicht löslich in warmem, weniger in kaltem Wasser. Alkohol fällt aus der Lösung einen wolkigen Niederschlag.

Bleihydrophthalat $C_8H_6O_4Pb$. Schweres krystallinisches Pulver, durch Füllen mit Bleiacetat erhalten. Aus der Lösung in Essigsäure scheiden sich Krystallkrusten aus.

Monocalciumhydrophthalat $(C_8H_7O_4)_2Ca$. In Wasser schwer, in Alkohol nicht löslich. — Dicalciumhydrophthalat $C_8H_6O_4Ca$. Krystallisirt undeutlich.

Dikaliumhydrophthalat, entsteht durch Sättigen der Säure mit Kaliumcarbonat, ist sehr löslich in Wasser und Alkohol, und konnte nicht krystallisirt erhalten werden.

Mononatriumhydrophthalat, wie das Bariumsalz erhalten, bildet schön krystallisirte, zu Kugeln vereinigte Blätter von starkem Glanz; leicht löslich. — Dinatriumhydrophthalat, ist in Wasser leicht löslich und schwer krystallisirt zu erhalten.

Silberhydrophthalat. Beim Füllen von Ammonsalzlösung mit Silbernitrat; weisses, leicht empfindliches Pulver, dessen Lösung beim Kochen schwarz wird. Ziemlich reichlich in Wasser löslich.

Dibromtetrahydrophthalsäure²⁵⁶) $C_8H_6Br_2(COOH)_2$. Wird aus trockener Dihydrophthalsäure mit Brom erhalten. Man vertheilt die Säure zu je $\frac{1}{2}$ g auf Uhrgläser und lässt Bromdampf darauf einwirken. Nach dem Abdunsten, Lösen in Soda, Filtriren und Ansäuern fällt die Säure als Oeltropfen. Im Vacuum erhält man aus dem in Aether aufgenommenen Syrup gut ausgebildete Rhomboëder.

Isophthalsäure.

Metaphthalsäure $C_6H_4.COOH.COOH$, (1:3) wurde zuerst von Fittig und Velguth¹¹⁶) durch Oxydation von m-Xylol mittelst Chromsäure erhalten. Auf demselben Wege bildet sie sich aus m-Toluylsäure¹¹⁷). Auf dem Nitrilwege ist sie erhalten worden aus m-benzoldisulfosaurem Kalium¹¹⁸), welches beim Erhitzen mit dem gleichen Gewichte Cyankalium in m-Dicyanbenzol übergeht, aus dem man durch Verseifung mit Kalilauge das Kaliumisophthalat entsteht; statt der m-Benzoldisulfosäure kann auch die m-Chlorbenzolsulfosäure¹¹⁹) oder die m-Brombenzolsulfosäure¹²⁰) angewandt werden. Auch aus Metaamidobenzoësäure ist die Isophthalsäure durch die Nitrilreaction dargestellt worden¹²¹). Man verwandelt dieselbe durch Diazotirung in Gegenwart von Cuprocyanalkümlösung in Metacyanbenzoësäure, welche mit Natriumhydroxyd verseift wird. Aus Dibrombenzol ist der Ester der Isophthalsäure durch die Einwirkung von Chlorameisensäureester mit Natriumamalgam erhalten worden¹²¹). Die Säure entsteht auch beim Schmelzen von Kaliumbenzoat mit Natriumformiat¹²²), sowie beim starken Erhitzen von Natriumbenzoat¹²³); beim Schmelzen von Kaliumnifobenzoat¹²⁴), von Kaliumm-brombenzoat¹²⁵) und Kaliumdisulfobenzoat¹²⁶); beim Erhitzen von Hydropyromellithsäure¹²⁷) oder Hydroprehnitsäure¹²⁸) mit Schwefelsäure entsteht die Säure

ebenfalls und neben Trimellitssäure bei der Oxydation der Xylidinsäure¹²⁹⁾ $C_6H_3 \cdot CH_3 \cdot (COOH)_2$ durch Kaliumpermanganat und bei der Oxydation von Colophonium¹⁸⁰⁾ durch verdünnte Salpetersäure. Endlich ist die Isophtalsäure auch durch die Einwirkung der Salpetersäure auf Aldehydharz neben Kohlendioxyd erhalten worden¹⁸¹⁾.

Die Isophtalsäure bildet haarfeine, zolllange Nadeln (aus siedendem Wasser krystallisiert), schmilzt oberhalb 330° , ist unzersetzt und ohne Anhydridbildung sublimierbar (Unterschied von Phtalsäure). Ein Theil Säure ist bei 25° in 7800 Thln., bei Siedhitze in 460 Thln. Wasser löslich¹³⁵⁾. In Aether und Alkohol ist sie ziemlich leicht löslich.

Bariumsalz $C_6H_4(CO_2)_2 \cdot Ba + 3 H_2O$ bildet feine Nadeln und ist sehr leicht löslich in Wasser, wodurch es sich zur Trennung der Iso- und Terephtalsäure eignet. Krystallisiert auch mit $3\frac{1}{2} H_2O$. — Calciumsalz $C_6H_4(CO_2)_2 \cdot Ca + 3\frac{1}{2} H_2O$ bildet feine Nadeln, welche in heissem Wasser weniger leicht löslich sind, als in kaltem. — Kaliumsalz $C_6H_4(COOK)_2$. Büschelförmig vereinigte farblose Nadeln; leicht löslich in Wasser, schwierig in Alkohol. — Silbersalz bildet einen amorphen, in kochendem Wasser fast unlöslichen Niederschlag, welcher sich beim Erhitzen wurmförmlich auflöst.

Methylester $C_6H_4(COOC_2H_5)_2$ entsteht aus dem Silberisophtalat¹⁸⁷⁾ mit Methyljodid, oder aus dem Isophtalimidomethyläther¹⁸²⁾ mit Wasser. Er bildet, aus wässerigem Alkohol krystallisiert, kleine feine Nadeln vom Schmelzpunkt 64° bis 65° , und ist destillierbar¹³³⁾.

Aethylester $C_6H_4(COOC_2H_5)_2$ wird aus der Säure durch Alkohol und trockne Salzsäure gewonnen¹³⁵⁾. Er bildet eine Flüssigkeit, welche schwerer als Wasser ist, bei 285° siedet und bei 0° strahlig krystallinisch erstarrt.

Phenylester $C_6H_4(COOC_6H_5)_2$ entsteht durch Kochen des Isophtalylchlorids mit Phenol¹³⁸⁾.

Isophtalsäurechlorid, Isophtalylchlorid $C_6H_4(COCl)_2$ ¹³⁸⁾ 226). Entsteht aus der Säure mit Phosphorpentachlorid am besten bei 200° ²⁰⁸⁾ und bildet eine ungefärbte, strahlig krystallinische Masse, welche fast geruchlos ist, bei 41° schmilzt und bei 276° siedet.

Isophtalsäureamid, $C_6H_4(CONH_2)_2$ ¹³⁹⁾. Entsteht aus dem Chlorid mit Ammoniak, ist auch beim Erhitzen von Isophtalimidoäther erhalten worden¹³²⁾, und bildet ein leichtes Pulver aus kleinen glänzenden Blättchen, welche bei 265° [nach Luckenbach¹³²⁾ oberhalb 270°] schmelzen, sehr wenig in kochendem Alkohol, fast gar nicht in anderen Lösungsmitteln löslich sind, und mit Phosphorpentachlorid m-Dicyanbenzol vom Schmelzpunkt 156° liefern.

Isophtalsäurenitril, m-Dicyanbenzol, m-Phenylencyanid $C_6H_4 \cdot (CN)_2$ (1 : 3). Entsteht beim Destilliren von m-Benzoldisulfosaurem Kalium mit Kaliumcyanid⁴⁸⁾, oder von m-brombenzolsulfosaurem Kalium mit Blutlaugensalz¹²⁰⁾. Es bildet feine Nadeln, welche bei 158° bis 159° ¹¹⁸⁾ oder nach dem Sublimiren bei 160° bis 161° schmelzen [nach Limpricht¹²⁰⁾ bei 150° , nach Körner¹⁴⁰⁾ bei 156°]. Es ist wenig in Wasser, leichter in heissem Alkohol löslich, und krystallisiert sehr schön in weissen, fadenförmigen Nadeln aus absolutem Essigäther.

*Isophtalimidoäthylester*¹³²⁾ $C_6H_4[C(NH)OC_2H_5]_2$. Das salzsaure Salz desselben $C_6H_4[C(NH)OC_2H_5]_2 \cdot 2HCl$ entsteht aus dem Nitril durch die Einwirkung von Alkohol und trockner Salzsäure in benzolischer Lösung. Es bildet ein krystallinisch erstarrendes Oel, erweicht bei 255° und schmilzt oberhalb 270° . Beim Erhitzen zerfällt es in Isophtalamid und Aethylchlorid. Der freie Aether wird daraus durch Natriumhydroxyd und Ausschütteln mit Aether in Gestalt von kleinen, geruchlosen Nadeln erhalten, welche ein Brennen im Munde verursachen, bei ca. 66° schmelzen, und in Alkohol und Aether leicht löslich sind. Beim Erhitzen auf 120° erfolgt eine heftige Zersetzung in Nitril und Alkohol.

Isophtalimidomethylester¹³²⁾ $C_6H_4[C(NH)OCH_3]_2$. Wird ebenso wie der Aethyläther erhalten und ist diesem sehr ähnlich, bildet kleine, bei 59° bis 62° schmelzende Nadeln. Das salzsaure Salz zersetzt sich mit Wasser, indem Isophtalsäuremethylester vom Schmelzpunkt 62° bis 63° entsteht.

Isophtalamidin $C_6H_4[C(NH)NH_2]_2$. Wird aus dem salzsauren Salze durch concentrirtes Natriumhydroxyd erhalten und bildet kleine Nadeln, welche durch Wasser oder Alkohol zersetzt werden. — Das salzsaure Salz $C_6H_4[C(NH)NH_2]_2 \cdot 2HCl$ wird aus dem Isophtalimidoäthyläther durch concentrirtes alkoholisches Ammoniak erhalten. Es ist in Wasser leicht löslich, schwieriger in Alkohol.

Platinsalz $C_6H_4O_2N_4 \cdot 2HCl \cdot PtCl_4$. Bildet rothe, glänzende, in Wasser und Alkohol schwer lösliche Krystalle.

Sulfat $C_6H_{10}N_4 \cdot H_2SO_4$. Bildet glasglänzende, schwer lösliche Blättchen.

Nitrat $C_6H_{10}N_4 \cdot (HNO_3)_2$. In Wasser leicht lösliche Nadeln.

Silbersalz $C_6H_4[C(NAg)NH_2]_2$. Entsteht aus dem Nitrat mit 2 Mol. Silbernitrat und der entsprechenden Menge Kaliumhydroxyd, bildet einen amorphem Niederschlag, welcher in Wasser unlöslich, leicht löslich in Ammoniak und Salpetersäure ist, und sich am Lichte schwärzt.

Thioisophtalsäure ¹³⁸⁾ $C_6H_4(COSH)_2$. Das Kaliumsalz derselben entsteht aus dem Phenylester der Isophtalsäure mit alkoholischer Kaliumhydrosulfidlösung. Auf Zusatz von Aether scheidet es sich in gelben Nadeln aus. Die Säure wird auf Zusatz von Salzsäure in Gestalt eines Oeles abgeschieden.

Kaliumsalz $C_6H_4(COSK)_2$. Gelblich-gefärbte Nadelchen.

Aethylester ¹³²⁾ $C_6H_4(COSC_2H_5)_2$. Wird aus dem Isophtalimidthioäther durch Zersetzung mit Wasser erhalten.

Thioisophtalamid ¹³²⁾ $C_6H_4(CSNH_2)_2$. Entsteht aus dem Isophtalonitril in ammoniakalischem Alkohol durch Einleiten von Schwefelwasserstoff. Es bildet gelbe Krystalle, welche in Aether oder Schwefelkohlenstoff wenig, leichter in siedendem Alkohol löslich sind. Es schmilzt unter Zersetzung in Nitril und Schwefelwasserstoff, wobei eine harzige Substanz zurückbleibt.

Isophtalimidthioäther ¹³²⁾ $C_6H_4[C(NH)SC_2H_5]_2$. Das Hydrochlorid $C_6H_4[C(NH)SC_2H_5]_2 \cdot 2HCl$ entsteht aus Isophtalonitril mit 2 Mol. Aethylmercaptan in essigätherischer Lösung durch Einleiten von trockner Salzsäure, bildet kleine, sehr hygroskopische, warzenförmige Krystalle, welche leicht in Wasser und Alkohol, nicht löslich in Aether sind. Bei ca. 175° tritt Gelbfärbung ein, bei 190° schmilzt es unter Zersetzung. Mit Wasser wird der Thioisophtalsäureäther gebildet.

Isophtalaldehyd $C_6H_4(COH)_2$, (1,3) entsteht aus Tetrachlor-m-xylol (vom Siedepunkt 273°). Bildet ein wasserlösliches Oel, welches mit Ammoniak eine grüne Färbung, dann eine braunschwarze Fällung giebt ²⁰⁷⁾ (s. S. 489).

Isophtalphenon ¹⁴¹⁾ $C_6H_4(COC_6H_5)_2$ ²²⁶⁾. Entsteht neben m-Benzoylbenzoylchlorid aus dem Isophtalylchlorid durch die Einwirkung von Benzol in Gegenwart von Aluminiumchlorid ²⁰⁸⁾. Es erstarrt aus dem geschmolzenen Zustande in Warzenform; beim Umkrystallisiren aus Alkohol scheiden sich zuerst einige Körner ab, dann fällt plötzlich die ganze Masse des gelösten Körpers krystallinisch aus. Die Krystalle schmelzen bei 96° , nach mehrfachem Umkrystallisiren bei $99,5^\circ$ bis 100° . Es siedet höher als das Quecksilber, bildet mit Hydroxylamin ein Dioxim ²⁰⁸⁾.

Isophtalphenonmonoxim ²²⁷⁾ $C_6H_4 \begin{matrix} \text{C} \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 & (1) \\ \text{C}(\text{NOH})\text{C}_6\text{H}_5 & (3) \end{matrix}$. Isophtalphenon wird mit 1 Mol. Hydroxylaminchlorhydrat und 1 Mol. Alkali in alkoholischer Lösung am Rückflusskühler erhitzt. Es bildet kleine weisse Warzen vom Schmelzpunkt 201° , welche in Alkohol und Aether leicht löslich sind.

Isophtalphenondioxim $C_6H_4[C(\text{NOH})C_6H_5]_2$, (1:3). Isophtalphenon (1 Mol.) wird mit 3 Mol. Hydroxylaminchlorhydrat und 3 Mol. Alkali in concentrirter alkoholischer Lösung 1 Tag lang am Rückflusskühler gekocht. Nach Verjagen des Alkohols wird mit Wasser versetzt. Es fällt ein voluminöser Niederschlag, welcher am besten mit Aether ausgeschüttelt wird. Nach dem Kochen mit Thierkohle erhält man weisse Krystalle vom Schmelzpunkt 70° bis 75° .

Dinitroisophtalphenon ¹⁴¹⁾ $C_6H_2(\text{NO}_2)_2(\text{COC}_6\text{H}_5)_2$. Beim Auflösen in rauchender Salpetersäure und Erhitzen im Wasserbad entstehen aus dem Isophtalphenon zwei isomere Dinitroderivate. Das α -Derivat, welches vorzugsweise bei höherem Erhitzen entsteht, ist krystallinisch, schmilzt gegen 200° , ist fast unlöslich in Alkohol und wenig in Eisessig. Das β -Derivat entsteht beim kurzen Erwärmen auf dem Wasserbad, ist amorph, schmilzt schlecht bei ca. 100° und ist in den genannten Lösungsmitteln leichter löslich.

Diamidoisophtalphenon ¹⁴¹⁾ $C_6H_2(\text{NH}_2)_2(\text{COC}_6\text{H}_5)_2$. Zwei isomere Derivate entstehen aus den entsprechenden Dinitroderivaten durch die Einwirkung von Zinn und Essigsäure. Das β -Derivat wird aus der entzinnnten Lösung mittelst Natriumhydroxyd erhalten, und ist amorph. Es schmilzt gegen 100° , zersetzt sich aber schon bei 70° , ist löslich in Alkohol, aus dem es sich wieder amorph abscheidet. In Essigsäure löst es sich mit röthlicher Farbe. Mit Kaliumnitrit entsteht ein braunes, in Alkalien dunkelroth lösliches Harz. Das α -Derivat ist demselben ähnlich.

Substitutionsproducte der Isophtalsäure.

Jodisophtalsäure ²²⁸⁾ $C_6H_3J(\text{COOH})_2$; $(\text{COOH}:\text{COOH}:J = 1:3:6)$. Die Säure wird durch Oxydiren von Acetyljodtoluol (aus o-Toluidin) mittelst Chrom-

säure in Eisessig unter Rückfluss erhalten. Nach $1\frac{1}{2}$ Stunden wird mit der fünffachen Menge Wasser verdünnt, worauf ein weisser, flockiger, voluminöser Niederschlag fällt. Aus heisser Eisessiglösung krystallisirt sie nach Versetzen mit heissem Wasser in feinen Nadeln. Sie ist in kochendem Wasser schwer löslich, leicht in Eisessig, Alkohol, Aether, Chloroform. Sie lässt sich sublimiren und schmilzt bei 203° bis 204° .

Die Alkalisalze sind leicht löslich. — Bariumsalz $C_6H_3 \cdot J \cdot (CO_2)_2 \cdot Ba$, weisse feine Nadeln. — Calciumsalz, ebenso. — Kupfersalz, blaugrün. — Silbersalz, weisse.

1) *s-Nitroisophtalsäure* ¹⁴²⁾ $C_6H_3(NO_2)(COOH)_2$, (1 : 3 : 5). Diese symmetrische Verbindung wurde aus dem entsprechenden Nitroxylol durch Oxydation mit Chromsäuregemisch (aus 44 Thln. $K_2Cr_2O_7$ und 55 Thln. H_2SO_4 , verdünnt mit 2 Vol. Wasser auf 10 Thle. Substanz) nach zweitägigem Erwärmen erhalten. Die Säure ist in Alkohol und Aether sehr leicht, auch in Wasser löslich. Aus Wasser erhält man schöne Krystalle in Nadelform. Das Barium- und Calciumsalz sind schwer löslich, ebenso das Bleisalz, welches in prachtvollen grossen Prismen, welche zu Bündeln vereinigt sind, erhalten wird. Es krystallisirt mit 3 Mol. Wasser.

Ausserdem wurden noch zwei Nitroisophtalsäuren erhalten, deren Constitution unbekannt ist.

2) *α -Nitroisophtalsäure* entsteht durch mehrstündiges Digeriren von Isophtalsäure mit rauchender Salpetersäure ¹⁴³⁾. Sie bildet grosse dünne Blätter, welche unter geringer Bräunung bei 248° bis 249° schmelzen, sehr löslich in Alkohol und siedendem Wasser sind, und ziemlich leicht in kaltem.

Calciumsalz $C_6H_3(NO_2)(CO_2)_2 \cdot Ca + 3\frac{1}{2} H_2O$. Bildet warzenförmige, in kaltem Wasser schwer lösliche Krystalle, welche am Lichte röthlich werden.

Bariumsalz $C_6H_3(NO_2)(CO_2)_2 \cdot Ba + 2\frac{1}{2} H_2O$. Bildet Nadeln, welche noch schwerer in Wasser löslich sind als das Calciumsalz und am Lichte bald rosenroth werden.

Aethylester $C_6H_3(NO_2)(COOC_2H_5)_2$. Entsteht aus der Säure mit Alkohol und trockner Salzsäure in sehr feinen Nadeln vom Schmelzpunkt $83,5^{\circ}$, welche in heissem Wasser leicht, wenig löslich in kaltem Wasser sind.

3) *β -Nitroisophtalsäure* ¹³⁹⁾ entsteht beim Nitriren neben der α -Säure und bildet kleine Nadeln vom Schmelzpunkt 280° .

α -Amidoisophtalsäure $C_6H_3(NH_2)(COOH)_2$ ist aus der α -Nitroisophtalsäure ¹³⁵⁾ durch Einwirkung von Zinn und Salzsäure erhalten worden. Aus Alkohol oder Eisessig entstehen dicke Prismen, aus Wasser Blättchen; sie schmilzt oberhalb 300° , sublimirt bei vorsichtigem Erhitzen unzersetzt, beim raschen Erhitzen unter Zersetzung.

Hydrochlorid $C_6H_3(NH_2)(COOH)_2 \cdot HCl + H_2O$. Bildet lange Prismen, welche in Wasser sehr leicht löslich sind, fast unlöslich aber in Salzsäure.

Sulfat $[C_6H_3(NH_2)(COOH)_2]_2 \cdot H_2SO_4 + H_2O$. Bildet in Wasser leicht lösliche Prismen.

Kupfersalz bildet einen unlöslichen, grünen Niederschlag von nicht constanter Zusammensetzung.

Acetamidoisophtalsäure ¹⁴³⁾ $C_6H_3(NHC_2H_5O)(COOH)_2$; $(NHC_2H_5O : COOH : COOH = 1 : 2 : 4)$. Ist aus dem unsymmetrischen m-Acetylidid durch Oxydation mit einer concentrirten Lösung von Kaliumpermanganat erhalten worden. Sie bildet kleine Prismen, welche sich beim Schmelzen zersetzen, sich sehr leicht in heissem Wasser lösen, noch leichter in Alkohol. Die Amidosäure konnte daraus mit Salzsäure bei 120° nicht abgeschieden werden.

1) *s-Sulfoisophtalsäure*, Isophtalsulfonsäure $C_6H_3(SO_2OH)(COOH)_2 + 2H_2O$ (1 : 3 : 5). Entsteht bei der Einwirkung von Schwefeltrioxyd ¹⁴⁴⁾ auf Isophtalsäure. Man verwendet auf 1 Thl. Säure 4 Thle. stark rauchende Schwefelsäure und erhitzt das Gemisch 6 Stunden auf 200° ¹⁴⁵⁾. Durch Fällen mit der doppelten Menge Wasser erhält man ein Gemisch von Sulfosäure und Isophtalsäure. Man saugt das Krystallgemisch ab, löst in wenig Wasser, und bringt mit etwas Schwefelsäure wieder zur Krystallisation, wobei nur die Sulfosäure auskrystallisirt. Sie bildet lange Nadeln oder Prismen, welche zerfliesslich sind, in Wasser leicht löslich, in verdünnter Schwefelsäure wenig löslich. Sie schmilzt, wenn man sie schnell erhitzt, bei 257° bis 258° unter Bräunung, bei langsamem Erhitzen zersetzt sie sich schon gegen 220° ohne Färbung. Beim Schmelzen mit Kaliumhydroxyd wird s-Oxyisophtalsäure, mit Kaliumformiat Trimesinsäure gebildet.

Bariumsalz ¹⁴⁵⁾ $[C_6H_3(SO_3)(CO_2)_2]_2 \cdot Ba_3 + 8H_2O$. Bildet flache, leicht lösliche Nadeln.

Bleisalz bildet einen schwer löslichen, krystallinischen Niederschlag.

Kaliumsalze. Das primäre $C_6H_3SO_7K + 3H_2O$ erhält man aus dem tertiären mittelst Auflösen in heisser Salzsäure ¹⁴⁴⁾; es bildet lange Nadeln, welche schwer löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Alkohol sind. — Das tertiäre $C_6H_3(SO_3OK)(COOK)_2 + xH_2O$ bildet feine Nadeln, welche in Wasser sehr leicht löslich sind.

2) **a-Sulfoisophtalsäure** $C_6H_3(SO_3OH)(COOH)_2$; (COOH:COOH:SO₃H = 1:3:4). Entsteht durch Oxydation von a-m-Xylolsulfosäure mittelst Permanganat ¹⁴⁶⁾ oder von Sulfamin-m-Toluylsäure ¹⁴⁷⁾. Die Säure bildet flache, sehr hygroskopische Nadeln vom Schmelzpunkt 235° bis 240° ¹⁴⁶⁾, oder 243° bis 244° ¹⁴⁷⁾. Beim Schmelzen mit Kaliumhydroxyd entsteht a-Oxyisophtalsäure.

Bariumsalze. Das secundäre $C_6H_3SO_7 \cdot Ba + 3H_2O$ entsteht beim Füllen des Monokaliumsalzes oder der Säure mit Bariumchlorid in kleinen, schwer löslichen Nadeln ¹⁴⁶⁾, ist aber auch mit 1, 2 und 4 H₂O erhalten worden. In 100 Thln. Wasser lösen sich bei 23,5° 0,073 Thle. ¹⁴⁷⁾. — Das tertiäre Salz $(C_6H_3SO_7)_2 \cdot Ba_3 + 3H_2O$ wird durch Kochen des vorhergehenden mit Bariumcarbonat bereitet ¹⁴⁷⁾.

Bleisalz bildet einen fast unlöslichen krystallinischen Niederschlag.

Kaliumsalze. Das primäre $C_6H_3SO_7 \cdot K + 2H_2O$ bildet glänzende Nadeln ¹⁴⁶⁾. Bei 26° lösen 100 Thle. Wasser 1,59 Thle. — Das tertiäre Salz $C_6H_3SO_7 \cdot K_3$ ist sehr leicht in Wasser löslich.

Silbernitrat verursacht keine Fällungen.

a-Sulfaminisophtalsäure $C_6H_3(SO_2NH_2)(COOH)_2$, (1:2:4) ist nicht frei bekannt. Beim Abscheiden aus den Salzen entsteht die Anhydrosäure

$C_6H_3 \begin{matrix} \text{COOH} \\ \text{CO} \backslash \\ \text{SO}_2\text{NH} \end{matrix}$ (1:2:4). Diese ist erhalten worden durch Oxydation von a-m-Xylol-

sulfamid ¹⁴⁸⁾ oder von Sulfamin-m-Toluylsäure ¹⁴⁹⁾ mittelst Permanganats. Die Anhydrosäure krystallisiert aus Wasser in kurzen Nadeln vom Schmelzpunkt 282° bis 284° (corr. 289°), ist darin ziemlich löslich, bei 10° in 220 Thln. ¹⁴⁶⁾, giebt beim Schmelzen mit Kaliumhydroxyd a-Oxyisophtalsäure.

Monobariumsalz ¹⁴⁹⁾ $(C_6H_3NSO_6)_2 \cdot Ba + 4H_2O$. Monosymmetrische Tafeln.

Dibariumsalz $C_6H_3NSO_6 \cdot Ba + 4H_2O$. Bildet dicke, monosymmetrische Tafeln, welche in Wasser schwer löslich sind.

Monocalciumsalz ¹⁴⁹⁾ $(C_6H_3NSO_6)_2 \cdot Ca + 4H_2O$. — **Dicalciumsalz** $C_6H_3NSO_6 \cdot Ca + 6H_2O$. Bildet grosse, an der Luft rasch verwitternde Krystalle.

Monokaliumsalz ¹⁴⁸⁾ $C_6H_3(SO_2NH_2)(COOH)COOK + H_2O$. Bildet lange, rechtwinkelige Prismen; entsteht aus dem Dikaliumsalz durch Salzsäure, bei 26,3° lösen sich 2,3 Thle. in 100 Thln. Wasser ¹⁴⁹⁾. Nur durch sehr starke Säuren kann man aus diesem Salze die Säure befreien. Mit Bariumchlorid fällt aus seiner Lösung das neutrale Bariumsalz.

Dikaliumsalz $C_6H_3(SO_2NH_2)(COOK)_2 + 4H_2O$. Bildet lange Nadeln, die in Wasser leicht löslich sind.

Silbersalz ¹⁵⁰⁾ $C_6H_3NSO_6 \cdot Ag_3$ wird aus der ammoniakalischen Lösung der Säure durch überschüssiges Silbernitrat in der Wärme erhalten, bildet einen krystallinischen Niederschlag, welcher in heissem Wasser wenig löslich ist.

3) **v-Sulfoisophtalsäure** $C_6H_3(COOH)(SO_3OH)COOH$, (1:2:3). Von dieser Säure ist nur das Amid bekannt:

v-Sulfaminisophtalsäure ¹⁵¹⁾ $C_6H_3(COOH)(SO_2NH_2)COOH$ (1:2:3). Dasselbe ist aus dem v-m-Xylolsulfamid durch Oxydation mittelst Permanganat erhalten worden. Säuert man die erhaltene Lösung an, so wird kein unlösliches saures Kaliumsalz gefällt, sondern die freie Säure lässt sich alsdann mit Aether ausschütteln.

Oxyisophtalsäuren.

1) **a-Oxyisophtalsäure** $C_6H_3(OH)(COOH)_2$; (COOH:COOH:OH = 1:3:4). Diese Säure bildet sich beim Ueberleiten von Kohlendioxyd über Dinatriumsalicylat bei 370° bis 380° neben viel Oxytrimesinsäure ¹⁵²⁾; beim Erhitzen von p-oxybenzoesäuren Alkalien im Kohlendioxydstrome bei höherer Temperatur ¹⁵³⁾. Ferner durch Oxydation von a-Aldehydosalicylsäure oder von m-Aldehydo-p-Oxybenzoesäure durch Kaliumpermanganat oder durch Schmelzen mit Kaliumhydroxyd ¹⁵⁴⁾; durch Schmelzen von a-m-Xylol ¹⁵⁵⁾ oder von a-m-Xylolsulfosäure ¹⁵⁶⁾ ¹⁵⁶⁾ mit Kaliumhydroxyd; endlich durch Erhitzen von Salicylsäure mit Tetrachlorkohlenstoff und Natriumhydroxyd auf 120° bis 130° neben wenig o-Oxyisophtalsäure ¹⁵⁷⁾.

Die *a*-Oxyisophtalsäure stellt man am besten dar durch die Einwirkung des Kohlendioxyds auf ein Gemisch von 3 Mol. Phenolnatrium und 1 Mol. Phenolkalium bei der Temperatur von 120° bis 160°, und erhitzt zuletzt auf 300° bis 320°¹⁵⁸). Durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Wasser wird die Säure in langen Nadeln erhalten, welche meist unter 60° gegen einander geneigt erscheinen¹⁵⁹) und über 300° schmelzen. Die wässrige Lösung wird durch Ferrichlorid kirschroth gefärbt.

Die Säure löst sich in 5000 Thln. Wasser von 10°, in 3000 Thln. von 24° und in 158,5 Thln. von 100°. Sie ist sehr leicht löslich in Alkohol, leicht in Aether und unlöslich in Chloroform (Trennung von Oxytrimesinsäure). Bei der Destillation zerfällt sie in Kohlendioxyd, Phenol und Salicylsäure. Beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure auf 200° in Kohlendioxyd und Phenol; beim Erhitzen des Kaliumsalzes im Wasserstoffstrom entsteht viel *p*-Oxybenzoesäure¹⁵⁸).

a-Oxyisophtalsäure-Salze¹⁵²)¹⁵⁶).

Bariumsalz ($C_8H_4O_5$) Ba. Krystallisirt in zarten Nadeln.

Cadmiumsalz ($C_8H_4O_5$) Cd + $5\frac{1}{2} H_2O$. Bildet sich aus dem Ammonsalze mit Cadmiumnitrat nach einiger Zeit in schönen kurzen Nadeln.

Calciumsalz. ($C_8H_4O_5$) Ca krystallisirt in sehr kleinen compacten Nadeln, welche in Wasser leicht löslich sind. — ($C_8H_3O_5$)₂. Ca₃ + 5 H₂O bildet kleine Warzen, welche in Wasser schwer löslich sind.

Natriumsalz ($C_8H_4O_5$) Na₂ + 2 H₂O. Krystallisirt in langen, flachen Nadeln.

Silbersalze. ($C_8H_4O_5$) Ag₂ bildet einen amorphen, schleimigen Niederschlag, welcher in Ammoniak leicht löslich ist. — $C_8H_5O_5$. Ag entsteht, wenn man zu der Lösung des neutralen Ammonsalzes Essigsäure setzt und mit Silbernitrat fällt. Das Salz ist in siedendem Wasser löslich, und krystallisirt daraus in feinen Nadeln.

a-Oxyisophtalsäure-Aether¹⁵⁵).

Dimethyläther $C_8H_4O_5 \cdot (CH_3)_2$. Entsteht in methylalkoholischer Lösung mit trockner Salzsäure. Aus etwas verdünntem Holzgeist krystallisirt er in ausgezeichnet schönen, grossen, flachen Nadeln vom Schmelzpunkt 96°.

Diäthyläther $C_8H_4O_5 \cdot (C_2H_5)_2$. Entsteht auf dieselbe Weise und krystallisirt aus wässriger Lösung in locker verfilzten Nadeln. Der Schmelzpunkt liegt bei 52°.

a-Oxyisophtalsäureamid $C_8H_3(OH)(CO \cdot NH_2)_2$ ¹⁵⁵). Wird aus den Estern der Säure durch alkoholisches Ammoniak in Gestalt kleiner mikroskopischer Blättchen vom Schmelzpunkt 250° erhalten, welche in Wasser fast unlöslich sind, sich aber aus Alkohol gut umkrystallisiren lassen.

a-Methoxyisophtalsäure $C_8H_3(OCH_3)(COOH)_2$, (COOH:COOH:OCH₃ = 1:3:4). Die Säure wird aus dem *a*-*m*-Xylenolmethyläther durch Oxydation mit Permanganat im Wasserbade¹⁶⁰), und auf dieselbe Weise aus der *p*-Homosalicylmethyläthersäure¹⁵⁹) erhalten. Die Säure schmilzt bei 245° [nach Schall¹⁵⁹) bei 261°], sublimirt schon unter dieser Temperatur in schönen langen Nadeln, und ist in kaltem Wasser schwer, in heissem leicht löslich. Die wässrige Lösung giebt mit Ferrichlorid eine braungelbe, flockige Fällung. Durch einstündiges Erhitzen mit concentrirter Jodwasserstoffsäure geht sie in die *a*-Oxyisophtalsäure über.

Das Kupfersalz bildet einen unlöslichen, blaugrünen Niederschlag.

Das Silbersalz bildet einen käsigen Niederschlag, welcher aus heissem Wasser in Nadeln krystallisirt.

2) *v*-Oxyisophtalsäure $C_8H_3(OH)(COOH)_2$; (COOH:COOH:OH = 1:3:2). Ist durch Schmelzen von (*v*-)*m*-Aldehydsalicylsäure¹⁶¹) und von *v*-Sulfaminisophtalsäure¹⁶²) mit Kaliumhydroxyd erhalten worden, sowie durch Oxydation von α -Naphtolacetat mit Chromtrioxyd und Essigsäure¹⁶⁴). Neben viel *a*-Oxyisophtalsäure entsteht sie auch beim Erhitzen von Phenol mit Tetrachlorkohlenstoff und Kaliumhydroxyd¹⁶³). Den Aethylester der Säure erhält man aus dem *v*-Amido-phthalsäureester mit salpetriger Säure¹⁶⁴).

Die *v*-Oxyisophtalsäure bildet lange, haarfeine Nadeln, welche, aus Wasser krystallisirt, bei 239°, nach längerem Trocknen im Wasserbade bei 243° bis 244° schmelzen. Die Krystalle enthalten 1 Mol. H₂O. Die wässrige und alkoholische Lösung fluoresciren blaviolett. Durch überschüssiges Alkali verschwindet die Fluorescenz, mit Ferrichlorid giebt die wässrige Lösung eine kirschrothe Färbung. Bei 24° löst sich die Säure in 700 Thln., bei 100° in 35 bis 40 Thln. Wasser; in Alkohol und Aether ist sie leicht, in Chloroform schwerer löslich. Beim Erhitzen zerfällt sie in Kohlendioxyd und Salicylsäure.

Bariumsalz bildet einen charakteristischen, körnig-krystallinischen, schwer löslichen Niederschlag.

Silbersalze. $C_8H_4O_5 \cdot Ag_2$ bildet mikroskopische, in Wasser fast unlösliche Krystalle. — Das primäre Salz $C_8H_5O_5 \cdot Ag$ ist in siedendem Wasser leicht löslich.

v-Oxyisophtalsäure-Diäthylester $C_8H_3(OH)(COOC_2H_5)_2$ ist als nicht destillirbares Oel durch die Behandlung von v-Amidophtalsäureester mit salpetriger Säure erhalten worden ¹⁶⁴).

v-Methoxyisophtalsäure $C_8H_3(OCH_3)(COOH)_2$ ¹⁶⁰) ist durch die Oxydation von o-Homosalicylmethyläthersäure durch Permanganat erhalten worden. Aus der alkalischen Lösung fällt sie als weisser krystallinischer Niederschlag, welcher aus heissem Wasser in Prismen krystallisirt, die unter Bräunung und Sublimation bei 216° bis 218° schmelzen. Die Säure ist in kaltem Wasser und in Aether leicht löslich. Mit Salzsäure zerfällt sie bei 110° in Oxyisophtalsäure und Methylchlorid.

3) s-Oxyisophtalsäure $C_8H_3(OH)(COOH)_2$; $(COOH:COOH:OH = 1:3:5)$. Die Säure erhält man durch Schmelzen von Rufgallussäure ¹⁶⁵) mit 6 Thln. oder von s-Sulfoisophtalsäure ¹⁴⁴) mit 10 Thln. Kaliumhydroxyd während 5 bis 6 Minuten. Nach dem Auflösen in Wasser und Ansäuern mit Salzsäure krystallisirt sie in farblosen Nadeln. Die Krystalle enthalten 2 Mol. Wasser, schmelzen bei 284° bis 285° ¹⁴⁴), nach Lönnes ¹⁴⁵) bei 288° (corr.); sie lösen sich in 3280 Thln. Wasser von 5°, sind in heissem Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich; sie sublimiren fast unzersetzt in Nadeln. Beim Erhitzen mit Salzsäure auf 210° findet keine Kohlendioxydabspaltung statt, bei der Destillation mit Kalk entsteht Phenol. Mit Ferrichlorid entsteht keine Rothfärbung, sondern in neutralen Lösungen ein rostbrauner Niederschlag, der in heissem Wasser fast unlöslich ist.

Bariumsalz $Ba \cdot C_8H_4O_5 + 3 H_2O$. Bildet mikroskopische Nadeln, welche in Wasser schwer löslich sind ¹⁶⁵).

Blaisalz bildet einen weissen Niederschlag, welcher unter dem Mikroskop aus gekreuzten Prismen besteht.

Kupfersalz $(C_8H_4O_5)_2 \cdot Cu_3 + 4 H_2O$. Bildet ein grünes, unlösliches Krystallpulver.

Silbersalz $C_8H_4O_5 \cdot Ag_2$. Bildet einen krystallinischen, in heissem Wasser unlöslichen Niederschlag. Das primäre Silbersalz, welches aus der wässerigen Lösung der Säure beim Versetzen mit Silbernitrat erhalten wird, krystallisirt in langen feinen Nadeln.

Zinksalz scheidet sich aus den Lösungen langsam in kleinen Prismen aus, ist aber in Wasser fast unlöslich ¹⁴⁶).

Dimethylester $C_8H_3(OH)(COOCH_3)_2$ ¹⁴⁴). Wird durch Einleiten von trockener Salzsäure in die holzgeistige Lösung der Säure und Füllen mit Wasser gewonnen. Er bildet feine Nadeln, welche bei 159° bis 160° schmelzen.

Diäthylester $C_8H_3(OH)(COOC_2H_5)_2$ ¹⁴⁴). Wird ebenso wie der vorige aus weingeistiger Lösung erhalten und bildet monokline Prismen vom Schmelzpunkt 103°. Die Ester sind schwierig in Natriumcarbonat, leicht in Kaliumhydroxyd löslich und werden aus diesen Lösungen durch Säuren unverändert wieder gefällt.

Tetrahydroisophtalsäure ²⁰⁹) $C_8H_8(COOH)_2$.

Die Isophtalsäure lässt sich nicht so leicht hydriren, wie die Terephtalsäure. Erst nach zwei- bis dreitägigem Kochen von (2 g) Säure mit Natriumamalgam in wenig Natronlauge ist die Reaction beendet. Aus Wasser krystallisirt sie in Nadeln, ist in heissem Wasser leicht, in kaltem ziemlich löslich. Schmelzp. 199°.

Silbersalz. Weisser Niederschlag.

Dimethyläther. Ist ein Oel, welches nicht krystallisirt.

Terephtalsäure.

Paraphtalsäure $C_8H_4(COOH)_2$ (1:4). Diese Säure wurde zuerst von Caillot ¹⁶⁶) aus dem Terpinol, welchem sie ihren Namen verdankt, durch die Einwirkung der Salpetersäure erhalten. Die Säure entsteht immer bei der Oxydation von Paraderivaten des Benzols, welche kohlenstoffhaltige Seitenketten enthalten. So aus dem Paraxylol, aus p-Diäthylbenzol ¹⁸¹), aus Amyltoluol ¹⁸²), aus dem Cymol, dem Cuminol ¹⁶⁷), dem Curcumin ¹⁸³), aus der Paratoluylsäure ¹⁶⁸) durch Oxydation mit Chromsäuregemisch. Sie entsteht ferner bei der Oxydation von Terpinol ¹⁶⁶), dem Cajeputöl, dem Rosmarinöl ¹⁸⁵), dem Citronenöl, dem Römisch-Camillenöl ¹⁸⁴), dem Thymen ($C_{10}H_{16}$, im Thymiaöl) mittelst Salpetersäure ¹⁶⁹). Sie ist erhalten worden beim Schmelzen von p-sulfobenzoesäurem Kalium mit Natriumformiat ¹⁷⁰). Auf dem Nitrilwege kann man sie aus dem p-benzoldisulfosaurem ¹⁷¹), dem p-chlorbenzolsulfosaurem ¹⁷²), oder dem p-brom-

benzolsulfosaurem ¹⁷³⁾ ¹⁷⁴⁾ ¹⁷⁶⁾ Kalium durch Destillation mit entwässertem Blutlaugensalz und Verseifen des entstandenen Nitrils erhalten. Endlich kann sie aus der p-Amidobenzoësäure ¹⁸³⁾ durch Diazotiren in Gegenwart von Cuprocyanalkalium und Verseifung der entstandenen p-Cyanbenzoësäure erhalten werden.

Zur Darstellung ¹⁷⁶⁾ wird am zweckmässigsten p-Xylol oder p-Dimethylbenzol verwandt, indem man durch längeres Kochen mit Chromsäuregemisch die Methylgruppen in Carboxyle überführt. Da die Säure in Wasser kaum löslich ist, lässt sie sich leicht reinigen. Auch das Römisch-Kümmelöl, das Destillationsproduct der Samen von *Cuminum Cyminum*, lässt sich als Ausgangsmaterial benutzen, dessen Hauptbestandtheil, das Cuminal oder der p-Isopropylbenzaldehyd, mit Chromsäuregemisch ebenfalls leicht in Terephtalsäure übergeht.

Die Terephtalsäure bildet ein in Wasser fast unlösliches Pulver, welches, aus den Salzen mit Säuren ausgefällt, mikrokristallinisch ist. Auch in Aether und Chloroform ist sie unlöslich, so dass man sie dadurch von anderen Säuren leicht trennen kann. Sie sublimirt unzersetzt und ohne Anhydridbildung, ohne vorher zu schmelzen, wodurch sie von Phtalsäure bezw. Isophtalsäure unterschieden werden kann.

Beim Erhitzen mit Kalk liefert sie Benzol; durch Natriumamalgam wird sie zu Hydroterephtalsäure ¹⁸⁰⁾ ($C_8H_8O_4$) reducirt. Durch die Einwirkung von 80 Thln. Jodwasserstoffsäure wird als einziges Product Heptan gebildet ¹⁷⁹⁾. Sie bildet kein Anhydrid, auch nicht bei der Einwirkung von Acetylchlorid auf das Silbersalz, wobei Terephtalsäure und Essigsäureanhydrid entsteht ¹⁷⁸⁾. Aus der geringen Anfangsgeschwindigkeit der Esterbildung beim Erhitzen mit Isobutylalkohol wird geschlossen, dass beide Carboxylgruppen an tertiären Kohlenstoff gebunden sind.

Ammoniumsalz $C_8H_4O_4 \cdot (NH_4)_2$. Kleine, stark glänzende Krystalle ¹⁸⁷⁾.

Calciumsalz $C_8H_4O_4 \cdot Ca + 3H_2O$. Bildet kleine Krystalle, ist bei 6° in 1213,8 Thln. Wasser löslich ¹⁸⁷⁾.

Bariumsalz $C_8H_4O_4 \cdot Ba + 4H_2O$. Krystallisirt in kleinen Tafeln und ist in 355,4 Thln. Wasser bei 5° löslich ¹⁸⁷⁾.

Silbersalz $C_8H_4O_4 \cdot Ag_2$. Weissner Niederschlag ¹⁶⁶⁾.

Methylester, Dimethylterephtalat $C_8H_4O_4 \cdot (CH_3)_2$. Wird durch Einwirkung von Methylalkohol auf Terephtalsäurechlorid erhalten ¹⁸⁸⁾, krystallisirt in langen flachen Nadeln und bildet dadurch ein charakteristisches Derivat der Terephtalsäure. Er schmilzt bei 140° ¹⁸⁹⁾ und lässt sich ohne Zersetzung sublimiren.

Aethylester, Diäthylterephtalat $C_8H_4O_4 \cdot (C_2H_5)_2$. Bildet lange Prismen vom Schmelzpunkt 44° ¹⁸⁹⁾, und ist in kaltem Alkohol leicht löslich.

Propylester, Dipropylterephtalat $C_8H_4O_4 \cdot (C_3H_7)_2$. Wird aus dem Silbersalz mit Propyljodid erhalten; um die Einwirkung zu mildern, vermischt man mit 2 bis 3 Thln. Sand ¹⁹⁰⁾. Er bildet weisse, zolllange Nadeln, welche leicht löslich in heissem Alkohol und in Aether, und bei 31° schmelzen.

Isopropylester, Diisopropylterephtalat $C_8H_4(CO_2)_2 [CH(CH_3)_2]_2$. Wird wie der vorige mit Isopropyljodid erhalten, krystallisirt in glänzenden, weissen Blättchen vom Schmelzpunkt 55° bis 56° ¹⁹⁰⁾.

Butylester, Dibutylterephtalat $C_8H_4O_4 \cdot (C_4H_9)_2$ ¹⁹⁰⁾. Bildet ein farbloses, nicht erstarrendes Oel.

Isobutylester, Diisobutylterephtalat $C_8H_4O_4 \cdot [CH_2CH(CH_3)_2]_2$. Wurde aus dem Terephtalylchlorid und Isobutylalkohol dargestellt. Er bildet blendend weisse, fettglänzende Blättchen, die bei 52,5° schmelzen und in Aether leicht löslich sind.

Tertiärer Butylester ist von Berger vergeblich darzustellen versucht worden. Aus dem Chlorid und Trimethylcarbinol konnten irgend erhebliche Mengen nicht erhalten werden.

Isamylester $C_8H_4O_4 \cdot (C_5H_{11})_2$. Bildet in Alkohol leicht lösliche Schuppen.

Phenylester $C_8H_4O_4 \cdot (C_6H_5)_2$. Wurde aus Phenol und Terephtalylchlorid dargestellt. Er bildet feine, farblose Nadeln (aus Alkohol) vom Schmelzpunkt 191° ¹⁹¹⁾.

Terephtalsäurechlorid, Terephtalylchlorid $C_6H_4(COCl)_2$ ¹⁹¹⁾. Wird aus Terephtalsäure durch Phosphorpentachlorid erhalten. Es bildet farblose Nadeln, welche bei 77° schmelzen und bei 259° sieden ¹⁹⁰⁾.

Terephtalsäureamid $C_8H_4(CONH_2)_2$ ¹⁸⁸⁾. Wurde aus dem Chlorid und Ammoniak als amorpher, in allen Lösungsmitteln unlöslicher Körper erhalten.

Terephtalaminsäure ¹⁸³⁾ $C_8H_4(CONH_2)COOH$, (1:4). Wird aus der p-Cyanbenzoësäure durch Kochen mit Bariumcarbonat und Wasser erhalten. Sie ist in kaltem Wasser schwer, in heissem leicht löslich, und krystallisirt in mikrosko-

pischen Blättchen. Sie löst sich ferner leicht in Alkohol, Aether und warmer Essigsäure, und schmilzt bei 214° . Mit Natronlauge gekocht, entsteht Terephtalsäure.

Terephtalsäure-Nitril, p-Dicyanbenzol $C_6H_4(CN)_2$ entsteht aus dem Amid mittelst Phosphorpentoxyd ¹⁸⁸⁾, sowie aus dem p-brombenzolsulfosauren Calcium durch Destillation mit entwässertem Blutlaugensalz ¹⁷⁸⁾ ¹⁷⁴⁾ ¹⁷⁶⁾, statt dessen kann man auch das p-disulfosaure oder das p-chlorsulfosaure ¹⁷⁹⁾ Salz anwenden. Der Schmelzpunkt liegt bei 215° ¹⁷⁶⁾ ¹⁹²⁾. Es ist in kaltem Alkohol sowie in kochendem Aether schwer löslich.

Terephtalsäure-Aldehyd $C_6H_4(CHO)_2$ ²²⁵⁾. Entsteht beim Kochen von p-Xylylenchlorid $p-C_6H_4 \cdot (CH_2Cl)_2$ durch die Einwirkung von (1 Thl.) Bleinitrat und (20 Thln.) Wasser, oder aus p-Xylylenbromid $C_6H_4 \cdot (CH_2Br)_2$, Schmelzpunkt $143,5^{\circ}$, auf dieselbe Weise ²²⁴⁾, oder durch Eintragen des Bromids in 5 Thle. kalte rauchende, von salpetriger Säure befreite Salpetersäure ²²⁴⁾, ferner beim Kochen des p-Xylylentetrachlorids $C_6H_4(CHCl_2)_2$ mit Wasser. Aus siedendem Wasser krystallisirt er in feinen Nadeln vom Schmelzpunkt 116° . Er ist mit Wasserdämpfen schwer flüchtig, löst sich in 6 Thln. siedenden Wassers, wenig in kaltem, ziemlich leicht in Aether, sehr leicht in Alkohol. Mit alkoholischem Cyankalium entsteht eine amorphe, bei 170° bis 174° schmelzende, wahrscheinlich polymere Substanz. Durch Oxydation mit Chromsäuregemisch erhält man die Säure. Mit Hydroxylamin entsteht Terephtalaloxim $C_6H_4(CHNOH)_2$ ²²⁶⁾.

Die Phenylhydrazinverbindung des Terephtalaldehyds schmilzt bei 230° ²²⁴⁾.

Nitroterephtalaldehyd ²²⁴⁾ $C_6H_3(NO_2)(COH)_2$. Die Lösung des Aldehyds in concentrirter Schwefelsäure wird behufs Nitrirung auf 150° erwärmt und mit einer Lösung von Kaliumnitrat in concentrirter Schwefelsäure versetzt, die Temperatur bleibt noch 10 bis 15 Minuten auf 110° bis 115° , dann wird in kaltes Wasser gegossen und das Product mit Aether ausgezogen. Der Nitroterephtalaldehyd krystallisirt aus Aether in Rhomboëdern, ist leicht löslich in Alkohol, schwerer in Aether und heissem Wasser, schmilzt bei 86° und sublimirt in grossen Nadeln. Mit Aceton und Natronlauge giebt er die Indigoreaction.

Terephtalaldehydsäure ²²⁴⁾ $C_6H_4(COH)COOH$. Entsteht bei der Einwirkung von kalter rauchender salpetrigsäurefreier Salpetersäure auf p-Xylylenbromid gleichzeitig mit Terephtalaldehyd, und wird mittelst Sodalösung von diesem getrennt; oder durch Oxydation des Terephtalaldehyds mit der berechneten Menge Kaliumpyrochromat und Schwefelsäure. Sie krystallisirt in Nadeln, die in Aether und Chloroform nicht leicht löslich, schwer in heissem Wasser sind; sie schmilzt bei 255° und ist sublimirbar. Mit Dimethylanilin und Chlorzink condensirt sie sich zu leucomalachitgrüncarbonsaurem Zink, kugelige bis prismatische Krystalle vom Schmelzpunkt 147° . Die Phenylhydrazinverbindung der Aldehydsäure schmilzt bei 226° .

Terephtalaldehydsäureäthylester $C_6H_4(COOC_2H_5)_2$. Wird aus der Aldehydsäure mit Alkohol und Salzsäure erhalten; er krystallisirt in Spiessen.

Nitroterephtalaldehydsäuren. 1) $C_6H_3(COH)(NO_2)COOH$. Schmelzpunkt 180° . Entsteht, wenn man 4 Thle. Aldehydsäure in 12 Thln. Schwefelsäure löst, auf 105° erwärmt, mit 3 Thln. Kaliumnitrat (in Schwefelsäure) versetzt, die Mischung auf 110° hält, nach dem Erkalten in 150 Thle. Wasser giesst, die filtrirte Lösung mit Aether auszieht und aus Wasser umkrystallisirt. Sie bildet vierseitige, nadelförmig Prismen, ist leicht in Aether und Alkohol löslich, schwer in Chloroform. Mit Aceton giebt dieselbe die Indigoreaction.

Aethyläther, dargestellt durch Behandeln der Säure mit Alkohol und Chlorwasserstoffgas, ist ein Oel.

2) $C_6H_3(COH)(NO_2)COOH$. Schmelzpunkt 184° . Findet sich bei der Darstellung der vorigen in der letzten Mutterlauge.

Terephtalophenon ²²⁶⁾ $C_6H_4(COC_6H_5)_2$, (1 : 4). Wurde von Zincke aus p-Dibenzylbenzol durch Oxydation erhalten, besser wird es aus Terephtalylchlorid und Benzol in Gegenwart von Aluminiumchlorid erhalten. 5 g des Chlorids werden in 20 g reinem Benzol gelöst, und das Gemisch aus einem Tropftrichter langsam zu 7 g Aluminiumchlorid, in 21 g Ligroin suspendirt, zutropfen gelassen. Man erwärmt auf dem Wasserbade bis keine Salzsäure mehr entweicht, giesst den grössten Theil des Ligroins ab, setzt Wasser oder Eis zu dem Rückstande und zieht mit Aether aus. Aus dem Ligroin- und Aetherauszug erhält man nach dem Waschen mit verdünnter Natronlauge reines Phtalophenon in kleinen weissen Blättchen vom Schmelzpunkt 159° bis 160° .

Terephtalophenonmonoxim ²²⁷) $C_6H_4 \begin{matrix} \diagup C O C_6H_5 \\ \diagdown C (NOH) C_6H_5 \end{matrix}$. Wird aus Terephtalophenon mit 1 Mol. Hydroxylaminchlorhydrat und 1 Mol. Alkali in alkoholischer Lösung am Rückflusskühler erhalten. Es krystallisiert aus verdünntem Alkohol in kleinen Warzen vom Schmelzpunkt 212^0 bis 213^0 .

Terephtalophenondioxim ²²⁸) ²²⁷) $C_6H_4 [C (NOH) C_6H_5]_2$. Wird durch Einwirkung von 1 Mol. Terephtalophenon auf 3 Mol. Hydroxylaminchlorhydrat und 3 Mol. Natriumhydroxyd in concentrirter alkoholischer Lösung erhalten, welche einen Tag lang am Rückflusskühler gekocht wird. Nach Verjagen des Alkohols und Versetzen mit Wasser krystallisiert das Dioxim in weissen Krystallen vom Schmelzpunkt 235^0 .

Terephtalyläthyl, p-Phenylendiäthyldiketon ²²⁷) $C_6H_4 (CO C_2H_5)_2$ (?). Lässt man 5 g Terephtalylchlorid in wasserfreier ätherischer Lösung auf die berechnete Menge Zinkäthyl in ätherischer Lösung einwirken, setzt vorsichtig Wasser zu und zieht mit Aether aus, so erhält man nach dem Waschen mit verdünnter Lauge glänzende, weisse Nadeln vom Schmelzpunkt 220^0 . Da der Körper in keiner Weise auf Hydroxylamin reagirt, so ist er wahrscheinlich als ein ϵ -Lacton anzusehen, analog dem Diäthylphtalid: $C_6H_4 \begin{matrix} \diagup C (C_2H_5)_2 (1) \\ \diagdown COO (4) \end{matrix}$, mit Phenylhydrazin verbindet es sich leicht.

Halogensubstitutionsproducte der Terephtalsäure.

Chlorterephtalsäure $C_6H_3Cl(COOH)_2$ ²¹⁰). Entsteht bei der Einwirkung von (1 Thl.) Amidophtalsäure auf (1,2 Thle.) concentrirte Salzsäure und (3 Thle.) Cuprochlorid in Gegenwart von (0,4 Thl.) Natriumnitrit, welches man unter Erwärmen und heftigem Umschütteln langsam hinzutropfen lässt.

Die Monochlorphtalsäure fällt dabei als gelblichweisser Niederschlag. Derselbe ist in viel heissem Wasser, sowie in Alkohol und Aether löslich. Die Krystalle schmelzen über 300^0 .

Das Silbersalz bildet einen weissen Niederschlag, der sich am Licht etwas bräunt.

Chlorterephtalsäuremethylester ²¹⁰) $C_6H_3Cl(COOCH_3)_2$. Entsteht beim Einleiten von trockner Salzsäure in die Holzgeistige Lösung. Der Aether krystallisiert aus Methylalkohol in seidenglänzenden Blättchen vom Schmelzpunkt 60^0 .

Chlorterephtalsäureäthylester ²¹⁰) $C_6H_3Cl(COOC_2H_5)_2$. Wird ebenso erhalten und bildet ein nicht erstarrendes Oel.

Chlorterephtalylchlorid ²¹⁰) $C_6H_3Cl(COCl)_2$ wird mittelst Penta-chlorid erhalten und siedet über 300^0 .

Chlorterephtalsäureamid ²¹⁰) $C_6H_3Cl(CONH_2)_2$. Entsteht aus dem Chlorid mittelst Ammoncarbonat. Es ist in Wasser schwer löslich und krystallisiert aus verdünntem Alkohol in weissen Krusten. Schmelzpunkt oberhalb 300^0 .

Bromtereptalsäure $C_6H_3Br(COOH)_2 + H_2O$. Diese Säure entsteht durch Oxydation der Brom-p-toluylsäure $C_6H_3Br(CH_3)COOH$ mittelst Permanganat. Sie bildet mikroskopische Nadeln vom Schmelzpunkt 304^0 bis 305^0 , ist fast unlöslich in kaltem Wasser und Aether, leicht in heissem Wasser und Alkohol. In grösseren Krystallen kann man sie aus überhitztem Wasser oder aus Salzsäure bei 200^0 erhalten. Sie enthält noch bei 120^0 1 Mol. Wasser, das erst bei 160^0 entweicht.

Beim Schmelzen mit Natriumhydroxyd entsteht Kohlendioxyd, Phenol, Bromwasserstoff und Oxytereptalsäure ¹⁹⁵).

Kupfersalz bildet einen hellblauen, krystallinischen Niederschlag. — Silbersalz $C_6H_3BrO_4 \cdot Ag_2$. Bildet weisse, unlösliche Flocken. — Kaliumsalz bildet seidenglänzende Nadeln; Bleisalz einen weissen, flockigen Niederschlag.

Methylester $C_6H_3BrO_4 \cdot (CH_3)_2$. Wird aus dem Chlorid der Säure mit Methylalkohol in concentrirch gruppirten Nadelchen erhalten vom Schmelzpunkt 42^0 und dem Siedepunkt über 300^0 ¹⁹⁴).

Bromtereptalsäure-Chlorid $C_6H_3Br(COCl)_2$ ¹⁹⁴). Bildet ein farbloses Oel vom Siedepunkt (corr.) $304,5^0$ bis $305,5^0$. Es wird von Wasser langsam zersetzt.

Bromtereptalsäure-Amid $C_6H_3Br(CONH_2)_2$. Wird aus dem Chlorid erhalten, krystallisiert aus heissem Wasser in Nadeln vom Schmelzpunkt 270^0 , und ist unlöslich in Alkohol und Aether.

Dibromtereptalsäure $C_6H_2Br_2(COOH)_2$ ¹⁹⁶), $(COOH:COOH:Br:Br = 1:4:3:6)$. Entsteht neben anderen Säuren beim Kochen während 20 Stunden

von 1 Thl. Dibromcymol $C_6H_2Br_2(CH_3)C_3H_7$ mit 6 Thln. Salpetersäure und 12 Thln. Wasser, oder durch Oxydation von Dibromtoluylsäure mittelst Permanganats in schwach alkalischer Lösung ^{2.8)}. Bildet glänzende Blättchen, welche bei 320° noch nicht schmelzen, ist wenig löslich in heissem Wasser, Benzol, Ligroin, leicht in Alkohol, Aether und Eisessig. Die Salze sind meist in Wasser leicht löslich.

Bariumsalz $C_8H_2Br_2O_4 \cdot Ba + 2H_2O$. Krystallisiert aus Alkohol in kleinen Nadeln, die bei 150° 1 Mol. H_2O enthalten, aus Wasser mit 5 Mol. H_2O .

Calciumsalz $C_8H_2Br_2O_4 \cdot Ca + 4H_2O$. Leicht lösliche mikroskopische Nadeln. Aethylester $C_8H_2Br_2O_4 \cdot (C_2H_5)_2$. Aus Weingeist in perlmutterglänzenden Blättchen. Schmelzpunkt 121°, Siedepunkt ca. 335°.

Cyanterephthalsäure ²¹⁰⁾ $C_6H_3(CN)(COOH)_2$. Kann vielleicht auch als Phtalimidcarbonsäure aufgefasst werden: $C_6H_3(COOH) \begin{matrix} CO \\ | \\ CNH > O \end{matrix}$. Diese Säure, welche das Nitril der Trimellithsäure darstellt, erhält man aus (1 Thl.) Amidoterephthalsäure und (1 Thl.) concentrirter Salzsäure durch Einleiten von Salpetersäure und Eintragen der gebildeten Diazoverbindung in eine siedende Cyankaliumkupfersulfatlösung. Letztere wird aus einer heissen Lösung von 6 g Kupfersulfat in 50 g Wasser, in welche allmählig 10 g Cyankalium eingetragen werden, erhalten. Die Säure ist in Wasser und Aether leicht löslich, und bildet eine gelbe amorphe Masse.

Azo-, Nitro- und Amidoterephthalsäuren.

Azoxyterephthalsäure ²¹¹⁾ $C_6H_3(COOH)_2N-N.C_6H_3(COOH)_2$, (1.2.4). Die

Säure entsteht aus Azoxyterephthalaldehydsäure durch Oxydation der berechneten Menge Permanganat bei gelinder Wärme in Form gelblicher mikroskopischer Blättchen. Sie ist leicht löslich in Alkohol und Aether, wenig in kaltem, ziemlich in heissem Wasser. Die ätherische Lösung zeigt schwache bläuliche Fluorescenz. Bei 250° bis 280° tritt Zersetzung ein.

Die Alkalisalze sind schwach gelblich. — Das Ammonsalz krystallisiert aus Wasser in centimeterlangen Prismen. — Das Silbersalz bildet einen gelben lichtempfindlichen Niederschlag.

Hydrazoterephthalsäure ²¹¹⁾ $C_6H_3(COOH)_2.NH.NH.C_6H_3(COOH)_2$. Die Säure entsteht aus der Azoxyssäure durch gelindes Erwärmen mit Natriumamalgam in concentrirter alkalischer Lösung. Sie scheidet sich beim Ansäuern als weisser krystallinischer Niederschlag ab, ist schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Sie ist ausserordentlich leicht oxydirbar, indem sich die Lösung rasch orangegelb färbt; noch leichter durch saure Oxydationsmittel.

Azoterephthalsäure ²¹¹⁾ $C_6H_3(COOH)_2.N_2.C_6H_3(COOH)_2$. Die Säure wird aus der Hydrazoverbindung in eisessiger Lösung mit überschüssigem Natriumnitrit auf dem Wasserbade erhalten. Nach dem Versetzen mit Wasser scheiden sich beim Erkalten gelbe Nadeln ab, welche in Wasser schwer, in Alkohol und Aether ziemlich leicht löslich sind. Sie zersetzt sich über 200°, ohne zu schmelzen.

Auch aus der Nitroterephthalsäure kann die Azosäure erhalten werden, wenn man diese in alkalischer Lösung allmählig mit Natriumamalgam versetzt, wobei Anfangs mit Eis gekühlt, später erwärmt wird. Schwefelsäure fällt ein Gemisch von Azo- und Hydrazosäure, welches dann durch Natriumnitrit in reine Azosäure verwandelt wird.

Azoxyterephthalaldehydsäure ²¹¹⁾ $\begin{matrix} HOOC \\ | \\ C_6H_3.N-N.C_6H_3 \\ | \\ HOC \end{matrix} \begin{matrix} COOH \\ | \\ COH \end{matrix}$, (1.2.4).

Fein gepulverter Nitroterephthalaldehyd wird in 10 Thln. Wasser suspendirt, unter Abkühlen mit Eis tropfenweise mit kalt gesättigter Cyankaliumlösung versetzt, bis der Aldehyd sich mit tiefrother Farbe aufgelöst hat. Beim Eingiessen in verdünnte Schwefelsäure fällt die Säure aus; durch Aufnehmen mit Aether und Ligroin wird sie von rothen Harzen befreit und in gelblichen büschelförmigen Nadeln erhalten. Nach dem Umkrystallisiren aus Aether und Ligroin bildet sie fast farblose Nadeln, welche leicht in Aether, Alkohol, Chloroform, schwer in Ligroin, fast unlöslich in Wasser sind. Beim Erhitzen bräunt sie sich bei 240° und zersetzt sich bei 280°. Sie reducirt ammoniakalische Silberlösung in der Kälte, färbt schwefelsaure Fuchsinlösung und giebt ein schön krystallisirendes Phenylhydrazid. Letzteres erhält man als orangegelben Niederschlag, wenn man in eisigsaurer Lösung mit Phenylhydrazinacetat fällt. Es bildet kleine goldgelbe Blättchen.

Nitroterephthalsäure $C_6H_3(NO_2)(COOH)_2$. Diese Säure entsteht, wenn man 2 Thle. Terephthalsäure allmählig in ein Gemisch von 15 Thln. entrötheter rauchender Salpetersäure und 22,5 Thln. krystallisirter Pyroschwefelsäure bringt, bis zur Lösung erwärmt, und mit Wasser fällt¹⁹⁷). Sie bildet blumenkohlähnliche Aggregate, ist leicht löslich in heissem Wasser und heissem Alkohol¹⁹⁷). Ihr Schmelzpunkt liegt bei 270°. Ihre Ester sind krystallinisch.

Nitroterephthalsäuredimethylester $C_6H_3(COOCH_3)(NO_2)COOCH_3$. (1.2.4). Entsteht aus dem Silbersalz mit Jodmethyl am Rückflusskühler. Aus der ätherischen Lösung krystallisiren prachtvolle Prismen vom Schmelzp. 70°²¹⁰).

Nitroterephthalsäureamid $C_6H_3(NO_2)(CONH_2)_2$. Wird aus dem Terephthalsäureamid durch rauchende Salpetersäure in Prismen erhalten¹⁹⁷).

Amidoterephthalsäure $C_6H_3(NH_2)(COOH)_2$. Wird aus Nitroterephthalsäure durch Reduction mit Zinn und Salzsäure gewonnen, und bildet citronengelbe dünne Prismen¹⁹⁷). Beim Erhitzen zersetzt sie sich ohne zu schmelzen. Sie ist wenig löslich in kaltem Wasser, Alkohol, Aether. Die Lösungen in Wasser oder Alkalien zeigen eine starke Fluorescenz. Die Ester sind krystallinisch.

Amidoterephthalsäuredimethylester $C_6H_3(COOCH_3)(NH_2)COOCH_3$. (1.2.4). Entsteht aus dem Nitroester durch Reduction oder aus dem Silberamidoterephthalat mit Methyljodid, krystallisirt aus Aether. Schmelzpunkt 126°. Die alkoholische und ätherische Lösung fluorescirt stark blau²¹⁰).

Das salzsaure Salz bildet weisse Nadeln und ist sehr unbeständig.

Das Platindoppelsalz $[C_6H_3(NH_2Cl)(COOCH_3)_2]_2PtCl_4$ bildet einen schön krystallisirten Niederschlag.

p-Diamidoterephthalsäureäthylester²¹²) $C_6H_3(NH_2)_2(COOC_2H_5)_2$. Löst man den Diimidosuccinylbernsteinsäureester in 20 Thln. concentrirter Schwefelsäure, und setzt allmählig die 2 At. entsprechende Menge Brom hinzu, so entweicht Bromwasserstoff, indem sich die Flüssigkeit trübt. Giesst man dieselbe nach möglichster Entfernung des Broms auf mit Schwefigsäure benetztes Eis, so scheidet sich der Diamidoterephthalsäureester als sehr schwer lösliches Sulfat aus. Durch Natriumacetatlösung erhält man den Ester selbst in Gestalt orangegelber Flocken, welche aus heissem Alkohol in goldgelb glänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt 168° gewonnen werden.

Wird der Körper nach der Sandmeyer'schen Methode in salzsaurer Lösung diazotirt und mit einer Lösung von Cuprochlorid in Salzsäure erwärmt, die so entstandene Dichlorterephthalsäure in der Kälte mit Natriumamalgam behandelt, so resultirt Terephthalsäure.

Schwefelderivate der Terephthalsäure.

Dithioterephthalsäure $C_6H_4(COSH)_2$. Wurde aus Terephthalsäurephenylester und alkoholischem Kaliumhydrosulfid erhalten¹⁹¹). Sie ist amorph, nicht unzersetzt flüchtig, sehr schwer löslich in Alkohol.

Terephthalsulfosäure $C_6H_3(SO_3OH)(COOH)_2$. Wird durch Erhitzen von Terephthalsäure mit stark rauchender Schwefelsäure auf 200° erhalten¹⁹⁸) oder besser auf 250° bis 260°¹⁹⁶). Zur Darstellung verwendet man 10 g Terephthalsäure und 24 g eines Gemisches von gleichen Theilen Schwefeltrioxyd und Schwefelsäure und erhitzt 8 bis 10 Stunden auf 250° bis 260° im Rohr. Man giesst alsdann in Wasser. Die Hälfte der Terephthalsäure ist unverändert geblieben. Das Filtrat wird mit Bleicarbonat gefällt und mit Schwefelwasserstoff die Säure entbleit. Auch durch Oxydation von Sulfamintoluylsäure¹⁹⁹) durch 5 proc. Permanganatlösung oder von p-Toluylsulfosäure oder p-Xyloisulfosäure²⁰⁰) mittelst Permanganats ist sie erhalten worden. Sie bildet eine hygroscopische Masse. Beim Schmelzen des Kaliumsalzes mit Natriumformiat wird Terephthalsäure gebildet. Ihre Salze sind in Wasser leicht löslich, unlöslich in Alkohol. Aus wässriger Lösung wird sie durch Alkohol gelatinös gefällt.

Bariumsalze. Monobariumterephthalsulfonat $[C_6H_3(SO_3)(CO_2H)_2]_2Ba + 5H_2O$. Wird krystallisirt erhalten durch Auflösen des zweibasischen Salzes in Salzsäure²⁰⁰). — Dibariumterephthalsulfonat $[C_6H_3(SO_3)(CO_2)COOH]_2Ba + H_2O$. Wird durch Fällung erhalten²⁰⁰), enthält nach Schoop¹⁹⁶) $1\frac{1}{2}H_2O$. Ist sehr leicht löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Alkohol. — Tribariumterephthalsulfonat $[C_6H_3(SO_3)(CO_2)_2]_2Ba_3 + 8H_2O$. Bildet einen krystallinischen, in kaltem Wasser fast unlöslichen, in heissem wenig löslichen Niederschlag²⁰⁰).

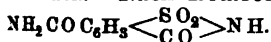
Bleiterephthalsulfonat $[C_6H_3(SO_3)(CO_2COOH)Pb + 2H_2O$. Ist sehr hygroscopisch.

Calciumterephthalsulfonat $[C_6H_3(SO_3)(CO_2COOH)Ca + 1\frac{1}{2}H_2O$. Ist pulverförmig¹⁹⁶).

Kaliumsalze. Monokaliumterephthalsulfonat $C_6H_4(SO_3K)(COOH)_2 + H_2O$. Bildet Tafeln oder Nadeln, ist sehr schwer in kaltem Wasser, leicht in heissem löslich¹⁹⁹. — Trikaliumterephthalsulfonat $C_6H_4(SO_3K)_3(CO_2K)_2 + H_2O$. Bildet warzige, sehr leicht lösliche Massen²⁰⁰.

Silbersalz $C_6H_4(SO_3Ag)(CO_2Ag)COOH$. Ist in Krystallkrusten erhalten worden.

Terephthalsulfosäureamid¹⁸⁶. Aus dem mittelst Pentachlorids aus dem Kaliumsalz erhaltenen Chlorid durch Eingiessen der Reaktionsmasse in wässriges Ammoniak erhalten. Es ist in Wasser unlöslich; aus Eisessig wurde es in filzigen Nadeln erhalten, die über 300^0 schmelzen und sich dabei unter Schwarzfärbung zersetzen. Nach Remsen und Burney²⁰⁰ hat es die Formel eines Sulfonids



Thioterephthalsäureamid $C_6H_4(CSNH_2)_2$ ²⁰¹. Wird aus dem Terephthalsäurenitril mit Schwefelwasserstoff in ammoniakalischem Alkohol erhalten, besitzt einen Schmelzpunkt von 263^0 , wobei es in Schwefelwasserstoff und Nitril zerfällt.

Terephthalamidin¹⁹² $C_6H_4(CNH.NH_2)_2 \cdot 2HCl$. Das Salz entsteht aus dem salzsauren Imidoäther mit alkoholischem Ammoniak. Es ist völlig unlöslich in absolutem Alkohol, bildet ein weisses Pulver, oder, aus Wasser umkrystallisiert, harte, glänzende, rhombische Krystalle.

Platin Salz bildet kleine, gelbe, schwer lösliche Krystalle; Sulfat kleine, schwer lösliche Säulen. — Nitrat bildet leichter lösliche, lange, dünne Nadeln.

Oxyterephthalsäure $C_6H_4(COOH)(OH)COOH$, (1:2:4).

Diese Säure entsteht aus Amidoterephthalsäure durch salpetrige Säure¹⁹⁷; ferner durch Schmelzen mit Kaliumhydroxyd aus Bromterephthalsäure¹⁸⁴, p-Xylenol²⁰², Carvacrol²⁰², Thymol²⁰², m-Oxy-p-toluylsäure¹⁹⁹ und Rußgallussäure¹⁸⁶. Man stellt sie aus der Amidoterephthalsäure dar durch Auflösen in Natronlauge, Ansäuern mit Schwefelsäure und Kochen mit der theoretischen Menge Kaliumnitrit¹⁹⁷. Sie bildet ein schwer lösliches Pulver, welches in Alkohol leicht, etwas schwerer in Aether löslich ist. Sie sublimiert, ohne zu schmelzen, zum Theil unzersetzt; mit Eisenchlorid giebt die wässrige Lösung eine violette Färbung. Bei der Destillation mit Sand erhält man Phenol und Kohlendioxyd, beim Erhitzen mit Salzsäure m-Oxybenzoesäure und Kohlendioxyd. Beim Zusammenschmelzen mit viel Natriumhydroxyd entsteht Salicylsäure und wenig m-Oxybenzoesäure.

Bariumoxyterephthalat $C_8H_4O_5 \cdot Ba + 3\frac{1}{2}H_2O$. Ziemlich leicht lösliche Blättchen, welche im Exsiccator $\frac{1}{2}$ Mol. Wasser verlieren¹⁹⁷.

Silberoxyterephthalat $C_8H_4O_5 \cdot Ag_2$. Unlöslicher Niederschlag¹⁹⁷.

Dimethylester $C_8H_4O_5 \cdot (CH_3)_2$. Entsteht aus der Säure mit Methylalkohol und Salzsäure; bildet seidenglänzende Nadeln vom Schmelzpunkt 94^0 und giebt mit Eisenchlorid violettblaue Färbung. In Alkalien ist er leicht löslich.

Acetyldimethylester $(COCH_3)C_8H_4O_5 \cdot (CH_3)_2$. Wird aus dem Dimethylester mit Acetylchlorid erhalten, bildet blumenkohlähnliche Drusen vom Schmelzpunkt 76^0 , und ist in Natriumhydroxyd unlöslich.

Methoxyterephthalsäure, **Oxyterephthalmethyläthersäure** $C_6H_3(OCH_3)(COOH)_2$ ²⁰⁴. Wird durch Oxydation von m-Homosalicylmethyläthersäure $C_6H_3(OCH_3)(CH_3)COOH$ mit Permanganat erhalten; oder durch Oxydation von Thymolmethyläther mit verdünnter Salpetersäure. Sie bildet kleine Prismen vom Schmelzpunkte 277^0 bis 279^0 , welche fast unlöslich in Wasser, wenig in heissem Wasser und Aether. Das Ammonsalz wird durch Bariumchlorid nicht gefällt. Mit Salzsäure auf 160^0 erhitzt, entsteht Methylchlorid und Oxyterephthalsäure.

Aethoxyterephthalsäure, **Oxyterephthaläthyläthersäure** $C_6H_3(OC_2H_5)(COOH)_2$. Entsteht durch Oxydation von Thymoläthyläther mit verdünnter Salpetersäure²⁰⁶, besitzt einen Schmelzpunkt von 253^0 bis 254^0 , ist unlöslich in kaltem Wasser, leicht in heissem, kaum in Aether, Benzol, etwas mehr in Alkohol.

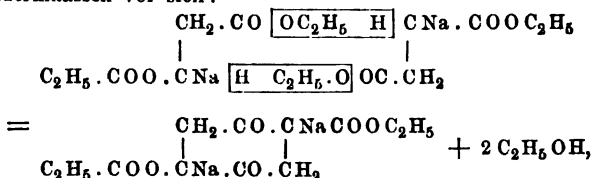
Dinitrooxyterephthalsäure $C_6H(NO_2)_2(OH)(COOH)_2$. Entsteht, wenn man 2 Thle. Oxyterephthalsäure mit 15 Thln. rauchender, nicht rother Salpetersäure und 22,5 Thln. Pyroschwefelsäure behandelt. Sie bildet grosse, goldgelbe Krystalle vom Schmelzpunkt 178^0 , welche in Wasser leicht löslich und durch Aether extrahierbar sind.

Anhang zu Oxyterephthalsäure.

Succinylobernsteinsäure²¹³⁾, Paradiketo-hexahydrobenzoldicarbonsäure, Chinontetrahydroterephthalsäure $C_6H_4O_2(COOH)_2$ (Constitutionsformel s. nebenstehend). Die Säure wurde zuerst von Herrmann aus ihrem durch Einwirkung von Natrium auf Bernsteinsäureester erhaltenen Aethyläther durch Verseifung (Stehenlassen in alkalischer Lösung) dargestellt. Sie bildet ein gelblichweisses mikrokristallinisches Pulver, das in weingeistiger Lösung durch Ferrichlorid violett gefärbt wird und beim Erwärmen Kohlendioxyd abspaltet, indem sie in Chinontetrahydrür übergeht.

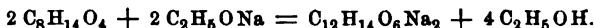
Monoäthylester²¹³⁾ $C_6H_4O_2$ $\begin{matrix} \text{COOH} \\ \text{COOC}_2H_5 \end{matrix}$ entsteht neben der Säure ebenfalls beim Verseifen des Diäthylesters, und bildet ein grünlichweisses, sauer reagirendes Krystallpulver, welches in der Kälte in Wasser, Alkohol und Aether schwer löslich ist, und bei 98° unter Entwicklung von Kohlendioxyd in Succinylopropionsäureester $\begin{matrix} \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH} \cdot \text{COOC}_2H_5 \\ | \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \end{matrix}$ (Paradiketo-hexahydrobenzoldicarbonsäureester), eine gelbliche nicht destillirbare Flüssigkeit, übergeht.

Diäthylester²¹³⁾ ²¹⁴⁾, Succinylobernsteinsäureester, Paradiketo-hexahydrobenzoldicarbonsäurediäthylester $\begin{matrix} \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH} \cdot \text{COOC}_2H_5 \\ | \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \end{matrix}$ entsteht nach Herrmann, welcher sie zuerst für einen Orthodicarbonsäureester hielt, durch die Einwirkung von Natrium auf den Bernsteinsäureäthylester, nach Baeyer²¹⁵⁾ geht die Umsetzung folgendermaassen vor sich:



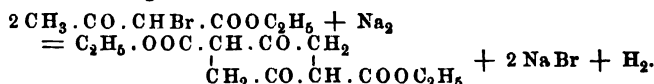
wobei also zuerst der Natriumsuccinylobernsteinsäureester gebildet wird, welcher dann durch Ansäuern in den Ester selbst übergeht.

Der Succinylobernsteinsäureäther²¹³⁾ ²¹⁶⁾ entsteht, wenn man 53 g zu kleinen Kugeln zertheiltes Natrium allmählig mit 200 g Bernsteinsäureäthylester zusammenbringt. Ist der Ester ganz rein, so beginnt die Reaction erst auf Zusatz weniger Tropfen Alkohol unter stürmischer Wasserstoffentwicklung. Erst nach einigen Wochen ist die Reaction völlig beendet. Dieselbe geschieht also nach folgender Gleichung:



Man kann daher, wie Volhard gezeigt hat, statt des Natriums auch alkohol-freies Natriumalkoholat anwenden. Durch mehrmaliges Krystallisiren aus Alkohol und Aether erhält man den Ester rein vom Schmelzpunkt 127°.

Auch aus dem Acetessigester²¹⁶⁾ kann der Succinylobernsteinsäureester erhalten werden. 5 g Monobromacetessigester werden mit 15 ccm alkoholischem Ammoniak von 58,36 Proc. zusammengebracht. Es scheiden sich unter Braunfärbung kleine filzige Krystalle ab, welche aus Alkohol umkrystallisirt werden. Statt des Ammoniaks kann auch Natrium angewandt werden, welches man auf eine wasserfreie ätherische Lösung der Bromverbindung einwirken lässt. Die Umsetzung geht nach folgender Gleichung vor sich:

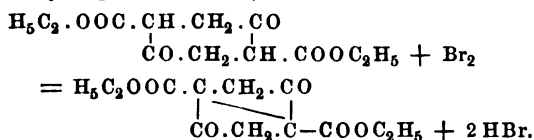


Diese Verbindung wurde von Duisburg²¹⁶⁾ zuerst als Oxytetrolsäureäther von der Formel $C_6H_8O_3$ angesprochen.

Der Ester bildet hellgelbe, trikline Krystalle vom Schmelzpunkt 126° bis 127°, welche unlöslich sind in Wasser, löslich in Alkohol, Aether, Benzol. Die Lösungen

fluoresciren hellblau. Die Krystalle färben sich mit verdünnter Natronlauge orangeroth, die alkoholische Lösung mit Ferrichlorid himbeerroth. Der Aether verhält sich wie eine schwache zweibasische Säure, deren Alkalisalze schon durch Kohlendioxyd zersetzt werden. In alkalischer Lösung tritt allmählig Verseifung ein, indem zuerst der Monoester, dann die Säure gebildet wird. Durch längere Einwirkung von Alkali, Ansäuern mit Schwefelsäure, Versetzen mit Brom wird im Wesentlichen Tribromchinon und Bromanil erhalten.

Auf Zusatz von Brom zu dem Ester entsteht der Chinondihydrodicarbonsäureester (Paradioxyterephthalsäureäther):

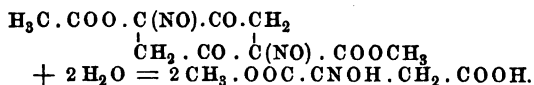


Methylester der Succinylobernsteinsäure. 9,5 g granulirtes Natrium werden in 30 g Methylsuccinat eingetragen und einige Tropfen Methylalkohol zugefügt; nach vier Wochen wird die staubige, gesiebte, trockene Masse mit Säure zersetzt, und das Product aus Alkohol umkrystallisirt. Schmelzpunkt 152°.

Mit Zinksulfat entsteht ein gelber Niederschlag, welcher orangeroth wird (Unterschied vom Aethyläther).

Durch Einwirkung von salpetriger Säure in ätherischer Lösung fällt der

Dinitrosuccinylobernsteinsäureester $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_8$ als weisses Pulver, welches sich bei 100° bräunt, bei 113° bis 114° unter Schäumen schmilzt. Beim Stehenlassen mit kaltem Wasser entsteht daraus Oximidobernsteinsäuremonomethylester:



Beim Erwärmen mit Alkohol wird aus der Dinitrosoverbindung der Methylester von Herrmann's Chinondihydrodicarbonsäure gewonnen.

Diimidossuccinylobernsteinsäureester

$\text{C}_4\text{H}_5 \cdot \text{OOC} \cdot \text{CH} \cdot \text{CNH} \cdot \text{CH}_2$ wird durch Erhitzen von trockenem Ammonacetat (10 g) mit Succinylobernsteinsäureester (1 g) erhalten. Beim Behandeln der Schmelze mit Wasser erhält man eine gelbe Krystallmasse, welche aus siedendem Alkohol in leuchtend gelben Nadeln von der Farbe des Kaliumchromats krystallisirt. Schmelzp. 181°. In Alkohol und Aether ist der Körper mit grüner Fluorescenz schwer löslich, leicht in Chloroform. Er besitzt basische Eigenschaften, und bildet mit Salzsäure und Schwefelsäure farblose, schwer lösliche Salze. Durch die Einwirkung von Brom auf den in concentrirter Schwefelsäure gelösten Imidoester entsteht unter Austritt zweier Wasserstoffatome der p-Diamidoterephthalsäureester.

Monophenylzinsuccinylobernsteinsäureester ²¹⁹⁾

$\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{OOC} \cdot \text{CH} \cdot \text{C} \begin{matrix} \text{N} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \end{matrix}$ entsteht durch Erwärmen vom überschüssigem Succinylobernsteinsäureester mit Fischer's Phenylhydrazinreagens auf dem Wasserbade. Er bildet verfilzte Nadeln vom Schmelzpunkt 159° bis 160°.

Diphenylzinsuccinylobernsteinsäureester ²¹⁹⁾

$\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{OOC} \cdot \text{CH} \cdot \text{C} \begin{matrix} \text{HN} \cdot \text{NC}_6\text{H}_5 \\ \text{CH}_2 \cdot \text{C} \cdot \text{CH} \cdot \text{COO}_2\text{H}_5 \end{matrix}$ entsteht bei mehrstündigem Erhitzen von 2 Mol.

Phenylhydrazin mit 1 Mol. Succinylobernsteinsäureäther in Toluol unter Zusatz von Essigsäure neben Chinizinverbindungen, von denen es durch Auskochen mit Alkali befreit wird. Er bildet ein gelbes krystallinisches Pulver vom Schmelzpunkt 205° bis 206°, und ist in Säuren mit prachtvoll carminrother Farbe löslich. Beim Erhitzen giebt er einen grünen Dampf.

p-Dioxyterephthalsäure²¹³⁾, Chinondihydrodicarbonsäure $C_8H_6O_6$ entsteht durch Verseifung des Diäthylesters (s. u.). Dieselbe ist sehr schwer in kaltem, etwas leichter in heissem Wasser löslich. Aus ihren Salzen in der Kälte abgeschieden, krystallisiert sie mit 2 Mol. Wasser, welches jedoch beim Trocknen über Schwefelsäure schon entweicht. Ihre wässrige Lösung ist grünlichgelb mit smaragdgrüner Fluorescenz. In Alkohol und Aether löst sie sich schwer mit hellblauer Fluorescenz. Sie schmilzt erst bei hoher Temperatur unter Verkohlung. Mit Kaliumhydroxyd entsteht bei hoher Temperatur etwas Hydrochinon. Die wässrigen Salzlösungen werden durch wenig Ferrichlorid blauviolett, dann blau gefärbt.

Ammoniumsalz bildet hellbraune verwitternde Prismen.

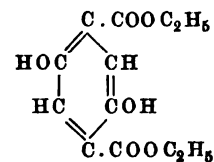
Bariumsalz, primäres. Bildet gelblichgrüne Nadeln; secundäres $C_8H_4O_6$. Ba, sehr schwer lösliche, atlasglänzende, fast farblose platte Nadelchen²¹³⁾.

Calciumsalz, primäres $(C_8H_6O_6)_2 \cdot Ca + 5 H_2O$, bildet hellbräunliche Nadeln; secundäres $C_8H_4O_6 \cdot Ca + 5 H_2O$, gelbe Nadeln²¹³⁾.

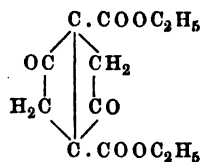
Kaliumsalz, primäres $C_8H_6O_6 \cdot K$, bildet gelbe glänzende Prismen; secundäres $C_8H_4O_6 \cdot K_2$, strohgelbe Nadeln.

Natriumsalz, primäres $C_8H_6O_6 \cdot Na + 2 H_2O$, bildet gelbe glänzende Prismen; secundäres $C_8H_4O_6 \cdot Na_2$, entweder wasserfreie Krusten (über 50°), oder hellbräunliche Prismen mit 2 H_2O . Quarternäres $C_8H_2O_6 \cdot Na_4 + 11 H_2O$ ist an der Luft sehr veränderlich²¹³⁾.

p-Dioxyterephthalsäureäthylester^{209) 212)} oder Chinondihydro-dicarbonsäureäthylester²¹³⁾ $C_8H_4O_6 (C_2H_5)_2$.



Tertiäre Form
Dioxyterephthalsäureester



Secundär-tertiäre Form
Chinondihydrodicarbonsäureester

Diese Verbindung wurde durch Einwirkung von Brom auf den Succinylobernsteinsäureester in Gestalt grünlichgelber, blau fluorescirender, kurzer, dicker Prismen (aus Aether) erhalten. Sie schmilzt bei 133°, sublimiert bei vorsichtigem Erhitzen, ist leicht löslich in Alkalien, wird dabei aber sehr leicht verseift.

Durch Kochen mit sauren Reductionsmitteln wird der Ester wieder zu Succinylobernsteinsäureäther reducirt²¹²⁾.

Durch Behandlung mit Acetylchlorid bei 40° bis 60° wird der

Diacetyldioxyterephthalsäureäthylester²²²⁾ $C_6H_2(OCOCH_3)_2(COOC_2H_5)_2$ gebildet, welcher bei 170° bis 171° schmilzt²¹²⁾.

p-Dioxyterephthalsäuremonoäthylester²¹³⁾ $C_6H_2(OH)_2(COOH)COOC_2H_5$ entsteht aus dem Diäthylester durch Verseifung. Er krystallisiert aus Alkohol in hellgelben glasglänzenden Prismen, ist in Wasser mit smaragdgrüner, in Alkohol mit hellblauer Fluorescenz löslich, schmilzt bei 148° (unter Bräunung), und lässt sich zwischen Uhrgläsern sublimieren. Ferrichlorid färbt blau bis blauviolett; die Alkalisalze lösen sich grün fluorescirend in Wasser.

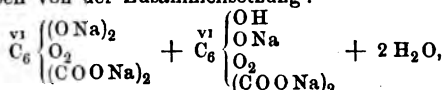
Bariumsalz $(C_{10}H_6O_6)_2 \cdot Ba + 5 H_2O$ bildet grünlichgelbe verfilzte Nadeln, welche über Schwefelsäure verwittern. — Calciumsalz $(C_{10}H_6O_6)_2 \cdot Ca + 5 H_2O$ ist dem vorigen ähnlich, aber etwas heller.

p-Dioxydiketoterephthalsäureäthylester, p-Dioxychinonterephthalsäureäthylester²²⁰⁾ $C_2H_5 \cdot OOC \cdot C : C(OH) \cdot CO$ entsteht durch Oxy-

dation des Chinondihydrodicarbonsäureäthylesters mittelst trocknen Stickstofftrioxyds in absolut ätherischer oder besser alkoholischer Lösung²²¹⁾. Die Lösung färbt sich allmählig dunkelgrün. Nach Beendigung der Reaction, welche daran erkannt wird, dass eine Probe durch Natriumhydroxyd nicht mehr violett gefärbt wird, und Stehenlassen im Vacuum über Schwefelsäure, erhält man nach einigen Tagen den Ester in gelben Prismen vom Schmelzp. 151°. Er löst sich schwierig in Wasser, Alkohol und Aether, leichter in Chloroform. Die Lösungen sind gelbroth, fluoresciren aber nicht.

Die freie Säure $C_6O_2(OH)_2(COOH)_2$ lässt sich aus dem Aether nicht darstellen, ebenso wenig aus der Dioxyterephthalsäure durch Salpetrigsäure, wobei

vielmehr Nitransäure $C_6O_2(OH)_2(NO_2)_2$ gebildet wird ²²¹). Jedoch existirt ein Natriumsalz derselben von der Zusammensetzung:



welches bei 125° sein Krystallwasser abgibt. Es bildet ein amorphes Pulver und entsteht beim Versetzen der schwach alkalischen kochenden Lösung des Dioxychinontereptalsäureesters mit concentrirter Natronlauge.

Bei der Behandlung mit salpetriger Säure in ätherischer Lösung wird der Dioxypereptalsäureäther zu Dioxychinontereptalsäureäther oxydirt ²²⁰ ²²¹); als Zwischenproduct ist ein Chinonoximderivat $C_6O(NO_2H)(OH)_2(COOC_2H_5)_2$ erhalten worden, welches, mit 1 Mol. Dioxychinontereptalsäure verbunden, bei 148° schmilzt.

Die wässerige Lösung des Esters reagirt sauer und bildet charakteristisch gefärbte, amorphe, schwer- oder unlösliche Niederschläge.

Magnesiumsalz $C_{12}H_{10}O_8.Mg + \frac{1}{2}H_2O$. Orangefarbenes Pulver. — Mangansalz $C_{12}H_{10}O_8.Mn + \frac{1}{2}H_2O$. Frisch gefällt, fleischroth. — Natriumsalz $C_{12}H_{10}O_8.Na_2 + 2H_2O$. Fast unlöslich in Natronlauge, schön gelbes, schweres Pulver, bei 110° wasserfrei. Durch Fällen mit Natriumäthylat entsteht das Salz $C_{12}H_{10}O_8.Na_2 + 2C_2H_5O$. — Silbersalz $C_{12}H_{10}O_8.Ag_2 + \frac{1}{2}H_2O$. Amorph, ockerfarbig, lichtbeständig.

Tetraoxytereptalsäure.

Tetraoxytereptalsäureester ²²¹) $C_6(OH)_4(COOC_2H_5)_2$. Entsteht aus dem Dioxychinontereptalsäureester durch Einleiten von schwefliger Säure in die schwach alkalische Lösung desselben. Es bilden sich dabei feine gelbe Nadeln, aus Chloroform umkrystallisirt goldglänzende Blättchen vom Schmelzpunkt 178°. In Wasser, Alkohol und Aether sehr schwer, leichter in heissem Chloroform löslich. Die Salze des Esters sind sehr unbeständig.

Charakteristisch ist das im ersten Augenblicke weisse, aber rasch sich schwärzende Silbersalz, sowie das in perlmutterglänzenden Blättchen fallende Quecksilbersalz, welches sich unter Bräunung ebenfalls bald zersetzt.

Die freie Tetraoxytereptalsäure kann aus dem Ester nicht erhalten werden, da sie zu unbeständig ist und unter Kohlendioxydentwicklung sofort in Tetraoxybenzol übergeht. Jedoch zwei Natriumsalze sind von ihr dargestellt worden:

Dinatriumtetraoxytereptalat $C_6(OH)_4(COONa)_2$. Entsteht beim Eintragen des Esters in kalte verdünnte Natronlauge, als gelbes gut krystallisirendes Salz. Es bildet Prismen, welche sich in Wasser unter Zurücklassung eines basischen Salzes von orangegelber Farbe und der Zusammensetzung $C_6(OH)_3(ONa)(COONa)_2 + C_6(OH)_2(ONa)_2(COONa)_2 + 3H_2O$ mit tief rother Farbe lösen.

Hydrotereptalsäuren.

Tetrahydrotereptalsäure ²²³) $C_6H_8(COOH)_2$. 5 g Tereptalsäure werden, in möglichst wenig Natronlauge gelöst, unter allmählichem Zusatz von Natriumamalgam (500 g 4proc.) am Rückflusskühler 20 Stunden gekocht. Salzsäure und Zinkstaub wirken noch langsamer. Die alkalische Flüssigkeit wird neutralisirt, von ausgeschiedener Kieselsäure abfiltrirt, angesäuert und die abgeschiedene Säure aus heissem Wasser umkrystallisirt. Sie ist in kaltem Wasser fast unlöslich; löst sich in 120 Thln. kochendem Wasser und scheidet sich daraus in kammförmigen kleinen Prismen ab. Beim Erhitzen schmilzt sie über 300° und sublimirt. — Das Silbersalz ist ein weisser amorpher Niederschlag.

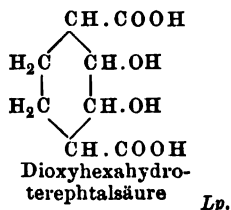
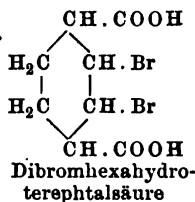
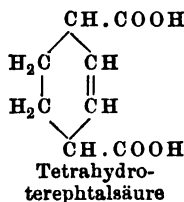
Tetrahydrotereptalsäuredimethylester $C_6H_8(COOCH_3)_2$. Entsteht entweder aus dem Silbersalz mit Jodmethyl, oder durch Einleiten von Salzsäure in die methylalkoholische Lösung als ein fenchelartig riechendes Oel, welches bald zu sehr grossen, bei 39° schmelzenden Prismen erstarrt. Aus Aether krystallisirt er in zolllangen Nadeln. Die ätherische Lösung fluorescirt blau und giebt mit Natriumalkoholat einen rosenrothen unbeständigen Niederschlag.

Hexahydrotereptalsäure ²²³) $C_6H_{10}(COOH)_2$. Tetrahydrotereptalsäure wird mit Jodwasserstoffsäure vom Siedepunkt 127° 6 Stunden auf ca. 240° erhitzt, der Rohrinhalt mit schwefliger Säure entfärbt, die abgeschiedene Säure in Soda gelöst, wieder abgeschieden und aus heissem Wasser umkrystallisirt. Sie ist in Wasser weniger löslich als die Tetrahydrotereptalsäure, ist gegen alkalische Permanganatlösung beständig, schmilzt bei 295° und sublimirt.

Hexahydrotereptalsäuredimethylester $C_6H_{10}(COOCH_3)_2$. Ist

dem der Tetrahydrosäure ähnlich, schmilzt bei 58° und fluorescirt nicht in ätherischer oder alkoholischer Lösung.

Dibromhexahydroterephthalsäuredimethylester²²³ $C_8H_8Br_2(COOCH_3)_2$. Entsteht beim Zusammenbringen des Tetrahydroterephthalsäuredimethylesters mit der berechneten Menge Brom unter starker Erwärmung. Die Masse erstarrt zu grossen Prismen, welche mit schwefliger Säure gewaschen und zur Entfernung einer öligen Substanz auf Thon getrocknet werden. Schmelzpunkt 73°. Die Säure ist in Wasser ebenso leicht löslich, wie die Tetrahydroterephthalsäure und wird beim Kochen damit nicht zersetzt. Natriumhydroxyd spaltet beim Erwärmen Bromwasserstoff ab, wobei eine Dihydroterephthalsäure zu entstehen scheint. Durch Einwirkung von Kaliumcyanid wird die Dibromhexahydroterephthalsäure sowohl wie ihr Ester in das Tetrahydroproduct zurückverwandelt. Durch Einwirkung der berechneten Menge Silberoxyd in heisser wässriger Lösung wird eine syrupförmige Substanz gebildet, wahrscheinlich die Dioxihexahydroterephthalsäure $C_8H_8(OH)_2(COOH)_2$. Da hieraus durch Brom Tetrabrombrenzcatechin gebildet wird, so stehen die beiden Hydroxylgruppen in Orthostellung, wodurch bewiesen wird, dass in dem Benzolkern wenigstens eine doppelte Bindung vorhanden ist, wie aus folgender Zusammenstellung hervorgeht:



Phtalsulfonsäure, Phtalsulfinidsäure s. unter Phtalsäuren.

Phtalsäure, Phtalylglycocoll $C_{10}H_7NO_4 = C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CO} \end{smallmatrix} N \cdot CH_2 \cdot COOH$,

entsteht nach Drechsel*) beim Zusammenschmelzen von Phtalsäureanhydrid mit Glycocoll. Krystallisirt aus heisser wässriger Lösung in langen zerbrechlichen Nadeln, anscheinend rhombische Prismen, Schmelzpunkt 191° bis 192°. In kaltem Wasser ist sie schwer löslich, ebenso in Aether, leichter in Alkohol. Bei der Destillation entsteht ein öliges, schwach nach Benzonnitril riechendes, krystallinisch erstarrendes Destillat und etwas kohlige Masse. Beim Kochen mit concentrirter Salzsäure wird sie vollständig in Phtalsäure und Glycocoll zerlegt. Sie ist eine starke Säure, ihre Salze krystallisiren zum Theil sehr schön. — Das Calciumsalz $(C_{10}H_6NO_4)_2Ca + 2H_2O$ bildet dünne flache Prismen. — Das Kupfersalz $(C_{10}H_6NO_4)_2Cu + 3H_2O$ bildet himmelblaue, seidenglänzende, flache, mikroskopische Prismen, welche beim vorsichtigen Erhitzen ein aus langen, flachen Nadeln bestehendes Sublimat (Methylphtalimid?) geben. — Das Magnesiumsalz krystallisirt schwierig. — Das Natriumsalz bildet grosse flache Prismen, oder kleine vierseitige, diamantglänzende Säulen, welche an der Luft verwittern. — Das Kobalt-, Mangan-, Cadmium- und Zinksalz krystallisiren in schönen Tafeln und Prismen. — Das Silber-, Blei- und Nickelsalz krystallisiren weniger gut. Durch Neutralisiren der heissen Säurelösung mit kohlensaurem Platodiammoniumoxyd wird das Platodiammoniumsalz $Pt(NH_3)_4(C_{10}H_6NO_4)_2$ in farblosen, stark lichtbrechenden Prismen oder kleinen Nadeln erhalten.

Leucin und Taurin geben mit Phtalsäureanhydrid analoge Producte. C. H.

Phtalsäure $C_8H_5O_4N_2 = C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{CO.NH.CO.NH}_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{COOH} \end{smallmatrix}$, ein Harnstoffderivat

der Phtalsäure, entsteht nach Piutti**) beim vorsichtigen Zusammenschmelzen von Harnstoff mit Phtalsäureanhydrid unter 130°. Kleine silberglänzende Schuppen, in kaltem Wasser und in Aether fast unlöslich, in Alkohol löslich. 100 Thle. Wasser lösen bei 99° 3,46 Thle. Substanz. Beim Erhitzen über 150° zersetzt sie sich in Ammoniak, Kohlensäure und Phenylimid.

Das Bariumsalz $(C_8H_5O_4N_2)_2Ba$ krystallisirt in Nadelaggregaten, in Wasser ziemlich löslich. — Natriumsalz $C_8H_5O_4N_2 \cdot Na + 2H_2O$. Lange Nadeln, in Wasser sehr leicht löslich. — Silbersalz $C_8H_5O_4N_2 \cdot Ag$. Kleine federförmige Nadeln, in kaltem Wasser wenig löslich.

*) J. pr. Chem. [2] 27, S. 418. — **) Ann. Chem. 214, S. 17.

Phталureid $C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{CO.NH} \\ \text{CO.NH} \end{smallmatrix} > CO$ lässt sich weder durch Einwirkung der Wärme auf Phталursäure, noch aus Phталylchlorid und Harnstoff-erhalten. Dagegen entsteht es leicht beim gelinden Erwärmen der Phталursäure mit Phosphoroxychlorid. Sternförmig gruppirte Nadeln (aus heissem Wasser), lange seidenglänzende Nadeln (aus Alkohol). Es zersetzt sich gegen 190^0 in Phталimid und Cyanursäure.

Ein Silbersalz $C_6H_4O_3N_2 \cdot Ag$ entsteht beim Versetzen einer wässerigen Ureidlösung mit ammoniakalischem Silbernitrat in Form feiner langer Nadeln.

Thiophталursäure $C_6H_4O_3SN_2 = C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{CO.NH.CS.NH}_2 \\ \text{COOH} \end{smallmatrix}$ bildet sich analog beim Erhitzen von Thioharnstoff mit Phталsäureanhydrid auf 130^0 . Schöne perlmutterglänzende, in Aether und Benzol fast unlösliche, in Alkohol lösliche Blättchen (aus heissem Alkohol), die bei 171^0 bis 172^0 unter Zersetzung in Ammoniak, Kohlenoxysulfid und Phталimid schmelzen.

Bariumsalz $(C_6H_4O_3SN_2)_2Ba + 7H_2O$. Feine verfilzte Nadelchen, oder beim langsamen Verdunsten grössere Nadeln. Beim Erhitzen mit Quecksilberoxyd und Alkohol bildet sich

Aethylphталsäure $C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{COO.C}_2H_5 \\ \text{COOH} \end{smallmatrix}$ als schweres Oel, das ein in feinen, sternförmig gruppirten Nadeln krystallisirendes Silbersalz $C_6H_4O_4(C_2H_5)_2Ag$ bildet.

Phталyl nennt man das in der Phталsäure anzunehmende Radical $C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \text{CO} \end{smallmatrix}$, das jedoch in vielen Phталylverbindungen wie auch wahrscheinlich in dem existirenden Diphtалyl in der unsymmetrischen Form $C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{C} \\ \text{COO} \end{smallmatrix}$ enthalten ist, s. unter Phталid, Phталimidine und Phталsäuren.

Phталyläthyliden, Phталylmethylen, Phталylpropyliden syn. Aethylen-, Methylen-, Propylidenphталid s. unter Phталid.

Phталylasparaginsäure $C_{12}H_9NO_6 = C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \text{CO} \end{smallmatrix} > N \cdot \begin{smallmatrix} \text{CH}_2 \cdot \text{COOH} \\ \text{CH} \cdot \text{COOH} \end{smallmatrix}$, entsteht beim Erhitzen von Asparaginsäure mit Phталsäureanhydrid^{*)}. Mit Anilin erhitzt, bildet sich das

Phenylimid der Phталylasparaginsäure $C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \text{CO} \end{smallmatrix} > N \cdot \begin{smallmatrix} \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \\ \text{CH} \cdot \text{CO} \end{smallmatrix} > NC_6H_5$, das aus Eisessig in kleinen glänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt 263^0 bis 264^0 krystallisirt. Mit Amidobenzoësäure geschmolzen, entsteht Phталylasparagin-

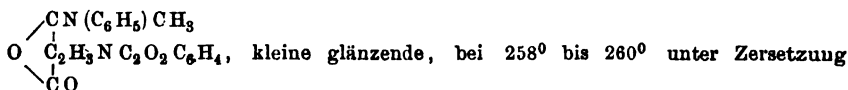
amidobenzoësäure $C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \text{CO} \end{smallmatrix} > N \cdot \begin{smallmatrix} \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \\ \text{CH} \cdot \text{CO} \end{smallmatrix} > NC_6H_4 \cdot \text{COOH}$. Mit Diphenylamin zusammengeschmolzen, bildet sich Phталyldiphenylasparagin $CH_2 \cdot \text{CON}(C_6H_5)_2$ in zwei Modificationen, von denen das eine mit

$C_6H_4O_2 \cdot N \cdot \begin{smallmatrix} \text{CH} \cdot \text{COOH} \\ \text{CH} \cdot \text{COOH} \end{smallmatrix}$ $2H_2O$ krystallisirt, bei 112^0 schmilzt, und durch Ammoniak in Phталimid und Diphenylasparagin zersetzt wird, während das andere in stark lichtbrechenden Zwillingsskrystallen vom Schmelzpunkt 203^0 bis 204^0 auftritt, und mit Ammoniak ein stabiles Ammoniumsalz giebt. Neben den Phталyldiphenylasparaginen entstehen bei dieser Reaction noch zwei isomere

Phталyldiphenylaspartide $C_6H_4O_2 \cdot N \cdot \begin{smallmatrix} \text{CH}_2 \cdot \text{C}[N(C_6H_5)_2] \\ \text{CH} \cdot \text{COO} \end{smallmatrix}$, von denen das eine seidenartige, bei 273^0 bis 274^0 schmelzende Nadeln bildet, während das andere bei 285^0 bis 286^0 schmilzt. Mit alkoholischem Ammoniak zersetzen sie sich in Diphenylaminfumarid und Phталsäure. Mit Methylanilin entstehen analoge Producte.

Zunächst verbinden sich die beiden zu Phталylphenylmethylasparagin $CH_2 \cdot \text{CON}(C_6H_5)(CH_3)$ und weiterhin zu Phталylmethylphenylaspartid $CH \cdot N \begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \text{CO} \end{smallmatrix} > C_6H_4$ $COOH$

^{*)} Piatti, Gazz. chim. 14, p. 473; 16, p. 1; Ber. 1885, Ref. S. 157; 1886, Ref. S. 548.



schmelzende Nadeln, die sich jedoch durch weitere Einwirkung von Methylanilin unter Abspaltung von Phtalimid in Methylphenylaminfumarsäure und deren Anhydrid verwandeln. C. H.

Phthalylehlorid s. unter Phtalsäuren (S. 529).

Phtalylessigsäure, Phtalylpropionsäure s. unter Phtalid.

Phtalylglycol syn. Phtalalkohol (s. d. Art.).

Phtalylglycolsäure s. unter Phtalsäuren (S. 528).

Phtalylhydroxylamin, Phtalylhydroxamsäure s. S. 534 u. 535.

Phtalylpinakon $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{O}_4 = \begin{array}{c} \text{CH}_2(\text{OH})\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}(\text{OH}) \\ \text{CH}_2(\text{OH})\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}(\text{OH}) \end{array}$ entsteht neben Hydrophthalid bei der Reduction des Phtalids durch Natriumamalgam. Schöne weisse Nadeln, die bei 197° schmelzen. Löslich in Wasser und Alkohol, schwer löslich in Aether, unlöslich in Chloroform. Giebt bei der Oxydation Diphtalylsäure¹⁾.

Phthant syn. Kieselschiefer.

Phtorin, von *φθορά*, Verderben, eine von Ampère vorgeschlagene Bezeichnung des Fluors.

Phycinsäure findet sich nach Lamy²⁾ neben Erythrit in der Alge *Protococcus vulgaris*. Zu ihrer Gewinnung wird die Alge mit Alkohol bei 50° bis 100° ausgezogen und die dunkelgrüne Flüssigkeit im Wasserbad concentrirt, bis sich körnige, von einer Gallerte umhüllte Krystalle ausscheiden. Dieselben werden mit kaltem Aether gewaschen und zur Reinigung mehrmals aus Alkohol umkrystallisirt.

Krystallisirt beim Verdunsten einer verdünnten alkoholischen Lösung in farblosen, nadelförmigen, sternförmig gruppirten Krystallen, aus concentrirter Lösung in undeutlich krystallinischen, fettig anzufühlenden Massen ohne Geruch und Geschmack. Sie ist unveränderlich an der Luft, schmilzt bei etwa 136° unter bräunlicher Färbung und erstarrt zu einer seideartigen krystallinischen Masse von 0,896 spec. Gew. Gegen 250° beginnt sie zu siedeln, unter Zersetzung und Verbreitung eines besonderen charakteristischen Geruchs. Bei der Destillation entstehen ölige, in Wasser unlösliche Produkte. Sie ist unlöslich in Wasser, löslich besonders in der Wärme in Alkohol, Aether, Aceton und Kohlenwasserstoffen. 1 Thl. bedarf 15 Thle. siedenden absoluten Alkohols. Die alkoholische Lösung reagirt neutral auf Pflanzenfarben; mit den Alkalien bildet sie lösliche, in feinen Nadeln krystallisirende Salze, deren Lösungen wie Seife schäumen. Die meisten anderen Salze sind unlöslich. Das Silbersalz ist weiss und schwärzt sich sofort am Licht. Die Phycinsäure ist stickstoffhaltig. Sie enthält 70,2 Proc. Kohlenstoff, 11,8 Proc. Wasserstoff, 3,7 Proc. Stickstoff.

Concentrirte Schwefelsäure löst sie unter leichter Färbung, Salpetersäure greift sie in der Wärme langsam an unter Bildung eines leichten wenig flüchtigen Oels und eines sauren krystallinischen Körpers. Chlor greift sie selbst im Sonnenlicht nicht an; Jod und Phosphor wirken erst bei sehr hoher Temperatur. C. H.

Phycit syn. Erythrit.

Phycite nannte Carius³⁾ mit dem Erythrit homologe viersäurige Alkohole, wie den Propylphycit, dessen Existenz sich als auf Täuschung beruhend erwiesen hat⁴⁾.

Phycochrom, Phycocyan, Phycocerythrin, Phycohämatin, Phycophain, Phycoxanthin¹⁾.

Phycocyan nannte Kützing²⁾ zuerst den in Wasser löslichen Farbstoff der Oscillarien. Nägeli nannte den Gesamtfarbstoff der Algen **Phycochrom**, während nach Sachsse unter dieser Bezeichnung nur der in Wasser lösliche Farbstoff der Kyanophyceen zu verstehen ist. Das **Phycochrom** besteht nach

¹⁾ Hessert, Ber. 10, S. 1448. — ²⁾ Ann. ch. phys. [3] 35, p. 129; Ann. Chem. 84, S. 369. — ³⁾ Carius, Ann. Chem. 134, S. 71. — ⁴⁾ Claus, Ebend. 146, S. 244.

Phycochrom: ¹⁾ Sachsse, Chemie und Physiologie der Farbstoffe, Kohlehydrate und Proteinsubstanzen. Leipzig 1877. — ²⁾ Ebend.; Kützing, Phycologia generalis. Leipzig

Askenasy³⁾ im Wesentlichen aus einem Gemenge von Phycocyan und Phycocerythrin.

Die Lösung des Phycocyans ist in dünnen Schichten meergrün, in dicken himmelblau gefärbt; sie besitzt eine starke rothe Fluorescenz und zeigt einen einzigen sehr intensiven Absorptionsstreifen im Roth des Spectrums. *Oscillaria antliaria* giebt an Wasser nur Phycocyan ab, während sonst meist Gemehge von Phycocyan und Phycocerythrin gewonnen werden.

Phycocerythrin hat Kützing¹⁾²⁾ den in Wasser löslichen Farbstoff der Florideen genannt, während Nägeli und Schwendner unter dieser Bezeichnung den Gesamtfarbstoff der Florideen verstehen (Rhodophyll, nach F. Cohn). Die Lösung des Phycocerythrins ist roth im durchfallenden Licht und zeigt gelbe Fluorescenz. Sie wird beim Erwärmen auf 50° bis 60° und der Einwirkung von Luft und Licht, oder von Aetzkali entfärbt.

Phycohämatin. Nach Kützing ein in Wasser löslicher Farbstoff, welcher nur in gewissen Florideen (*Rytiplaea tinctoria*) vorkommt. Dieser Farbstoff wird aus der concentrirten wässrigen Lösung durch Alkohol in rothen Flocken gefällt. Der trockne Farbstoff löst sich leicht wieder in Wasser mit kirachrother Farbe auf.

Die optischen Eigenschaften der genannten Farbstoffe, über deren chemische Natur so gut wie nichts bekannt ist, sind von Pringsheim, Askenasy, Rosoff u. A. untersucht worden.

Phycoxanthin ist nach Kraus⁴⁾ ein Oscillarienfarbstoff, dessen Lösung vier Absorptionsbänder zeigt. Pringsheim hält ihn für Chlorophyll, welches durch die angewandten Lösungsmittel modificirt wurde. Nach Mollardet⁷⁾ ist in den Fucusarten neben Phycoxanthin noch ein braunrother Farbstoff, Phycophain, enthalten.

Sorby⁶⁾ unterscheidet nach Vorkommen, Entstehung und Spectralerscheinung sieben Gruppen von Pflanzenfarbstoffen, welche wieder in zahlreiche Unterabtheilungen zerfallen, bei welchen ausser vielen anderen auch die Namen Phycocyan, Phycocerythrin, Phycoxanthin in etwas anderem Sinne als bei den früheren Autoren vorkommen. Pringsheim⁵⁾ hält die von Sorby gefundenen Unterschiede der Chlorophyllfarbstoffe für künstliche, welche mehr oder weniger durch die angewandten Lösungsmittel beeinflusst wurden. Bn.

Phylläscitannin s. unter Aesculus (Bd. I, S. 96).

Phyllinblende syn. Auripigment.

Phyllinsäure $C_{36}H_{64}O_8$ (?) findet sich in den Blättern des Kirschlorbeers, des Quitten-, des Apfel-, des Pflsichbaumes, des Mandelbaumes, der Sycomore und des Jaborandi (Bougarel*). Man stellt sie dar, indem man die Kirschlorbeerblätter mit siedendem Alkohol auszieht, den Alkohol abdestillirt und den Rückstand mit Aether aufnimmt. Dieser löst den Farbstoff und andere sogenannte fette oder harzige Stoffe. Man entfernt den Farbstoff aus der Lösung mit Thierkohle und destillirt ab, wobei ein aus kleinen Krystallkörnern bestehender Rückstand hinterbleibt, welcher durch wiederholtes Fällen seiner ätherischen Lösung rein weiss erhalten werden kann. Besser reinigt man ihn durch Auflösen in verdünnter wässriger Kalilauge und Concentriren, wobei sich ölige Tropfen ausscheiden, die sich zu einer theerartigen Schicht vereinigen, die nach dem Erkalten abgenommen werden kann. Diese theerartige Schicht wird dann mit destillirtem Wasser zum Sieden erhitzt, und nun tropfenweise mit Alkalilösung versetzt, bis der beim Einfallen der Tropfen entstehende Niederschlag sich nicht mehr löst. Die Lösung erstarrt beim Abkühlen in Nadeln, aus dem Kaliumsalz bestehend, welches durch Absaugen und Auswaschen mit Wasser gereinigt wird.

Harzartige, geruch- und geschmacklose Masse, erscheint unter dem Mikroskop in Form von Polyedern mit sphärischen Flächen. Die alkoholische Lösung dreht die Polarisationsebene nach rechts $\alpha_D = +28^\circ$. Aus dem Kaliumsalz abgeschieden, ist das Rotationsvermögen $+53^\circ$, Schmelzpunkt 170° , erstarrt glasartig beim Erkalten, in Schuppen zerfallend; das spec. Gew. ist 1,014. Er löst sich in Alkohol, Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, ätherischen und fetten Oelen, nicht in Wasser. Breitet man die geschmolzene Säure in einer dünnen Schicht aus, so erhält man schöne prismatische Krystalle. Ueber 180° zersetzt sich der Körper unter Entwicklung weisser, angenehm aromatisch riechender Dämpfe, die bei 200°

1843. — ³⁾ Bot. Zeitg. 1867, S. 234. — ⁴⁾ Kraus, Zur Kenntniss der Chlorophyllfarbstoffe. Stuttgart 1872. — ⁵⁾ Berl. Acad. Ber. 1874 u. 1875. — ⁶⁾ JB. 1874, S. 157; Lond. R. Soc. Proc. 21, p. 442. — ⁷⁾ Compt. rend. 68, p. 462; JB. 1869, S. 792.

^{*)} Bull. soc. chim. [2] 28, p. 148; Chem. Centr. 1877, S. 644.

emphysematisch werden. Er ist wenig löslich in Glycerin, damit erhitzt ballt er sich zusammen und erstarrt beim Erkalten krystallinisch. Verdünnte Säuren sind ohne Wirkung.

Das Kaliumsalz bildet Nadeln, die sich schwer in Wasser und gar nicht in verdünnter Kalilauge lösen. Ammonium- und Natriumsalz krystallisiren gleichfalls in langen feinen Nadeln. C. H.

Phyllinspath syn. Leadhillit.

Phyllit nannte Thomson¹⁾ ein an Biotit oder Lepidomelan erinnerndes Mineral von Sterling in Massachusetts, welches schwärzlichbraune bis granlich-blaue Blättchen mit halbmimetischem Aussehen und spec. Gew. = 2,886 bildet, und 38,40 Kieselsäure, 23,68 Thonerde, 8,96 Magnesia, 6,80 Kali, 17,42 Eisenoxyd und 4,8 Wasser enthält. Ki.

Phyllochlor syn. Chlorophyll.

Phyllochromogen. L. Liebermann²⁾ nimmt an, dass das Chlorophyll eine salzartige Verbindung sei, und aus Chlorophyllsäure und Phyllochromogen bestehe. Letzteres soll basische Eigenschaften besitzen, durch Oxydation in violetten, blauen oder rothen Blumenfarbstoff verwandelt werden, auch Aehnlichkeiten mit dem Blutfarbstoff zeigen. Bn.

Phyllocyanin, **Phyllocyansäure**, **Phylloxanthin** s. Art. Blattgrün (Bd. II, S. 58).

Sachse³⁾ unterscheidet eine grössere Zahl von Phyllocyaninen als diejenigen Zersetzungsproducte des Chlorophylls, welche dessen Eigenschaften am besten bewahren. Man erhält ein Gemenge von Phyllocyaninen bei der Zersetzung des schön grünen Farbstoffes, welchen man bei der Einwirkung von Natrium auf eine Lösung von Chlorophyll in Petroläther gewinnt. — Nach Fremy⁴⁾ besteht das Chlorophyll aus einem Gemenge von Phylloxanthin und Kaliumphyllocyanat. Die alkoholische Lösung zeigt alle Eigenschaften einer reinen Chlorophylllösung. — Die Phyllocyansäure Fremy's besitzt nach vorläufigen Analysen Gautier's⁵⁾ die Formel $C_{19}H_{22}N_2O_8$. — Schunck⁶⁾ beschreibt das Phylloxanthin (Xanthophyll von Berzelius, der gelbe Farbstoff der herbstlichen Blätter) als eine in Wasser lösliche, in Aether unlösliche Substanz. Die Lösung zeigt keine Absorptionsbänder im Spectrum, sondern nur eine Verdunkelung im Blau; sie giebt mit Bleiacetat einen gelben, mit Eisenchlorid einen grünen Niederschlag. Bn.

Phylloporphyrin nannte Hoppe-Seyler⁷⁾ ein Spaltungsproduct der leicht zersetzlichen Dichromatinsäure, welches in verdünnten Säuren mit bläulicher Purpurfärbung sich löst, und in ihren Lichtabsorptionsverhältnissen Aehnlichkeit mit dem Hämatoporphyrin⁸⁾ zeigt. Bn.

Phylloretin, ähnlich dem Könleinit in fossilen Fichtenstämmen der Torfmoore von Holtegaard in Dänemark, farblose Blättchen bildend, in Alkohol löslich, zwischen 76° und 87° schmelzbar, bei etwa 300° siedend, entspricht nach Forchhammer und Steenstrup⁹⁾ nahezu der Formel C_8H_{10} .

Phymatorhusin nennen Berdez und Nencki¹⁰⁾ einen aus der Leber und Milz eines mit melanotischen Geschwüren behafteten Menschen erhaltenen Farbstoff.

Physalin $C_{14}H_{16}O_6$, ein von Dessaignes und Chautard¹¹⁾ in *Physalis Alkekengi* entdeckter Bitterstoff, welcher dem kalten wässerigen Auszuge der Blätter dieser Pflanze durch Chloroform zu entziehen ist. Es bildet ein weisses oder schwach gelbliches amorphes Pulver, das gegen 190° schmilzt, sich sehr wenig in kaltem Wasser und in verdünnten Säuren löst, etwas mehr in kochendem Wasser, leicht in Ammoniak, Weingeist und Chloroform, nicht in Aether. Seine Lösungen verändern ammoniakalische Silberlösung nicht, dagegen geben sie mit ammoniakalischer Bleizuckerlösung gelbe Fällung. O. H.

Physalith syn. Pyrophysalith.

¹⁾ Ann. Lyc. New-York 3, p. 47; N. J. Min. 1833, S. 430. — ²⁾ JB. 1876, S. 872; Wien. Acad. Ber. [2] 72, S. 592. — ³⁾ Sachse, Chem. Centr. 1881, S. 169, 185, 236. — ⁴⁾ Compt. rend. 84, p. 983. — ⁵⁾ Chem. News 47, p. 17; JB. 1882, S. 1146. — ⁶⁾ Compt. rend. 69, p. 861, 989. — ⁷⁾ Zeitschr. physiol. Chem. 4, S. 201. — ⁸⁾ Hoppe-Seyler, Physiolog.-Chem. Berlin 1881, S. 397. — ⁹⁾ J. pr. Chem. 20, S. 459. — ¹⁰⁾ Chem. Centr. 1886, S. 889. — ¹¹⁾ Dessaignes u. Chautard, J. pharm. 21, p. 24; J. pr. Chem. 55, S. 323.

Physetölsäure $C_{16}H_{30}O_2$. Isomer oder möglicherweise identisch mit Hypogäussäure, findet sich in dem flüssigen Wallrathöl (aus dem Kopfe des Pottwalls, *Physeter macrocephalus* Shaw). Durch Verseifen des Oels, Fällen der Seifenlösung mit Bleiacetat, Auflösen des Bleisalzes in Aether und Zerlegen der ätherischen Lösung mit Salzsäure, hierauf Ueberführen in das Bariumsalz und Umkrystallisiren desselben aus heissem Alkohol und Zersetzen des reinen Bariumsalmes mit Weinsäure, wurde die Oelsäure in reinem Zustande erhalten *).

Farb- und geruchlos, schmilzt bei 30^0 , erstarrt bei 28^0 . Bei 100^0 nimmt sie Sauerstoff auf, färbt sich gelb und wird thranig. Salpetrige Säure giebt keine Elaidinsäure, bei der trocknen Destillation entsteht keine Sebacinsäure.

Das Bariumsalm (C₁₆H₂₉O₂)₂ Ba krystallisirt aus Alkohol. — Das Bleisalz ist in Aether löslich.

Ausser der Physetölsäure findet sich in dem flüssigen Fett des *Physeter macrocephalus* noch eine kleine Menge einer festen Fettsäure vom Schmelzpunkt 51^0 , Valeriansäure, Glycerin und kleine Mengen von Trimethylamin. C. H.

Physoidein s. unter Physodin.

Physodin nennt Gerding¹⁾ einen Flechtenstoff, welchen derselbe durch Behandlung der *Parmelia physodes* mit Aether erhielt. Diese Substanz stellt eine lockere, aus mikroskopischen Nadeln bestehende farblose Masse dar, die gegen 125^0 schmilzt und sich dabei in einen rothen amorphen Körper, in Physodein, verwandelt. Letzteres bildet sich auch beim Auflösen des Physodins in concentrirter Schwefelsäure.

Das Physodin färbt sich mit Ammoniak bei Luftabschluss gelb, bei Luftzutritt braunroth. Seine weingeistige Lösung fällt essigsames Blei blassgelb, salpetersames Silber braunroth und schwefelsames Kupfer blassgrün.

Die Formel des Physodins ist noch nicht sicher ermittelt; Gerding nimmt C₂₂H₄₂O₁₅ an, während dessen Analysen als einfachsten Ausdruck dafür C₁₀H₁₀O₇ wahrscheinlich machen²⁾. O. H.

Physostigmin C₁₅H₂₁N₃O₂. Ein Alkaloid, das 1863 von Jobst und Hesse¹⁾ in den Calabarbohnen, den Samen von *Physostigma venenosum* (Ralfour) entdeckt wurde und das auch in einer Varietät dieser Bohnen, den Samen von *P. cylindrospermum* (Holmes²⁾) enthalten ist. Dasselbe bildet einen amorphen Firniss; jedoch hat es Merck nach längerer Bemühung auch in Krystallen erhalten. Schon viele Jahre früher wollten Vée und Leven³⁾ das fragliche Alkaloid krystallisirt erhalten haben, das sie Eserin nannten, allein die von denselben in Paris auf der Weltausstellung 1867 unter dem Namen Eserin ausgestellten Präparate machten auf den Referenten⁴⁾ den Eindruck, als ob unter diesem Namen sehr verschiedene Substanzen begriffen würden; namentlich erinnerte das „krystallisirte Eserin“ durch sein Aussehen lebhaft an Phytosterin (s. d. Art.)

Das Physostigmin löst sich sehr leicht in Wasser, Alkohol, Aether und Chloroform; es reagirt stark basisch und ist wie auch seine Salze geschmacklos. Die Lösungen der Physostigminsalze werden sehr bald roth, jedoch lassen sie sich durch Schwefelwasserstoff, unterschwefligsaures Natrium und schweflige Säure, sowie durch Thierkohle wieder entfärben. Chlorkalklösung färbt die Physostigminlösung in kleinerer Menge intensiv roth, in grösserer aber bleicht sie dieselbe. Concentrirte Salpetersäure löst es mit gelber Farbe, ebenso concentrirte Schwefelsäure; indess färbt sich letztere Lösung alsbald olivengrün. Wird die wässrige Auflösung des Physostigmins genau mit verdünnter Schwefelsäure gesättigt, dann überschüssiges Ammoniak hinzugegeben und das Ganze auf dem Wasserbade längere Zeit erwärmt, so tritt schliesslich eine blaue Färbung derselben ein und bleibt nun beim Verdampfen der Lösung eine in langen, prachttvoll blauen Prismen krystallisirte Substanz zurück, welche Seide ohne Mitwirkung von Beizmitteln und ebenso die Haut blau färbt. Säuren verwandeln alsdann dieses Blau in ein sehr schönes Purpurviolett⁵⁾.

Wird das Physostigmin ohne vorherige Sättigung mit Schwefelsäure, mit Ammoniak behandelt, so resultirt schliesslich ein grünlicher, viel weniger löslicher

*) Hofstädter, Ann. Chem. 91, S. 177.

1) Gerding, Arch. Pharm. 137, S. 1. — 2) Hesse, Ann. Chem. 117, S. 350.

Physostigmin: 1) Jobst u. Hesse, Ann. Chem. 129, S. 115. — 2) Holmes, Pharm. J. Trans. [3] 9, p. 913. — 3) Vée u. Leven, J. pharm. [4] 1, p. 70; Vée, Recherch. chim. et physiol. sur la fève du Calabar, Paris 1865. — 4) Hesse, Pharm. Zeitg. 1877, S. 177. — 5) Petit, Bull. soc. chim. [2] 16, p. 168.

Rückstand, der mit Säuren eine im durchfallenden Lichte weinrothe, im auffallenden aber ziegelroth trüb erscheinende Lösung giebt.

Kohlensäure, zu dem in Wasser vertheilten Alkaloid geleitet, löst dasselbe alsbald auf. Die jetzt noch basisch reagirende, jedoch geschmacklose Lösung trübt sich beim gelinden Erwärmen, indem sie unter Abscheidung von Kohlensäure das Alkaloid in farblosen Oeltröpfchen abscheidet; beim längeren Erhitzen färbt sie sich aber roth und hinterlässt dann beim Verdampfen eine amorphe, kirschrothe, noch etwas unverändertes Physostigmin enthaltende Masse.

Das Physostigmin ist im hohen Grade giftig; es findet in der Augenheilkunde vortheilhafte Verwendung, da es eine starke Verengerung der Pupille verursacht. Zu diesem Zwecke eignen sich am besten seine Salze. Diese Salze, wie z. B. das Citrat, das Sulfat, sind in Wasser leicht löslich; dieselben sind mit Ausnahme der nachstehenden amorph und auch hygroskopisch.

Das bromwasserstoffsaure Physostigmin bildet sternförmig gruppirte, farblose oder schwach röthlich gefärbte Nadeln, das Jodquecksilbersalz $C_{15}H_{21}N_3O_2 \cdot HJ + HgJ_2$ kleine farblose Prismen, das salicylsaure Physostigmin $C_{15}H_{21}N_3O_2 \cdot C_7H_5O_3$ kleine farblose Nadeln. O. H.

Phytochlorainon, von *φυτόν* (Pflanze) und *χλωραίνειν* (grünmachen), nannte Giese das Blattgrün.

Phytocollit syn. Dopplerit. H. C. Lewis *) beschrieb ein ähnliches Vorkommen von Scranton in Pennsylvanien.

Phytolacca. Die Pflanzen dieser der Reihe der *Centrospermae* angehörigen Genus sind meist Kräuter oder Stauden der wärmeren Gegenden. In Europa ge-
deiht die auch sonst durch Cultur sehr weit verbreitete, in Nordamerika einheimische *Phytolacca decandra* L., wegen ihrer saftigen rothen Früchte als „Kermesbeere“ bekannt (s. Bd. III, S. 963).

Braconnot *) machte schon auf den grossen Reichtum der *Phytolacca decandra* an Kali aufmerksam; über 60 Proc. ihrer Asche bestehen aus Kaliumcarbonat. Derselbe wies ferner in dem Saft der Phytolacca eine der Aepfelsäure sehr ähnliche Säure nach.

Baillon's Versuchen ¹⁾ zufolge ist der Farbstoff in aufgelöster Form in dem Zellsafte enthalten. Claassen ²⁾ stellte aus den Samen der gleichen Art das indifferente, krystallisirbare Phytolaccin dar, indem er dieselben mit Alkohol auszog, den durch Abdampfen erhaltenen Rückstand mit leichtflüchtigen Petroleum reinigte und trocknete, worauf derselbe das Phytolaccin an Aether oder Chloroform abgab. Die geschmacklosen und farblosen Nadeln des Phytolaccins sind in Wasser unlöslich, werden aber von ätherartigen und alkoholischen Flüssigkeiten und von Chloroform reichlich aufgenommen. Die Zusammensetzung des Phytolaccins ist nicht ermittelt; es enthält keinen Stickstoff.

Aus den Beeren der *Phytolacca Kaempferi*, in geringer Menge auch aus derjenigen der *Phytolacca decandra* hat Terreil ³⁾ durch verdünnten Weingeist das saure Kaliumsalz der Phytolaccasäure erhalten. Der alkoholische Auszug wurde stark concentrirt, mit Weingeist von ungefähr 0,83 spec. Gew. verdünnt, filtrirt, wieder eingedampft und der Rückstand in Wasser aufgenommen. Diese Lösung versetzt Terreil mit Bleizucker und wenigen Tropfen Essigsäure, um verschiedene Verunreinigungen zu beseitigen, worauf das Bleisalz der Phytolaccasäure mit Bleiessig niedergeschlagen wurde. Aus demselben in Freiheit gesetzt, bildet die Säure eine amorphe, reichlich in Wasser und in Alkohol, wenig in Aether lösliche, stark saure Masse. Aus ihrer wässrigen Lösung wird die Phytolaccasäure in der Wärme durch Salzsäure oder Schwefelsäure als Gallerte ausgeschieden, welche sich in Alkalien leicht auflöst und auf Zusatz von Säuren wieder gelatinös ausfällt.

*) Ann. phil. soc. Philad. 1881, 2. December.

Phytolacca: *) Ann. ch. phys. 62 (1807), p. 71; auch zu vergl. Mérat et de Lens, Dictionnaire de Matière medicale 5 (Paris 1883), p. 299 und Murray, Apparatus medicaminum 15 (1787), p. 365. — ¹⁾ Just's Botan. Jahrb. 1875, S. 771, 867; kürzer in Fittica's Jahresber. d. Chem. 1875, S. 842; aus Compt. rend. 80, p. 426. — ²⁾ The Pharmacist and Chemist 12 (Chicago 1879), p. 466. — ³⁾ Bull. soc. chim. 34 (1880), p. 676; Compt. rend. 91, p. 856; Ber. 1880, S. 2428. Auch in Beilstein's Handb. d. organ. Chem. — ⁴⁾ Am. J. Pharm. 1881, p. 598; auch Just's Botan. Jahresber. 1881, S. 662. — ⁵⁾ Ebend. S. 597, 685. — ⁶⁾ J. pharm. 4 (1881), p. 233. — ⁷⁾ T. W. C. Martius, Arch. Pharm. 121 (1852), S. 244. — ⁸⁾ Wegen der Nachweisung desselben vergl. z. B. Bellier, J. pharm. 13 (1886) p. 461.

Silbernitrat wird in der Wärme durch Phytolaccasäure reducirt; eine Analyse der letzteren liegt nicht vor.

Cramer⁴⁾ fand in den Beeren der *Phytolacca decandra* (Pokeberries) Äpfelsäure, Gummi und Zucker; die Reindarstellung des Farbstoffes gelang nicht. Pape⁵⁾ traf in der Wurzel der gleichen Pflanze fettes Oel, Salpeter und ein Alkaloid.

Von Balland⁶⁾ ist *Phytolacca dioica* L. (*Pircunia dioica* Moquin-Tandon), eine in Mexico oder Brasilien einheimische Art, untersucht worden. Ihre Beeren sind von grüner Farbe und enthalten einen zuckerreichen braunen Saft, der einer Spur ätherischen Oeles einen eigenthümlichen Geruch verdankt, aber kein Alkaloid enthält; die saure Reaction scheint von Buttersäure herzurühren.

In Abessinien dient die Scheptiwurzel von *Phytolacca dodecandra* L'Héritier gegen Bandwurm⁷⁾.

Die farbstoffreichen Beeren der *Phytolacca decandra* werden von Weinfälschern benutzt⁸⁾. F. A. F.

Phytolaccasäure, Phytolaccin s. Phytolacca.

Phytoleukonin nannte Kühnemann das durch Behandeln von Gramineensamen, besonders Gerste mit Kalkmilch und Kohlensäure, erhaltene lösliche Pflanzeneiweiss.

Phytomelin s. unter Quercitrin.

Phytosterin $C_{26}H_{44}O$ wurde 1862 von Beneke¹⁾ in Saaterbsen entdeckt, jedoch für Cholesterin gehalten und später von ihm, nachdem Hesse²⁾ die Verschiedenheit desselben vom Cholesterin schon nachgewiesen und es Phytosterin genannt hatte, mit dem neuen Namen Paracholesterin (s. auch dies. Art.) belegt. Es findet sich ausser in den Erbsen^{1) 2) 3)} noch in den Calabarböhen²⁾ und in den Samen der Herbstzeitlose⁴⁾ vor, anscheinend auch in den Lupinensamen und -keimlingen⁵⁾, in den Carotten⁶⁾, und vielleicht noch in vielen anderen Pflanzen und Pflanzentheilen. Auch dürften die „Cholesterinkrystalle“, welche nach Reinke⁶⁾ in dem sogenannten krystallisirten Xanthophyll enthalten sind und dessen krystallinisches Aussehen bedingen, in vielen Fällen Phytosterin sein.

Das Phytosterin bildet aus Alkohol krystallisirte glänzende Blättchen, welche 1 Mol. Krystallwasser enthalten, aus Chloroform, Petroläther und Aether Nadeln, die wasserfrei sind. Es schmilzt bei 136° bis $137^{\circ} 1)$, rasch erhitzt bei 133° bis $134^{\circ} 2)$, langsam erhitzt bei 132° bis $133^{\circ} 2)$, dreht in chloroformischer Lösung die Ebene des polarisirten Lichtes nach links, und ist indifferent gegen Alkalien und verdünnte Mineralsäuren. In verdünnter Essigsäure löst es sich in geringer Menge, leichter in Eisessig, besonders beim Erwärmen. Seine chloroformische Lösung färbt sich beim Schütteln mit Schwefelsäure von $d = 1,76$ blutroth.

Das Phytosterin ist ein Alkohol; dem entsprechend bildet es beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid, und zwar leicht, den Acetester $C_{26}H_{42}.OC_2H_3O$, welcher aus heissem Alkohol in atlasglänzenden, wasserfreien und bei 120° schmelzenden Blättchen krystallisirt⁷⁾. O. H.

Piauzit von Piauze unweit Neustadt in Krain und von Markt Tüffer, Gouze u. a. O. in Steiermark, in und mit Braunkohle, Nester und Lager bildend, zum Theil dünnblättrig bis stengelig abgesondert, derb und eingesprengt, im Bruche unvollkommen muschelg. Sammet- bis bräunlichschwarz, wachsglänzend, in dünnen Splittern braun durchscheinend, hat braunen Strich, $H. = 1,5$ bis $2,0$ und spec. Gew. $= 1,18$ bis $1,22$. Leicht zersprengbar, milde. Auf Platinblech erhitzt sehr leicht zu schwarzer, pechartiger Masse schmelzbar, angezündet mit heller Flamme, starkem Rauch und empyreumatischem Geruch bis auf schwarzen bläulichen Rückstand verbrennbar, der vor dem Löthrohre grau wird und zu grünlicher Kugel schmilzt. Im Kolben schmelzbar, graue bis braune Dämpfe entwickelnd, die sich als grünlichbraunes Oel absetzen. In Aetzkali, Alkohol oder Steinöl unvollständig, in Aether vollständig löslich. Nach G. Fallar bei 315° schmelzbar beim Verbrennen 5,96 Proc. Asche hinterlassend. Die ölige, im Glaskolben erhaltene Flüssigkeit reagirt sauer. An der Luft zerfallen die Stücke allmählig zu lockerem Haufwerk. Kt.

Phytosterin: 1) Beneke, Ann. Chem. 122, S. 249. — 2) Hesse, Ebend. 192, S. 175.

— 3) Lindemeyer, J. pr. Chem. 90, S. 321. — 4) Paschke, Zeitschr. physiol. Chem. 8, S. 356. — 5) E. Schulze u. Barbieri, J. pr. Chem. [2] 25, S. 159. —

6) Reinke, Chem. Centr. 1885, S. 842. — 7) Hesse, Ann. Chem. 228, S. 296. —

8) Arnaud, Compt. rend. 102, p. 1319.

Picamar, von *pix* (Theer) und *amarus* (bitter), nannte Reichenbach¹⁾ einen gegen 270° siedenden Bestandtheil des Holztheers, von dem er glaubte, dass er den bitteren Geschmack des Holztheers und der brenzlichen Producte anderer organischer Körper bedinge. Nach Pastrovich²⁾ ist das Picamar von Reichenbach der Monomethyläther, nach Niederist³⁾, welcher ein von Reichenbach selbst bereitetes Präparat in Händen hatte, der Dimethyläther der Propylpyrogallussäure.

Propylpyrogallussäuredimethyläther $C_{11}H_{16}O_8 = C_6H_2(C_3H_7)(OH)_3$ ist eine dicke, fast farblose, schwach bräunliche Flüssigkeit von brennendem, bitterem, pfefferartigem Geschmack und starkem Theergeruch, siedet unter gewöhnlichem Druck bei 283° bis 289°³⁾, 285°⁴⁾, unter 18 mm bei 153° bis 158°³⁾. In einer Mischung von fester Kohlensäure und Aether verwandelt es sich in eine glasartige Masse³⁾. Es löst sich wenig in Wasser, sehr leicht in Alkohol und Eisessig. Die wässrige Lösung giebt mit Kalk- und Barytwasser weisse Niederschläge, und reducirt schon in der Kälte Silber- und Goldlösungen, wobei es sich vorübergehend roth färbt. Dieselbe Färbung tritt durch Salpetersäure ein, geht aber auch hier bald in Gelb über. Eisenchlorid färbt die wässrige Lösung röthlich, die alkoholische blaugrün. Durch mehrstündiges Erhitzen mit concentrirter Salzsäure entsteht Chlormethyl und Propylpyrogallussäure³⁾⁴⁾. Mit Brom entsteht ein bei 108° bis 109° schmelzendes Bromderivat $C_{11}H_{14}Br_2O_8$ ⁴⁾. Bei der Oxydation entsteht ein in gelben Nadeln krystallisirendes

Chinon⁴⁾ $C_8H_6O_4$, wahrscheinlich der Dimethyläther eines Dioxychinons, welches mit Reductionsmitteln in ein schönes weissen Nadeln krystallisirendes Hydrochinon $C_8H_{10}O_4$, mit Brom ein in prachtvollen rothen Nadeln krystallisirendes, bei 175° schmelzendes Bromderivat $C_8H_6Br_2O_4$ liefert⁴⁾. Das Hydrochinon giebt mit dem Chinon eine intermediäre, in rothen Nadeln krystallisirende Verbindung; mit Benzoylchlorid ein bei 245° schmelzendes Dibenzoeat $C_6H_2(OCH_2)_2(OC_2H_5O)_2$; mit Essigsäure bzw. Essigsäureanhydrid oder Acetylchlorid zwei Acetylverbindungen, s. Oxychinon, Bd. IV, S. 1038, welche aus Wasser in feinen Nadeln krystallisiren, und von denen die erstere bei 128°, die letztere bei 132° bis 133° schmilzt. Die erstere löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit laubgrüner Farbe, die letztere zeigt keine Färbung⁴⁾.

Beim Kochen mit Kalilauge löst sich das Picamar auf, und beim Erkalten scheidet es sich als ein aus feinen Nadeln bestehender Krystallkuchen von Picamarkalium $C_{11}H_{15}O_3K$ aus, welches durch Umkrystallisiren aus Alkohol in rein weissen, perlmutterartig glänzenden Blättchen erhalten wird⁵⁾.

Mit Essigsäureanhydrid entsteht

Acetylpicamar $C_{11}H_{15}O_3(C_2H_3O)$ aus Alkohol in schönen glänzenden Prismen, vom Schmelzpunkt 86° bis 87°, krystallisirend³⁾⁴⁾. Die Krystalle sind nach Brezina³⁾ monoklin; $a : b : c = 0,3949 : 1 : 0,5476$; $\eta = 96^\circ 29,5'$. Formen 100, 110, 011, 111. Beim Zusammenreiben mit Brom entsteht Dibromacetylpicamar $C_{11}H_{16}Br_2O_4$, das beim Verdunsten der alkoholischen Lösung in schönen farblosen, sehr glänzenden Tafeln vom Schmelzpunkt 101° bis 102,5° krystallisiert³⁾⁴⁾. Krystallsystem prismatisch $a : b : c = 0,9921 : 1 : 1,9330$. Formen 010, 001, 111.

Mit Benzoylchlorid bildet sich ein bei 91° schmelzendes Benzoylpicamar⁴⁾.

Propylpyrogallussäure $C_9H_{12}O_8 = C_6H_2(C_3H_7)(OH)_3$ bildet sich bei der Zersetzung ihrer im Buchenholztheer vorkommenden Mono- und Dimethyläther mit concentrirter Salzsäure bei 130°²⁾³⁾⁴⁾. Der beim Eindampfen hinterbleibende dunkel gefärbte Syrup erstarrt allmählig, und wird durch Pressen zwischen Papier, Wiederauflösen in Wasser, Abdampfen und schliesslich Umkrystallisiren aus Benzol gereinigt⁴⁾. Schöne Prismen vom Schmelzpunkt 79° bis 80°, in Wasser und Alkohol sehr leicht, in Aether leicht löslich. Die alkalische Lösung wird schnell dunkel⁴⁾.

Der Monomethyläther $C_{10}H_{14}O_8 = C_6H_2(C_3H_7)(OH)_2OCH_3$, für welchen Pastrovich²⁾ das Picamar hielt, ist neben dem Dimethyläther in den über 270° siedenden Antheilen des Buchenholztheers und besonders reichlich im Birkenrinde-theer enthalten. Durch Behandeln mit verdünnter Kalilauge, wobei die Kaliumverbindung des Monomethyläthers herauskrystallisiert, die des Dimethyläthers gelöst bleiben soll, wird es von letzterem getrennt²⁾. Farblose, ölige Flüssigkeit von starkem Lichtbrechungsvermögen, färbt sich beim Stehen gelblich, siedet bei 290° (corr.); spec. Gew. 1,1023 bei 15°; wenig in Wasser, leicht in Alkohol, Aether und

Picamar: 1) Schweigg. J. 67, S. 274; 68, S. 295, 351. — 2) Pastrovich, Monatsh. Chem. 4, S. 182. — 3) Niederist, Ebend. 4, S. 487. — 4) A. W. Hofmann, Ber. 7, S. 78; 8, S. 66; 11, S. 329.

Eisessig löslich. Dampfdichte gef. 6,41 und 6,53, ber. 6,32²⁾. Die alkoholische Lösung färbt sich mit Eisenchlorid blaugrün. Mit Salzsäure erhitzt, entsteht Propylpyrogallussäure. Mit Essigsäureanhydrid bildet sich ein Diacetat $C_{10}H_{12}O_8(C_2H_3O)_2$ in langen farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 82,5⁰ bis 83⁰, dasselbe giebt beim Behandeln mit Brom ein in gelben, wawellitartig angeordneten Nadeln krystallisirendes Bromderivat $C_{10}H_{10}Br_2O_8(C_2H_3O)_2$.

Das Kaliumsalz krystallisirt in perlmutterglänzenden Nadeln. Natron- und Ammoniumsalz krystallisiren ähnlich. Mit Baryt und Kalk giebt es schwer lösliche Verbindungen. C. H.

Picen $C_{22}H_{14}$, isomer mit Dinaphtylacetylen, findet sich in den pechartigen Rückständen von der Destillation des Braunkohlentheers¹⁾ und des californischen Petroleums²⁾, und geht im letzten Stadium der Destillation über, wenn diese Rückstände in einer besonderen Blase bis zur Trockne abgetrieben werden. Der sich in der Kühlschlange festsetzende harzartige Körper ist braungelb, ähnlich dem Gummigutt. Durch wiederholtes Lösen in hochsiedendem Steinkohlentheeröl und nachheriges Ausrystallisiren aus diesem Lösungsmittel wird er in schwefelgelben Krystallblättern erhalten. Durch systematisches Auslaugen mit kochendem Cumol gelingt es dasselbe rein weiss zu erhalten.

Schöne, glänzende, farblose Blätter von blauer Fluorescenz; schmilzt bei 337⁰ bis 339⁰ (corr. 345⁰)¹⁾ und siedet gegen 518⁰ bis 520⁰²⁾. Dampfdichte gef. 9,75 bis 9,90, ber. 9,56²⁾. Es ist in den meisten Lösungsmitteln fast unlöslich, löst sich in geringer Menge in kochendem Eisessig, Benzol und Chloroform, am besten in den zwischen 150⁰ bis 170⁰ siedenden Antheilen des Steinkohlentheers. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich mit grüner Farbe¹⁾. Beim Behandeln mit Chromsäure in Eisessig entsteht ein Chinon¹⁾.

Picenchinon $C_{22}H_{12}O_2$, dunkel orangerotheres krystallinisches Pulver, wird beim Reiben stark elektrisch, ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol, Eisessig und Benzol, leicht löslich in heissem Alkohol, Eisessig, Benzol und in Chloroform. Reine concentrirte Schwefelsäure löst es mit schön grüner, englische Schwefelsäure mit schmutzig violetter Farbe auf; Wasser fällt es wieder unverändert aus. Es sublimirt in rothen Nadeln¹⁾.

Dibrompicen $C_{22}H_{12}Br_2$ bildet sich bei der Einwirkung von Brom auf in Chloroform suspendirtes Picen, die Menge des letzteren nimmt allmählig ab, endlich tritt ein Moment, in welchem die braune Flüssigkeit vollkommen klar erscheint. Man filtrirt nun rasch. Nach kurzer Zeit beginnt eine Bromwasserstoffentwicklung und gleichzeitig scheidet sich ein weisser Niederschlag von Dibrompicen ab, welches aus Xylol krystallisirt werden kann.

Weisse, feine, beim Trocknen sich verfilzende Nadeln, Schmelzpunkt 294⁰ bis 296⁰, unlöslich in Wasser, Alkohol, Eisessig, Chloroform, Benzol, schwer löslich in kochendem Benzol, leicht löslich in siedendem Xylol und den höheren Homologen. Wird von rauchender Salpetersäure sehr schwer angegriffen. Liefert bei der Destillation mit Kalk Picen.

Das Picen ist vielleicht identisch mit dem Parachrysen (s. diesen Artikel) von Rasenack, sowie mit dem Benzerythrin von Schmidt und Schultz³⁾ (s. unten). In wie weit die von Hemilian⁴⁾, Morton⁵⁾ und Prunier aus den letzten Destillaten des amerikanischen Petroleums erhaltenen und als Thallen, Petrocen, Carbopetrocen bezeichneten Producte (s. Bd. IV, S. 1189 u. f.) mit dem Picen zusammenhängen, ist noch nicht zu entscheiden.

Benzerythren $C_{24}H_{18}$ (?) bildet sich neben Diphenyl, Diphenylbenzol und anderen Condensationsproducten beim Hindurchleiten von Benzoldämpfen durch ein glühendes Rohr, und wird aus der zuletzt übergehenden bräunlichen, harzartigen Fraction durch Auskochen mit Alkohol als ein weisses Pulver erhalten.

Krystallisirt aus Benzol in kleinen farblosen glänzenden Blättchen, welche beim Reiben stark elektrisch werden. Unlöslich in Wasser und kaltem Alkohol, wenig in heissem Alkohol und Eisessig, am besten in siedendem Benzol. Löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit grüner Farbe.

Es ist schon von Berthelot im unreinen Zustande beobachtet und Benzerythren genannt worden (s. diesen Art. Bd. I, S. 1034). Es ist vielleicht identisch mit Picen. C. H.

Picen: 1) Burg, Ber. 1880, S. 1834. — 2) Gräbe u. Walter, Ber. 1881, S. 175. — 3) Schmidt u. Schultz, Ann. Chem. 203, S. 134. — 4) Hemilian, Ber. 1876, S. 1604. — 5) Morton, JB. 1876, S. 421.

Pichi. Unter diesem Namen steht in Chili eine Droge als Mittel gegen Harnbeschwerden in hohem Rufe. Sie besteht aus den Zweigen und den beblätterten Zweigspitzen von *Fabiana imbricata*, Ruiz und Pavon, einer Solanee, und enthält nahezu 0,1 Proc. eines Alkaloids, Fabianin, das krystallisirbar und auch fähig ist, krystallisirbare Salze zu bilden; eine kohlenstoffreiche krystallisirbare Substanz, unlöslich in Wasser und geschmacklos; einen fluorescirenden, bitter schmeckenden, krystallisirbaren Körper, dem Aesculin ähnlich; ein flüchtiges Oel und grosse Mengen eines bitteren Harzes. Letzteres löst sich in Alkalien und wird daraus durch Säuren gefällt *).

O. H.

Pichurimbohnen heissen die Cotyledonen von *Nectandra Puchury minor* Nees und *N. Puchury major*, zwei nicht genau gekannten nordbrasilianischen Bäumen aus der Familie der Lauraceen; die Cotyledonen der zweitgenannten Art sind doppelt so gross als die „kleinen Pichurimbohnen“, und heissen auch wegen der Aehnlichkeit ihres Geruches mit Sassafras Sassafrasnüsse. Der Geruch der kleinen Sorte ist mehr pfefferartig.

Bonastre¹⁾ erhielt bei der Destillation der Pichurimbohnen mit Wasser ein zum Theil krystallisirendes Oel. Alexander Müller²⁾ digerirte die Cotyledonen mit verdünnter Schwefelsäure, um das Stärkemehl zu beseitigen, und erhielt 0,7 Proc. ätherisches Oel, bei dessen Rectification zuerst ein Terpën, dann von ungefähr 260° an ein dunkelblau gefärbter Antheil übergang, welchem sich vermittelst Aetzlauge eine bei 45° schmelzende Fettsäure (vermuthlich Laurinsäure) entziehen liess.

Es ist nicht erwiesen, ob die beiden Sorten der Pichurimsamen in chemischer Hinsicht übereinstimmen.

Die Pichurimbohnen kamen zuerst um die Mitte des vorigen Jahrhunderts nach Portugal und nach Schweden³⁾. Humboldt traf einen der Pichurimbäume unweit Cumana⁴⁾; nach Martius⁵⁾ werden die Pichurimbohnen hauptsächlich aus dem oberen Stromgebiete des Rio Negro über Pará ausgeführt. Die Sammler trocknen sie über dem Feuer, wodurch ohne Zweifel ätherisches Oel verloren geht.

Pichurimfett, Pichurimtalg. Die Pichurimbohnen (Cotyledonen) enthalten in reichlicher Menge Fett, welches nach Sthamer⁶⁾ grösstentheils aus Laurastearin besteht.

F. A. F.

Picit von der Grube Eleonore am Dünsberg bei Giessen, amorph, stalaktitisch als Ueberzug, im Bruche muschelrig, dunkelbraun, oft bunt angelaufen, glas- bis wachsglänzend, durchscheinend, hat gelben Strich, Härte = 3 bis 4, spec. Gew. = 2,83, enthält nach A. Nies¹⁾ 24,17 Phosphorsäure, 45,92 Eisenoxyd, 0,99 Thonerde, 27,68 Wasser, 2,10 Rückstand. A. Streng²⁾ fand, dass ein ähnliches Vorkommen von der Grube Rothläufchen bei Waldgirnes in Hessen sich optisch als nicht amorph erweist. Ein ähnliches Mineral (*Picites resinaceus* Breithaupt³⁾) von der Hrbeckgrube bei St. Benigna in Böhmen, welches gelblichroth und wachsglänzend mit Kakoxenbüscheln durchzogen ist, beschrieb E. Bickky⁴⁾.

Pickeringit, faserig, weiss bis gelblich, seidenglänzend, an der Luft zerfallend, hat bitterlich zusammenziehenden Geschmack und ist ein wasserhaltiges Magnesia-Thonerdesulfat, wie die zu den Alaunen gerechneten Vorkommnisse von Iquique in Peru¹⁾, von Newport am Mäanderfluss in Nova Scotia²⁾ und von der Philippinen-Insel Negros³⁾, manganhaltiger vom Bosjemansflusse in Südafrika (Bosjemanit genannt⁴⁾, von Alum-Point an Salzsee in Utah⁵⁾ und aus dem Madaranerthale in Uri in der Schweiz⁶⁾ zeigen.

Kf.

*) Lyons, Am. J. Pharm. 58, p. 65.

Pichurimbohnen etc.: ¹⁾ J. pharm. 11 (Paris 1825), p. 3. — ²⁾ J. pr. Chem. 58 (1853), S. 463; auch JB. 1853, S. 514. — ³⁾ Murray, Apparatus medicaminum 4 (Gottingae 1787), p. 549. Ch. M. de la Condamine (Voyage dans l'intérieur de l'Amérique méridionale. Maestricht 1778, p. 143) traf 1743 am Xinguflusse eine Menge der Gewürzbäume, Cuchiri und Puchiri, wahrscheinlich die oben genannten Nectandra-Arten. — ⁴⁾ Bonastre l. c.: Humboldt, Reise in die Aequinoctialgegenden. 4 (Stuttgart 1860), S. 109. — ⁵⁾ Martius u. Spix, Reise in Brasilien. 3 (1831), S. 1127. — ⁶⁾ Ann. Pharm. 53 (1842), S. 390; Gmel. Organ. Chem. 4 (1862), S. 512, 519, 1310.

Picit: ¹⁾ Oberhess. Ges. f. Natur- u. Heilkunde 19, S. 112. — ²⁾ N. J. Min. 1881, 1, S. 128. — ³⁾ Handb. 1, S. 897. — ⁴⁾ Wien. Acad. Ber. 59, Abthl. 1, S. 16.

Pickeringit: ¹⁾ A. Hayes, Am. J. sc. 46, p. 360. — ²⁾ How, Chem. Soc. J. [2] 1, p. 200. — ³⁾ A. Frenzel, Tscherm. min. Mitth. 1877, S. 304. — ⁴⁾ A. Stromeyer, Pogg. Ann. 31, S. 137. — ⁵⁾ L. Smith, Am. J. sc. [2] 18, p. 379. — ⁶⁾ E. Schweitzer, Kenng. Uebers. min. Forsch. 1859, S. 12.

Picolin (von *pix* = Pech und *oleum* = Oel), eine in die Pyridiureihe gehörige Nitrilbase = Methylpyridin. Formel C_6H_7N oder $C_6H_4N \cdot CH_3$; es ist also isomer dem Anilin.

Das Picolin wurde im Steinkohlentheer entdeckt, zum ersten Male isolirt und beschrieben von Anderson¹⁾. Später fand es Anderson²⁾ auch im *Bone-oil* auf, das bei der Bereitung des schwarzen Elfenbeins gewonnen wird, und nach Anderson vom wahren *Oleum cornu cervi* (*Oleum animale Dippeli*) nicht verschieden ist. Ferner wurde Picolin aufgefunden in den Destillationsproducten des bituminösen Schiefers von Dorsetshire³⁾, sowie des irischen Torfes⁴⁾; im Rohchinolin (dargestellt durch Destillation von Cinchonin mit Kali)⁵⁾; in geringen Mengen findet es sich auch im Vorlauf des Rohspiritus⁶⁾, sowie im Tabaksrauch⁷⁾.

Synthetische Bildungsweisen von Picolin werden weiter unten besprochen werden.

Zur Darstellung aus Steinkohlentheer¹⁾ werden die an Schwefelsäure gebundenen Basen des Theeres durch Ammoniak abgeschieden und destillirt. Das Destillat, bestehend aus Wasser und einem dunklen, schweren, scharf riechenden Oele, wird abermals, aber nur zu $\frac{3}{4}$ destillirt, das Destillat mit verdünnter Schwefelsäure übersättigt und durch nochmalige Destillation das Pyrrol entfernt. Der Rückstand wird mit Kali im Ueberschuss versetzt und nun die freien Basen mit den Wasserdämpfen abdestillirt, durch Auflösen von Aetzkali im Destillat als Oel abgeschieden und abgehoben. Das mit Aetzkali getrocknete Oel wird destillirt und die Vorlage gewechselt, sobald das Destillat mit Chlorkalk die Anilinreaction zeigt. Das zuerst Uebergehende ist fast reines Picolin, das folgende eine Mischung von Picolin mit Anilin.

Zur Darstellung aus dem Thieröl²⁾ werden die leicht flüchtigen Theile desselben wiederholt mit verdünnter Schwefelsäure ausgeschüttelt, der stark saure Auszug zur Vertreibung des Pyrrols lange Zeit gekocht, der Rückstand vom ausgeschiedenen Harze durch Filtration befreit, mit Alkali übersättigt und destillirt. Das Destillat wird mit Kali versetzt, das sich abscheidende Oel abgehoben, ge-

Picolin: ¹⁾ Anderson, Trans. Roy. Soc. Edinb. (1845) 16, part 2, p. 123; Ann. Chem. 60, S. 86. — ²⁾ Anderson, Phil. Mag. 33, p. 174; Ann. Chem. 70, S. 32. — ³⁾ Grev. Williams, Chem. Soc. J. 7, p. 97; J. pr. Chem. 62, S. 467. — ⁴⁾ Church u. Owen, Phil. Mag. [4] 20, p. 410; J. pr. Chem. 83, S. 224. — ⁵⁾ Grev. Williams, Trans. Roy. Soc. Edinb. 21, part 2, p. 309; Chem. Gaz. 1855, p. 301, 325; J. pr. Chem. 66, S. 334. — ⁶⁾ Krämer u. Pinner, Ber. 1870, S. 75. — ⁷⁾ Vohl u. Eulenburg, Arch. Pharm. [2] 147, S. 130. — ⁸⁾ Anderson, Trans. Roy. Soc. Edinb. 21, part 4, p. 571; Ann. Chem. 105, S. 342. — ⁹⁾ Richard, Bull. soc. chim. [2] 32, p. 486. — ¹⁰⁾ Thorpe, Chem. Soc. J. 37, p. 141, 327. — ¹¹⁾ Ramsay, Ebd. 35, p. 463; JB. 1879, S. 46. — ¹²⁾ Ramsay, Chem. News 39, p. 286; Chem. Centr. 1879, S. 610. — ¹³⁾ Gladstone, Phil. Mag. [5] 11, p. 54. — ¹⁴⁾ Ramsay, Ebd. [5] 2, p. 269; JB. 1876, S. 780. — ¹⁵⁾ Ramsay, Phil. Mag. [5] 4, p. 241; JB. 1877, S. 436. — ¹⁶⁾ Oechsner de Coninck u. Pinet, Compt. rend. 96, p. 200. — ¹⁷⁾ Ladenburg, Ber. 1884, S. 388. — ¹⁸⁾ Jacobsen u. Reimer, Ebd. 1883, S. 2604. — ¹⁹⁾ Dewar, Bull. soc. chim. [2] 15, p. 271; JB. 1871, S. 754. — ²⁰⁾ Weidel u. Herzig, Monatsh. 1880, S. 18. — ²¹⁾ Ladenburg u. Roth, Ber. 1885, S. 915. — ²²⁾ Anderson, Ann. Chem. 96, S. 199. — ²³⁾ Oechsner de Coninck, Bull. soc. chim. 44, p. 617. — ²⁴⁾ Anderson, Trans. Roy. Soc. Edinb. 21, part 1, p. 219; Phil. Mag. [4] 9, p. 145, 214; Ann. Chem. 94, S. 358. — ²⁵⁾ Dennstedt u. Zimmermann, Ber. 1886, S. 75. — ²⁶⁾ Ramsay, Phil. Mag. [5] 6, p. 19; JB. 1878, S. 440. — ²⁷⁾ Weidel, Ber. 1879, S. 1989. — ²⁸⁾ Ladenburg u. Roth, Ebd. 1885, S. 47. — ²⁹⁾ Lange, Ebd. 1885, S. 3436. — ³⁰⁾ Goldschmidt u. Constam, Ebd. 1883, S. 2976. — ³¹⁾ Seyfferth, J. pr. Chem. [2] 34, S. 257. — ³²⁾ A. Baeyer, Ann. Chem. 155, S. 281. — ³³⁾ Zanoni, Annali di chimica (1882) 74, p. 13; Ref. Ber. 1882, S. 528. — ³⁴⁾ Heseckel, Ber. 1885, S. 911, 3091. — ³⁵⁾ Landolt, Ebd. 1886, S. 157. — ³⁶⁾ Behrmann u. A. W. Hofmann, Ebd. 1884, S. 2698. — ³⁷⁾ Ciamician u. Dennstedt, Ebd. 1881, S. 1162. — ³⁸⁾ Ost, J. pr. Chem. [2] 27, S. 274. — ³⁹⁾ Ladenburg, Ann. Chem. 217, S. 145. — ⁴⁰⁾ Bellmann, J. pr. Chem. [2] 29, S. 1. — ⁴¹⁾ Ost, Ebd. [2] 29, S. 57. — ⁴²⁾ Böttinger, Ber. 1881, S. 67; 1884, S. 92. — ⁴³⁾ Hoogewerff u. van Dorp, Ebd. 1881, S. 645, 974. — ⁴⁴⁾ Oechsner de Coninck, Bull. soc. chim. [2] 42, p. 100. — ⁴⁵⁾ Dürkopp, Ber. 1885, S. 3432. — ⁴⁶⁾ Weidel u. Herzig, Monatsh. 1880, S. 45. — ⁴⁷⁾ Königs, Ber. 1880, S. 912; 1881, S. 103. — ⁴⁸⁾ Hoogewerff u. van Dorp, Ber. 1880, S. 1640; 1883, S. 1382; Rec. trav. chim. 2, p. 1 bis 27. — ⁴⁹⁾ Wischnegradsky, Ber. 1879, S. 1507. — ⁵⁰⁾ Böttinger, Ann. Chem. 188, S. 329; Ber. 1880, S. 2032, 2048; 1884, S. 53, 95. — ⁵¹⁾ Besthorn u. O. Fischer, Ber. 1883, S. 71. — ⁵²⁾ Hantzsch, Ann. Chem. 215, S. 57.

trocknet und der fractionirten Destillation unterworfen: der zwischen 132° und 138° siedende Theil besteht zum grössten Theil aus Picolin, das durch wiederholtes Fractioniren rein erhalten wird.

Das Theerpicolin ist eine farblose, durchsichtige, leicht bewegliche Flüssigkeit von starkem, durchdringendem, bei grosser Verdünnung ranzigem Geruche, der lange anhaftet. Sein Geschmack ist scharf und brennend, bei grosser Verdünnung stark bitter. Es ist sehr flüchtig und verdampft rasch an der Luft. Bei — 18° ist es noch nicht fest. Anderson fand seinen Siedepunkt einmal (Picolin aus Steinkohlentheer) zu 133° und sein specif. Gewicht bei 10° zu 0,955; später⁸⁾ (Picolin aus Knochenöl) den Siedepunkt zu 135° und das specif. Gewicht zu 0,9613 bei 0°. [Richard⁹⁾, Siedepunkt 135°, spec. Gew. 0,9660 bei 0°; Thorpe¹⁰⁾: Siedepunkt 133,5°, spezifisches Gewicht 0,96116 bei 0° und 0,83258 bei Siedetemperatur; Ramsay¹¹⁾: Dichte beim Siedepunkt 0,8197]. Die Dampfdichte fand Anderson⁸⁾ zu 3,29 (berechnet 3,214). Die Bildungswärme des Picolins bestimmte Ramsay¹²⁾ zu 5753 Cal. (die des ihm isomeren Anilins zu 2747 Cal.). Nach Gladstone¹³⁾ ist die specif. Refraction (Brechungsvermögen bezogen auf

Linie A) und die specif. Dispersion $\left(\frac{\mu_H - \mu_A}{d}\right)$ für Picolin von Williams 0,513 und 0,0448 und für Picolin von Thorpe 0,522 und 0,0431.

Picolin mischt sich in allen Verhältnissen mit Wasser, wird aber daraus durch Zusatz von Kali oder Alkalisalzen abgeschieden. Ebenso ist es mischbar mit Alkohol, Aether, Holzgeist, fetten und flüchtigen Oelen.

Es ist eine starke Base, bläut rothes Lackmuspapier und bildet mit Salzsäure Nebel. Nach Ramsay¹⁵⁾ wirkt Picolin und seine Salze schlafferregend, seine Jodmethylverbindung kräftig reizend auf das Gehirn und lähmend auf die Extremitäten; energischer wirken das Aethyl- und Allylderivat und das Dipicolin. Oechsner de Coninck und Pinet¹⁶⁾ fanden, dass Picolin lähmend auf das centrale und peripherische Nervensystem einwirkt.

Picolin wird durch Kali nicht verändert¹⁴⁾, weder beim Erhitzen mit alkoholischer Kalilauge auf 250°, noch beim Ueberleiten von Picolindämpfen über geschmolzenes Kalihydrat. Ebenso wenig wird Picolindampf beim Ueberleiten über rothglühenden Kalk oder Bleioxyd verändert.

Durch metallisches Natrium wird Picolin polymerisirt zu Dipicolin $C_{12}H_{14}N_2$ ⁹⁾ in alkoholischer Lösung jedoch in Hexahydropicolin, Methylpiperidin (Pipeccolin¹⁷⁾, Siedepunkt 121° bis 124°, übergeführt.

Steinkohlentheerpicolin liefert beim Erhitzen mit Phtalsäureanhydrid und Chlorzink auf 200° neben Pyrophtalon $C_{14}H_9NO_3$ (Schmelzpunkt 260°) einen bereits unterhalb 200° schmelzenden Körper, welcher anscheinend dieselbe Zusammensetzung hat¹⁸⁾.

Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat liefert Picolin nach Dewar¹⁹⁾ Dicarboxypyridensäure (neben einer Säure von höherem Molekulargewicht); nach Ramsay¹⁵⁾ Dicarboxypyridensäure $C_6H_5N(COOH)_2$, Oxalsäure und eine Säure der Formel $C_6H_7NO_6$ (?). Die Pyridindicarbonsäure verdaut nach Weidel und Herzog²⁰⁾ ihre Entstehung einem Lutidingehalte des Theerpicolins.

Charakteristische Reaction für Picolin ist die intensive Carminrothfärbung, welche durch Zusatz von Benzoylchlorid entsteht²¹⁾.

Salze des Picolins.

Picolin bildet mit vielen Säuren krystallisirbare Salze, die alle sehr leicht in Wasser löslich, einige zerfliesslich, meist auch in Alkohol leicht löslich sind. Sie werden am besten durch Abdampfen ihrer wässrigen Lösungen bei 100° erhalten^{1) 14)}.

Salzsaures Salz $C_6H_7N.HCl$. Prismatische, durchsichtige Krystalle, schmelzen bei 160°, sublimiren beim Erhitzen, zerfliessen ausserordentlich leicht an der Luft, werden durch Chlor auch bei hoher Temperatur nicht verändert.

Ein Quecksilberchloriddoppelsalz $C_6H_7N.HgCl_2$ fällt beim Versetzen einer concentrirten Quecksilberchloridlösung mit Picolin als weisser, flockiger Niederschlag aus; aus verdünnter Lösung als strahlenförmige, seidenglänzende Nadeln. Es ist ziemlich löslich in kaltem, leichter in heissem Wasser, leicht löslich in siedendem Alkohol, sich beim Erkalten in prismatischen (nach Ramsay tafelförmigen), zuweilen federförmigen Krystallen ausscheidend. In verdünnter Salzsäure löst es sich unter Bildung einer eigenthümlichen Verbindung. Beim Kochen mit Wasser zersetzt es sich unter Picolinaustritt und Bildung eines weissen Niederschlages. Durch Chlor wird es nicht angegriffen.

Das Platinsalz $(C_6H_7N.HCl)_2PtCl_4$ (nach dem Trocknen bei 100°) bildet feine, orangefarbige Nadeln, in etwa 4 Thln. siedenden Wassers löslich. Die wässrige Lösung zersetzt sich beim Kochen äusserst langsam (nach 8- bis 10-stündigem Sieden), schneller und vollständiger bei Zusatz von etwas Picolin unter Bildung von Platinopicolin $(C_6H_7N)_2PtCl_4^*$, einem schwefelgelben, krystallinischen Pulver, das in Wasser unlöslich ist. Unterbricht man die Einwirkung vor vollständiger Umsetzung, so erhält man das Doppelsalz $(C_6H_7N.PtCl_4)_2 + (C_6H_7N.HCl)_2PtCl_4$, welches in Körnern krystallisirt und wenig löslich ist²²).

Nach dreitägigem Erhitzen von Picolinchloroplatinat $(C_6H_7N.HCl)_2PtCl_4$ mit Wasser auf 170° setzen sich beim Erkalten schwefelgelbe Flocken der Zusammensetzung $(C_6H_7N)_2PtCl_4$ und ein zähes Oel ab, welches bei wiederholtem Kochen mit Wasser in unangegriffenes Picolinchloroplatinat und ein gelbgrünes, in Wasser unlösliches Pulver von der Formel $C_6H_7N.PtCl_4$ zerfällt. Die Verbindung $C_6H_7N.PtCl_4$ löst sich in heissen kautischen Alkalien und scheidet beim Erkalten braune Flocken ab. Picolin wird selbst bei anhaltendem Kochen nicht entwickelt. Die Verbindung $(C_6H_7N)_2PtCl_4$ löst sich gleichfalls in heissen Alkalien, aber es entsteht beim Erkalten kein Niederschlag, und auf Zusatz von Salzsäure wird sie wieder ausgeschieden; in Wasser ist sie wenig löslich. Beide Verbindungen lösen sich in heissem Picolin; hierbei wird jedoch die Verbindung $C_6H_7N.PtCl_4$ nicht in $(C_6H_7N)_2PtCl_4$ übergeführt¹⁸).

Das Goldsalz bildet einen gelben Niederschlag, der aus heissem Wasser in Nadeln krystallisirt; bildet wie das Platinsalz modificirte Salze²³).

Picolinchlorhydrat scheidet beim Vermischen mit Silbercyanat schon in der Kälte Chlorsilber ab. Die davon getrennte Flüssigkeit setzt beim Verdunsten über Schwefelsäure nach einigen Wochen Krystalle ab, die beim Kochen ihrer wässrigen Lösung in Picolin und ein Gas, beim Erwärmen für sich in Picolin, Ammoniak und Cyamelid zerfallen.

Bromwasserstoffsäures Picolin $C_6H_7N.HBr$ wird erhalten durch Destillation des Oeles, welches bei Einwirkung von Brom auf Picolin entsteht. Weisse, krystallinische, zerfliessliche (jedoch nicht so leicht wie das salzsaure Salz) Masse, schmilzt bei 187° , siedet über 360° . Brom wirkt nicht substituierend auf bromwasserstoffsäures Picolin, jedoch addirt dies sehr leicht Brom (schon bei einstündigem Erhitzen einer concentrirten wässrigen Lösung mit Brom auf 190°), und es entsteht Picolindibromidbromhydrat $C_6H_7N.Br_2.HBr$, welches aus Wasser in goldgelben Nadeln krystallisirt, die bei ungefähr 85° unter Bromabgabe schmelzen. Beim Kochen mit Wasser in einem offenen Gefässe entweicht Brom. Es ist wenig löslich in Wasser. Ein Zusatz von Alkalien zur wässrigen Lösung setzt Picolin in Freiheit; beim Ansäuern scheint sich die Bromverbindung wieder zu bilden.

Picolindibromid $C_6H_7N.Br_2$ entsteht beim Behandeln von Picolin mit in Chloroform gelöstem Brom und Verdunsten des Chloroforms im Vacuum und krystallisirt in kleinen Nadeln. Es riecht nach Brom und zersetzt sich beim Erhitzen unter Verharzung. (Beim Hinzufügen von Brom zu Picolin oder beim Behandeln von Picolin mit Bromdämpfen entstehen harzige Massen, die bei der Destillation bromwasserstoffsäures Picolin liefern.)

Jodwasserstoffsäures Picolin ist nicht bekannt. Wird Picolin mit sehr concentrirter Jodwasserstoffsäure eingedampft und dann destillirt, so entsteht unter plötzlicher Wärmeentwicklung, indem Picolin entweicht.

Picolindijodidjodhydrat $C_6H_7N.J_2.JH$: Braune Nadeln, die bei 79° schmelzen, in Schwefelkohlenstoff unlöslich sind, in Aether und Alkohol sich lösen, aber aus ihnen nicht umkrystallisirt werden können, und in Berührung mit Wasser sich sofort in eine tiefbraune Flüssigkeit verwandeln.

Picolinchlorojodid $C_6H_7N.ClJ$ entsteht beim Behandeln von Picolin mit in Chloroform gelöstem Monochlorjod und Verdampfen des Chloroforms im Vacuum über Natron und Schwefelsäure. Es bildet lange, gelbe Nadeln; zerfällt beim Behandeln mit Alkalien in Picolin und die resp. Halogene.

Salpetersäures Picolin $C_6H_7N.NO_3H$ (bei 100° getrocknet) entsteht in grossen, vierseitigen, zweiflächig zugespitzten Prismen, wenn etwas von dem trocknen Salze mit einer gesättigten Lösung des Salzes übergossen und einige Wochen in einem dicht verschlossenen Gefässe stehen gelassen wird⁸). Bei 200° erleidet es eine heftige Zersetzung, indem Picolin überdestillirt und mit Stickoxyden Kohlensäure entweicht.

*) Sog. Anderson'sche Reaction; vergl. Oechsner de Coninck; Bull. soc. chim. [2] 40, p. 271.

Saures schwefelsaures Picolin $C_6H_7N \cdot SO_4H_2$ bildet durchsichtige, farblose, scheinbar tafelförmige Krystalle, die an der Luft rasch zu einem farblosen Oel zerfliessen, das sich nach einiger Zeit braun färbt. Es ist unlöslich in Aether, aber leicht löslich in Alkohol; beim Erkalten der heissen alkoholischen Lösung scheidet es sich nicht wieder in Krystallen ab.

Oxalsaures Picolin $(C_6H_7N)_2 \cdot C_2O_4H_2$ wird erhalten durch Vermischen von Oxalsäurelösung mit Picolin im Ueberschuss und Verdunstenlassen über Kalk. Strahlenförmig geordnete, kurze Prismen, leicht in Wasser und in Alkohol löslich. Auf 100° erhitzt, schmelzen die Krystalle unter Entwicklung von Picolindämpfen zu einer dicken Flüssigkeit, die nach dem Erkalten feine, nadelförmige Krystalle absetzt, wahrscheinlich ein saures Salz.

Weinsaures Picolin $(C_6H_7N)_2 \cdot C_4H_6O_6$ entsteht beim Verdunstenlassen einer Lösung von 2 Mol. Picolin mit 1 Mol. Weinsäure über Schwefelsäure, und bildet lange, weisse Nadeln mit schwachem Picolingeruch.

Das citronensaure Salz ist ein unkrystallisirbarer Syrup; das essigsäure und ameisensaure Salz lassen sich nicht darstellen, ebensowenig das Chromat.

Phosphorsaures Picolin, eine sehr hygroskopische, krystallinische Masse.

Chlorsaures Picolin entsteht durch Neutralisation der freien Säure mit Picolin und bildet diamantglänzende Krystalle, die beim Erhitzen explodiren und in Wasser schwer löslich sind.

Beim Stehenlassen von Picolin mit Ferrocyanwasserstoffsäure bilden sich nach einigen Wochen (neben einem blauen Niederschlage) Krystalle, wahrscheinlich Picolinferrocyanid.

Picolinplatinocyanid $(C_6H_7N \cdot HCy)_2PtCy_2 + 4H_2O$ entsteht beim Verdampfenlassen einer Lösung von Picolin mit der berechneten Menge Platinocyanwasserstoffsäure über Schwefelsäure. Es krystallisirt in blaugelben, durchsichtigen, anscheinend rhomboëdrischen Krystallen; aus heissem Wasser krystallisirt es in Nadeln mit 5 Mol. Krystallwasser. Es ist in 83 Thln. Wasser von 10° löslich.

Als tertiäre Base vereinigt sich Picolin mit Alkyljodiden zu Ammoniumjodiden, aus welchen durch feuchtes Silberoxyd die entsprechenden Ammoniumbasen erhalten werden ²⁴⁾ 14).

Picolinmethyljodid $C_6H_7N \cdot CH_3J$ entsteht beim Stehenlassen einer Mischung gleicher Volumina Picolin und Methyljodid schon bei gewöhnlicher Temperatur unter starker Erwärmung und bildet lange, wenig zerfliessliche, weisse Nadeln vom Schmelzpunkt $226,5^\circ$ bis 227° (uncorrigirt), die in Alkohol mässig löslich sind.

Beim Auflösen von Jod in der alkoholischen Lösung des Methyljodids bildet sich Picolindijodidmethyljodid $C_6H_7N \cdot CH_3J \cdot J_2$; blauschwarze Tafeln, welche rothes Licht durchlassen. Es schmilzt bei 129° , ist in Alkohol und Aether löslich, sehr wenig löslich in Schwefelkohlenstoff, unlöslich in Wasser. Metallisches Quecksilber entzieht ihm die beiden addirten Jodatome.

Picolinmethylechlorid $C_6H_7N \cdot CH_3Cl$ entsteht aus der entsprechenden Jodverbindung durch Kochen ihrer wässerigen Lösung mit Chlorsilber, ist ein sehr zerfliesslicher Körper und krystallisirt aus Alkohol in Nadeln. Seine Verbindung mit Platinchlorid hat die Formel $(C_6H_7N \cdot CH_3Cl)_2PtCl_4$ und krystallisirt in kleinen Würfeln.

Das Picolinmethylnitrat entsteht aus dem Jodid durch Einwirkung von Silbernitrat. Es krystallisirt in langen, durchsichtigen Prismen, ist wenig zerfliesslich und entflammt beim Erhitzen unter Hinterlassung eines voluminösen Rückstandes von Kohle und Entwicklung eines Geruches nach Dipyridinverbindungen.

Das Picolinmethylsulfat krystallisirt schwierig.

Das Picolinmethylhydroxyd $C_6H_7N \cdot CH_3OH$ wird aus dem Jodid durch Einwirkung von feuchtem Silberoxyd erhalten. Es ist Anfangs farblos, wird aber bald grünlichroth. Beim Destilliren seiner wässerigen Lösung zersetzt es sich. Brom bewirkt in seiner wässerigen Lösung einen harzigen Niederschlag, welcher sich in alkoholischem Ammoniak mit mässig hellrother Farbe löst. Der rothe Farbstoff ist in Aether unlöslich.

Picolinäthyljodid $C_6H_7N \cdot C_2H_5J$ bildet sich durch Einwirkung von 1 Vol. wasserfreien Picolins auf 2 Vol. Jodäthyl rasch in der Wärme, langsam (im Verlauf mehrerer Tage) bei gewöhnlicher Temperatur. Aus Aether-Alkohol umkrystallisirt bildet es silberglänzende Tafeln, die unter 100° zu einer öligen Flüssigkeit schmelzen.

Die entsprechende Base $C_6H_7N \cdot C_2H_5 \cdot OH$, aus dem Jodid durch feuchtes

Silberoxyd gebildet, reagirt stark alkalisch, schmeckt ätzend, absorbiert Kohlensäure aus der Luft, fällt Thonerde und löst sie im Ueberschuss, fällt aus Quecksilberchloridlösung Quecksilberoxyd und verhält sich überhaupt dem Kali- oder Natronhydrat äusserst ähnlich. Beim Kochen färbt sich die Lösung der Base tiefroth, dabei (selbst auch beim Verdunsten im Vacuum, rascher aber beim Kochen mit Kali) erfolgt Zersetzung unter Entwicklung von Aethylamin. Der Abdampfrückstand ist basischer Natur und liefert eine blutrothe Lösung. (Ramsay konnte unter den Zersetzungsproducten des Picolinäthylhydroxyds Aethylamin nicht nachweisen.) Wird Picolinäthylhydroxyd erst mit Brom, dann mit Ammoniak behandelt, so entsteht eine brillante, jedoch bald misstönig werdende Purpurfarbe.

Das Platinsalz $(C_6H_7N \cdot C_2H_5Cl)_2 PtCl_4$ wird aus dem Jodid erhalten, durch Versetzen seiner Lösung mit Silbernitrat, Ausfällen des überschüssigen Silbers mit Salzsäure und Zusatz von Platinchloridlösung zum Filtrat, in langsam sich abscheidenden orangerothen, tafelförmigen Krystallen. Es löst sich leicht in Wasser, wird aber beim Kochen der wässrigen Lösung zersetzt.

Das analog dargestellte Goldsalz hat die Formel $C_6H_7N \cdot C_2H_5Cl \cdot AuCl_3$; es bildet goldgelbe, abgeplattete Prismen, löst sich wenig in kaltem, leicht in heissem Wasser, nicht in Alkohol oder Aether.

Picolinäthylbromid bildet sich beim Erwärmen eines Gemisches von Picolin und Aethylenbromid und krystallisirt sehr schwierig in kleinen, harten Prismen, die um 276° unter Zersetzung schmelzen.

Das Chlorid krystallisirt aus Alkohol in Nadeln.

Picolinallyljodid $C_6H_7N \cdot C_3H_5J$ entsteht durch Vermischen von Allyljodid und Picolin und bildet ein bei 0° noch nicht fest werdendes Oel. Alle Allylverbindungen (es sind dargestellt das Jodid, Chlorid, Nitrat, Sulfat, Oxalat) sind syrupöse Flüssigkeiten. Das Platinsalz $(C_6H_7N \cdot C_3H_5Cl)_2 PtCl_4$ ist krystallinisch und scheint in Wasser weniger löslich zu sein, als in Alkohol. Jod- und Chloradditionsproducte des Jodids resp. Chlorids konnten nicht erhalten werden. Die freie Base ist beständiger als die Methyl- und Aethylverbindung. Sie kann, ohne missfarben zu werden, auf ein geringes Volumen concentrirt werden, beim Trocknen aber zersetzt sie sich und wird roth. Nach schwachem Erhitzen löst sie sich in Alkohol und Aether mit herrlicher Purpurfarbe.

Picolinacetylchlorid $C_6H_7N \cdot C_2H_5OCl$ entsteht durch Vermischen der Lösungen von Picolin und von Acetylchlorid in Chloroform und Verdunstenlassen der Flüssigkeit, welche erst grün, dann roth, schliesslich rothbraun wird, im Vacuum. An der Luft sehr leicht zerfliessliche braune Krystalle, die mit Wasser in salzsaures Picolin und Essigsäure zerfallen.

Beim Vermischen von Picolin mit etwa dem gleichen Volum Acetylchlorid ohne Verdünnung und Abkühlung entsteht (ebenso wie bei Pyridin) Dehydracetsäure²⁵⁾.

Picolinbenzoylchlorid wird auf gleiche Weise erhalten wie die Acetylverbindung, und besitzt ähnliche Eigenschaften.

Dipicolin (Parapicolin) $C_{12}H_{14}N_2$ ²⁶⁾.

Picolin wird mit $\frac{1}{4}$ bis $\frac{1}{8}$ seines Gewichtes Natrium in einem Kolben mit aufgesteckter Kühlröhre zwei Tage lang im Oelbade erhitzt, wobei die Flüssigkeit die Consistenz eines dicken Syrups annimmt. Dann wird der Kolben zerschlagen, die Natriumstücke aus dem Inhalte beseitigt und letzterer sammt den Glasscherben in Wasser gegeben. Nach einigen Stunden Stehens werden die Glasscherben entfernt und das von der überstehenden Flüssigkeit getrennte Oel durch Waschen mit Wasser von Natron und der Hauptmenge unangegriffenen Picolins getrennt und dann destillirt, wobei Wasser, Picolin und zuletzt ein sehr hoch siedendes, in Wasser unlösliches Oel übergeht und etwas Kohle im Rückstande bleibt. Das Oel wird durch zweimalige Destillation im Wasserstoffstrome gereinigt, wobei es weit unter seinem Siedepunkte übergeht.

Das Dipicolin ist ein blassgelbes, an der Luft sich bräunendes, dickflüssiges Oel, besitzt einen charakteristischen, empyreumatischen, nicht stechenden Geruch, der von dem des Picolins ganz verschieden ist und hartnäckig den Fingern anhaftet. Sein specif. Gewicht ist nach Anderson 1,077, nach Ramsay 1,12; es siedet nach Anderson bei 280° bis 315° (unter Zersetzung), nach Ramsay bei gewöhnlichem Druck bei 310° bis 320° . Seine Dampfdichte entspricht der Formel $C_{12}H_{14}N_2$. Die Bildungswärme des Dipicolins beträgt 8084 Cal.¹²⁾.

Das Dipicolin ist unlöslich in Wasser (theilt diesem jedoch seinen Geruch mit), löslich in allen Verhältnissen in Alkohol, Aether, fetten und flüchtigen Oelen. Es bläut rothes Lackmuspapier und giebt mit Salzsäuredämpfen schwache Nebel.

Die physiologische Wirkung des Dipicolins ist eine ähnliche, aber energischere, wie die des Picolins; seine Jodalkylverbindungen sind starke Gifte.

Beim Kochen von Dipicolin mit starker Salpetersäure findet eine geringe Verharzung statt. Schwefelsaures Kupferoxyd giebt einen smaragdgrünen Niederschlag, der sich in Salzsäure mit grüner Farbe löst. Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat werden mehrere Säuren gebildet, die beim Erhitzen auf Platinblech einen Geruch nach den polymerisirten Basen entwickeln.

Die Salze des Dipicolins können meist nicht krystallisiert erhalten werden.

Schwefelsaures Dipicolin. Gummiartige Masse, leicht löslich in Wasser, weniger löslich in Alkohol.

Salpetersaures Dipicolin. Die beim Eindampfen von mit Dipicolin gesättigter Salpetersäure erhaltene syrupdicke Flüssigkeit erstarrt langsam zu einer Masse kurzer Krystallnadeln, die nicht zerfließlich, aber sehr leicht in Wasser, weniger löslich in Alkohol sind.

Salzsaures Dipicolin. Ein in Wasser löslicher Syrup, der nach längerem Stehen über Schwefelsäure Tendenz zum Krystallisiren zeigt. Die Verbindung mit Goldchlorid ist eine gelbe, unlösliche, amorphe Substanz, die sich bei Siedehitze zersetzt. Das Platindoppelsalz hat die Formel $C_{12}H_{14}N_2 \cdot 2HCl \cdot PtCl_4$.

Quecksilberchloridlösung bewirkt in alkoholischer Dipicolinlösung einen reichlichen Niederschlag, der in Wasser und Alkohol unlöslich ist, sich aber auf Zusatz einiger Tropfen Salzsäure leicht auflöst.

Mit Bromwasser giebt Dipicolin einen lederfarbenen Niederschlag, der annähernd die Zusammensetzung $C_{12}H_{13}N_2Br \cdot 2HBr$ besitzt.

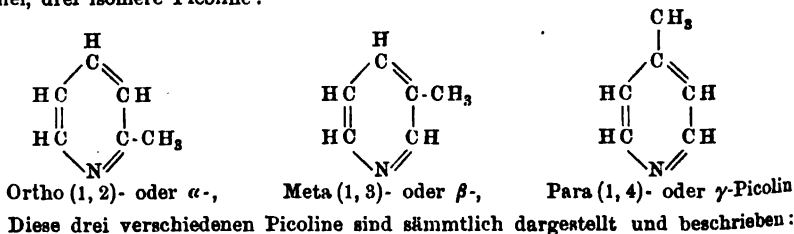
Dipicolinmethyljodid $C_{12}H_{14}N_2 \cdot 2CH_3J$ scheidet sich aus einem Gemische von Dipicolin und einem Ueberschusse von Jodmethyl bei gewöhnlicher Temperatur als röthlichgelbes, allmählig erstarrendes Oel aus, das auf Zusatz von absolutem Alkohol in ein gelbes Pulver verwandelt wird, welches fast unlöslich in Alkohol und Aether, leicht löslich in Wasser ist.

Dipicolinmethyljodidhexajodid $C_{12}H_{14}N_2 \cdot 2CH_3J \cdot J_6$. Entsteht, wenn man eine heisse wässrig-alkoholische Lösung von Dipicolinmethyljodid mit starker alkoholischer Jodlösung versetzt. Beim Erkalten scheiden sich braune Blättchen mit Kupferglanz aus, die unlöslich in Wasser, wenig löslich in Alkohol mit tiefgelber Farbe, unlöslich in Schwefelkohlenstoff sind.

Dipicolinmethylhydroxyd $C_{12}H_{14}N_2 \cdot 2(CH_3OH)$. Entsteht aus dem Jodid durch Einwirkung von feuchtem Silberoxyd als eine farblose Flüssigkeit, die braun wird und beim Eindampfen einen eigenthümlichen Geruch entwickelt.

Dipicolinmethylchlorid entsteht aus dem Hydrate durch Einwirkung von Salzsäure und bildet ein weisses krystallinisches Salz. Das Platinsalz $C_{12}H_{14}N_2 \cdot 2CH_3Cl \cdot PtCl_4$ ist ein lederfarbiger Niederschlag, der in heissem Wasser löslich ist und beim Erkalten sich in gelben Krystallen ausscheidet.

Vorstehende Angaben beziehen sich lediglich auf Picolin, welches aus dem Thieröl (resp. Steinkohlentheer) gewonnen wurde und für eine einheitliche Substanz galt, bis es Weidel²⁷⁾ (1879) gelang, aus demselben zwei isomere Picoline zu isoliren, welche darin in wechselnder Menge (oft neben Lutidin) vorhanden sind. Möglich sind überhaupt, unter Zugrundelegung der Körner'schen Pyridin-formel, drei isomere Picoline:



α -Picolin

findet sich in der bei 130° bis 145° siedenden Fraction der Basen des animalischen Theeres^{27) 28) 29)}. Ferner wurde es in der bei 130° bis 140° siedenden Fraction der Basen der fast ganz gesättigten Theereinigungsschwefelsäure entdeckt und mit dem α -Picolin aus Thieröl identificirt³⁰⁾. Auch ist es in den Destillationsproducten der Mansfelder bituminösen Schichten enthalten²³⁾. Es entsteht (neben γ -Picolin) bei einstündigem Erhitzen von Pyridinmethyljodid auf 290° und tritt schliesslich

bei der Reduction der Monochlorpicolinsäure mit rauchender Jodwasserstoffsäure bei Gegenwart von etwas gelbem Phosphor⁸¹⁾ auf.

Man isolirt das α -Picolin nach Weidel aus dem Thierölpicolin mit Hülfe der Platinsalze: das α -Picolins ist schwerer löslich als das β -Picolins; letzteres bleibt also in Lösung, wenn man eine nicht allzu verdünnte saure Lösung des salzsauren Picolins mit Platinchlorid versetzt und krystallisiren lässt, und es fällt das in Blättchen krystallisirende Salz des α -Picolins heraus. Die Base wird daraus nach Abscheidung des Platins durch Kali erhalten.

Nach Lange lässt sich jedoch auf diesem Wege das α -Picolin nicht vollständig rein erhalten. Er bewirkt deshalb die Trennung mit Hülfe des Quecksilberdoppelsalzes, indem er die mit Salzsäure angesäuerte Lösung mit Quecksilberchlorid versetzt, worauf sich das in kaltem Wasser schwer lösliche Quecksilberdoppelsalz des α -Picolins allmähig in mikrokristallinischem Zustande ausscheidet. Das Salz wird umkrystallisirt, mit Kalilauge zerlegt, die Base mit Wasserdampf überdestillirt, und aus der wässrigen Lösung durch Kalihydrat abgeschieden.

Das α -Picolin siedet nach Weidel bei 133,9°, nach Lange bei 129° bis 130°; sein specif. Gewicht ist bei 0°, bezogen auf Wasser von +4°, nach Weidel 0,96161, nach Lange 0,96559. Die Dampflichtebestimmung ergab 91,5 (berechnet für C_6H_7N : 93,0); es ist in Wasser leichter löslich als β -Picolin und optisch inactiv. Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat liefert es nur Picolinsäure = α -Pyridincarbonsäure. Bei der Reduction mit Natrium in absolut alkoholischer Lösung liefert es α -Methylpiperidin (α -Pipecolin) vom Siedepunkte 118° bis 119°²⁸⁾.

Das Quecksilbersalz $C_6H_7N \cdot HCl \cdot 2HgCl_2$ krystallisirt aus Wasser in prachtvollen, derben Krystallblättern, die bei 154° bis 155° schmelzen. Es ist in kaltem Wasser schwer löslich, leicht in heissem.

Das Platinsalz $(C_6H_7N \cdot HCl)_2PtCl_4$ krystallisirt nach Lange aus wässriger Lösung in gut ausgebildeten kleinen Krystallen vom Schmelzpunkt 178°, die in Wasser nicht schwer löslich sind.

Nach Weidel kann es in zwei Modificationen erhalten werden:

a) Mit Krystallwasser $(C_6H_7N \cdot HCl)_2PtCl_4 + H_2O$ scheidet es sich aus mässig concentrirter, schwach saurer Lösung in gelben, schief prismenförmigen Tafeln aus, die bei öfterem Umkrystallisiren einen anderen Habitus annehmen, ohne ihre Zusammensetzung zu ändern. Krystallsystem schiefprismatisch. $a:b = 1,0548:1$; $c = 102^{\circ}6'$. Beobachtete Flächen: 001, 110.

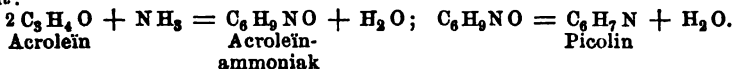
b) Wasserfrei: aus sehr stark mit Salzsäure angesäuerter Lösung in grossen, stark glänzenden, morgenrothen Prismen. Krystallsystem schiefprismatisch. $a:b:c = 0,9185:1:0,9279$; $ac = 116^{\circ}10'$; beobachtete Flächen: 110.001.241.

Das Goldsalz $C_6H_7N \cdot HCl \cdot AuCl_3$ bildet in Wasser leicht lösliche, kleine Nadeln. Schmelzpunkt 167° bis 168°.

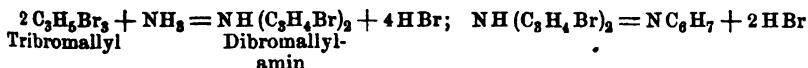
Das Pikrat $C_6H_7N \cdot C_6H_5(NO_2)_3OH$ krystallisirt gleichfalls in Nadeln, welche in Wasser ziemlich leicht löslich sind; es schmilzt bei 165°.

β -Picolin

wurde entdeckt von A. Baeyer⁸²⁾, welcher es durch trockne Destillation von Acroleinammoniak in Mengen von 200 bis 300 g aus einer kupfernen Retorte erhielt:



Das Destillat wird mit Wasserdampf übergetrieben, das in Wasser unlösliche Oel (hauptsächlich Dipicolin) wird abgehoben und die wässrige Flüssigkeit zur Zerstörung von verunreinigenden Substanzen mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure gekocht; das Picolin wird durch Aetzkali abgeschieden und getrocknet (als Nebenproduct erhält man geringe Mengen einer bei 150° bis 160° siedenden, wasserstoffreicheren Base). Ferner erhielt es Baeyer aus Tribromallyl durch längeres Erhitzen mit alkoholischer Ammoniaklösung auf 120° resp. 250°.



(daneben entsteht Aethylamin durch Einwirkung von Bromammonium auf Alkohol). Weidel²⁷⁾ schied β -Picolin ab aus dem leichter löslichen Platinsalz der bei 130° bis 145° siedenden Basen des animalischen Theers nach wiederholtem Umkrystallisiren, und Ladenburg und Roth²⁸⁾ wiesen es als untergeordneten Bestandtheil der Fraction 139° bis 142° des käuflichen Picolins (neben einem Lutidin als Hauptbestandtheil) nach.

Die vorthellhafteste Darstellung des β -Picolins geschieht nach Zanoni³³⁾ 34), indem 10 g Acetamid mit 32 g Glycerin übergossen und nach und nach 25 bis 27 g Phosphorsäureanhydrid zugefügt werden. Die Mischung wird 24 Stunden auf dem Sandbade digerirt, darauf mit Wasser und Alkali versetzt, überdestillirt und in der Vorlage durch Eintragen von festem Kali das Picolin abgeschieden, gut getrocknet und der fractionirten Destillation unterworfen.

Das β -Picolin ist ein klares Oel mit dem charakteristischen Picolingeruch. Sein Siedepunkt liegt nach Baeyer zwischen 132° und 150°, nach Weidel bei 140,1°, nach Zanoni bei 144° bis 146°, und nach Hesekei³⁴⁾ bei 141,5° bis 143,5° (uncorrigirt). Sein specif. Gewicht ist nach Zanoni, bezogen auf Wasser von 4°, bei 0° = 0,97712; bei 30° = 0,94965. In Wasser ist es schwieriger löslich als α -Picolin. Die von Weidel und Hesekei beobachtete geringe optische Activität des β -Picolins beruht nach Landolt³⁵⁾ auf einem Versuchsfehler (zu starker Druck auf die Schlussplatten des Beobachtungsrohres).

Die Salze des β -Picolins sind besonders von Hesekei³⁴⁾ untersucht.

Salzsaures β -Picolin. Feste, krystallinische, ausserordentlich zerfliessliche Masse.

β -Picolinpicrat $C_6H_7N \cdot C_6H_5(NO_2)_3OH$ krystallisirt aus warmem Alkohol in glänzenden Nadeln und Blättern, die bei 145° bis 146° schmelzen und in Wasser ziemlich leicht, in Alkohol weniger löslich sind. Nicht explosiv.

Das Quecksilberchloriddoppelsalz $(C_6H_7N \cdot HCl)_2HgCl_2$ entsteht durch Ausfällen der salzsauren Picolinlösung mit Quecksilberchlorid; krystallisirt aus warmer Lösung in Säulen vom Schmelzpunkt 143°.

Die Doppelverbindung $(C_6H_7N)_2HgCl_2$ entsteht durch Versetzen der trocknen Base mit Quecksilberchlorid als dicker, weisser, amorpher Niederschlag.

Das Goldchloriddoppelsalz $C_6H_7N \cdot HCl \cdot AuCl_3$ bildet in schwach saurer Lösung einen voluminösen, gelben Niederschlag, der in Wasser schwer löslich ist und an der Luft getrocknet bei 182° bis 184° schmilzt. Durch heisses Wasser wird es zersetzt. Nach Baeyer krystallisirt es in langen, dünnen, schön gelb gefärbte Nadeln, die in Wasser ziemlich leicht löslich sind.

Ein Zinkchloriddoppelsalz wird durch Füllen mit salzsaurem Zinkchloridlösung in perlmutterglänzenden, weissen Nadeln erhalten, die in kaltem Wasser schwer, in heissem leicht löslich sind und bei 158° schmelzen. Beim Kochen mit Wasser zersetzt es sich sehr leicht.

Das Platindoppelsalz $(C_6H_7N \cdot HCl)_2PtCl_4$ fällt nach Hesekei sofort als orangegelber, in Nadeln krystallisirender Niederschlag, der bei 214° schmilzt und wenig löslich ist. Nach Baeyer bildet es, aus heissem Wasser unter Zusatz von Salzsäure umkrystallisirt, kurze, dicke Prismen von der Farbe des sauren chromsauren Kalis, die 1 Mol. Krystallwasser enthalten [Baeyer erhielt jedoch auch unter Umständen in die Länge gezogene rhombische Tafeln oder (bei Picolin aus Tribromallyl) Nadeln ohne Krystallwasser].

Messungen der Krystalle Baeyer's (Picolin aus Acroleinammoniak) ergaben: Krystallsystem monoklinisch. Axenverhältniss: Klinodiagonale: Makrodiagonale: Verticale: 0,9089 : 1 : 0,6641; $\gamma = 81^\circ 7'$. Beobachtete Formen: ∞P , ∞R , $0 P$, P . Zwillinge nach ∞P .

Die Krystalle Hesekei's scheinen mit denen Baeyer's identisch zu sein (die abweichenden Resultate der Messungen Weidel'scher Krystalle beruhen wahrscheinlich auf einer Verwechselung).

Das Platinsalz des β -Picolins zeigt auch die „Anderson'sche Reaction“. Beim Kochen seiner wässrigen Lösung scheidet sich ein schwerer, körniger, hellgelber Niederschlag ab, salzsaures Platinopicolin $(C_6H_7N)_2PtCl_4$. Aus der von diesem Niederschlage abfiltrirten Flüssigkeit scheiden sich beim Erkalten schöne gelbe Nadeln der Formel $(C_6H_7NCl)_2PtCl_4$ ab³²⁾.

Die salzsaure Lösung des β -Picolins giebt mit Quecksilbercyanür einen Anfangs pulverigen, später kleine Nadeln bildenden Niederschlag; mit Wismuthnitrat giebt die Base eine weisse, flockige Fällung.

β -Picolin liefert bei der Reduction nach Ladenburg's Methode β -Methylpiperidin (β -Pipicolin) vom Siedepunkt 125°³⁴⁾; bei der Oxydation liefert es ausschliesslich Nicotinsäure = β -Pyridincarbonensäure²⁷⁾.

γ -Picolin

wurde entdeckt durch Behrmann und A. W. Hofmann³⁶⁾, welche es bei der Reduction der Paradichlorpyridincarbonensäure (aus Citrazinsäure und Phosphorpentachlorid) mit rauchender Jodwasserstoffsäure unter Zusatz von etwas gelbem Phosphor bei 170° bis 180° erhielten. Es bildet sich ferner neben α -Picolin bei

der Zersetzung des Additionsproductes von Jodmethyl und Pyridin durch hohe Temperatur nach Ladenburg's Methode²⁹⁾.

Man erhitzt Pyridinmethyljodid in geschlossenen Röhren eine Stunde lang auf 290°, destillirt das Product mit Kali und scheidet im Destillat die Basen durch Kali ab, die abgehoben, getrocknet und der fractionirten Destillation unterworfen werden. Man erhält zwei Hauptfractionen: die erste (127° bis 134°) besteht aus α -Picolin, das bei der Oxydation Picolinsäure liefert; die zweite (142° bis 150°) wird wiederholt für sich destillirt und in dem bei 142° bis 145° siedenden Haupttheile die Base als Platinsalz ausgefällt. Dies wird durch Schwefelwasserstoff zerlegt und im Filtrat die Base durch Kali abgeschieden, überdestillirt und über Kali getrocknet.

γ -Picolin siedet nach Lange bei 144° bis 145°, nach Behrmann und Hofmann bei 142° bis 144°. Sein specif. Gewicht, bezogen auf Wasser von + 4°, ist bei 0° = 0,9708.

Die Salze des γ -Picolins sind alle mehr oder weniger schwer löslich in Wasser.

Das Goldsalz $C_6H_7N \cdot HCl \cdot AuCl_3$ krystallisirt in hübschen, quer gestreiften Blättern, und schmilzt bei 205°.

Das Quecksilberdoppelsalz $C_6H_7N \cdot HCl \cdot 2HgCl_2$ bildet blendend weisse, lange, derbe Nadeln, sintert von 130° an zusammen und schmilzt bei 136° bis 138°.

Das Pikrat $C_6H_7N \cdot C_6H_5(NO_2)_3OH$ krystallisirt in prachtvollen, seideglänzenden, büschelförmig gruppirten Nadeln, die bei 156° bis 157° schmelzen.

Das Platinsalz $(C_6H_7N \cdot HCl)_2PtCl_4$ krystallisirt in vierseitigen Blättchen, schmilzt bei 225° bis 226°, und ist schwer löslich in Wasser.

Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat liefert γ -Picolin Isonicotinsäure = γ -Pyridincarbonsäure (Schmelzpunkt 306° bis 307°)^{30) 31)}.

Substitutionsproducte.

Monochlorpicolin $C_6H_5(CH_2)ClN$. Durch Einwirkung von Chloroform auf Homopyrrolkalium erhält man ein zwischen 160° und 170° siedendes, farbloses, stark basisches, durchdringend riechendes Oel, wahrscheinlich ein Gemisch zweier isomerer Chlorpicoline. Es bildet mit Säuren Salze, die sich beim Kochen mit Wasser theilweise zersetzen. Das Platinchloriddoppelsalz bildet orangerothe Nadeln³⁷⁾.

Monochlor- α -Picolin³⁸⁾. Entsteht durch Erhitzen von Pentachlor- und Hexachlor- α -picolin mit der berechneten Menge Jodwasserstoffsäure in Eisessiglösung auf 200° bis 220° und (neben Hexahydropicolinsäure) durch Einwirkung von Jodwasserstoff und gelbem Phosphor auf Di- und Monochlorpicolinsäure bei 160°.

Farbloses, intensiv pyridinähnlich riechendes, mit den Wasserdämpfen leicht flüchtiges Oel, spec. Gew. 1,146 bei 20°, krystallisirt in der Kälte in grossen farblosen Prismen vom Schmelzpunkte 21°, siedet bei 164° bis 165° (uncorr.), löst sich schwer in Wasser, leicht in Alkohol und Aether, reagirt stark alkalisch und bildet mit Säuren leicht lösliche Salze.

Das salzsaure Salz $C_6H_5ClN \cdot HCl$ krystallisirt in schiefwinkeligen, wasserfreien, luftbeständigen Prismen, die beim Erwärmen mit Wasser Chlorpicolin abgeben, trocken auf 100° erhitzt sich ohne Rückstand verflüchtigen.

Das Platinsalz $(C_6H_5ClN \cdot HCl)_2PtCl_4$ krystallisirt ohne Wasser in Nadeln und Prismen, ist in kaltem Wasser schwer, in heissem leicht löslich.

Durch anhaltendes Erhitzen von Chlorpicolin mit stärkster Jodwasserstoffsäure auf 270° wird Chlor herausgenommen und eine chlorfreie, wasserstoffreichere Base (C_6H_5N , Methylpiperidin?) gebildet, der grösste Theil der Substanz wird jedoch unter Ammoniakabspaltung zersetzt.

Methyldibrompyridin $C_6H_5Br_2N$ ³⁹⁾. Entsteht durch Erhitzen von Tropidibromhydrat mit (3 bis 4 Mol.) Brom auf 165° bis 180° neben Aethylenbromür. Farblos, eigenthümlich, nicht unangenehm riechende Krystallblättchen, die bei 108° bis 109° schmelzen. Sublimirt leicht in farblosen Nadeln, ist unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Aether. Löst sich leicht in concentrirter Salzsäure, und wird aus dieser Lösung durch Wasser wieder ausgefällt.

Das Platinsalz $(C_6H_5Br_2N \cdot HCl)_2PtCl_4$ entsteht aus der salzsauren Lösung der Base durch Zusatz von Platinchlorid und krystallisirt in schönen Tafeln.

Chlorjod- α -picolin C_6H_5ClJN ⁴⁰⁾. Entsteht aus Chlorpicolin durch Digeriren mit Jod und Natronlauge. Feste, mit Wasserdämpfen leicht flüchtige Base, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, daraus in farblosen, anscheinend rhombischen

Prismen vom Schmelzpunkte 111° krystallisirend. Das salzsaure Salz ist in Wasser schwer löslich, das Platindoppelsalz krystallisirt in Blättchen.

Trichlorpicolin $C_6H_4Cl_3N$ ^{8) 14)}. Beim Einleiten von Chlor in Picolin wird dieses unter starker Wärmeentwicklung in ein braunes Harz verwandelt; wird jedoch überschüssiges Picolin in trocknes Chlorgas gegossen, so entsteht Trichlorpicolinchlorhydrat $C_6H_4Cl_3N \cdot HCl$ als ein blendend weisses, amorphes, in Wasser unlösliches, in Alkohol und Eisessig leicht lösliches Pulver, das wie Unterchlorigsäure riecht. Es ist unlöslich in verdünnten Säuren, löslich in concentrirter Salpetersäure. [Nach Ramsay besitzt es die Formel $C_6H_6(OCl)_3N \cdot HCl$].

Seine alkoholische Lösung zersetzt sich beim Kochen; beim Erhitzen auf 100° verwandelt es sich zum grössten Theile in Harz. Kali zersetzt es in der Kälte, rascher beim Erwärmen. Bei 100° zersetzt es sich unter Verlust von Salzsäure und Bräunung; beim Erhitzen auf Platinblech zersetzt es sich unter Ausgabe eines überaus stechenden Geruches und Hinterlassung eines voluminösen kohligten Rückstandes. Bei der Destillation mit Natronkalk entwickeln sich Ammoniak und Wasserstoff. Zinn und Salzsäure reduciren es zu Picolinchlorhydrat.

Pentachlor- α -picolin $C_5H_2Cl_5N \cdot CCl_3$ und Hexachlor- α -picolin $C_5HCl_6N \cdot CCl_3$ ^{38) 40)}. Entstehen durch Erhitzung von Komenaminsäure mit Phosphorpentachlorid (5 Mol.) und Phosphoroxychlorid zunächst am Rückflusskühler, dann in verschlossenen Glasröhren auf 250° . Fast nur Hexachlorpicolin entsteht aus Komenaminsäure durch Erhitzen mit mehr Phosphorpentachlorid (6 bis 7 Mol.) auf 280° bis 290° und Destillation mit Wasserdampf, ferner aus Dioxypicolin (Methyloxyppyridon) durch Erhitzen mit der fünffachen Menge Chlorphosphor auf 200° .

Hexachlor- α -picolin krystallisirt (aus Alkohol) in grossen, farblosen, schiefwinkligen Prismen oder Blättern von schwachem, nicht pyridinartigem Geruche, die bei 80° schmelzen. Es ist unlöslich in Wasser, in Säuren und Alkalien, leicht löslich in Alkohol. Durch Kochen mit Wasser oder Basen wird es nicht angegriffen. Das letzte Wasserstoffatom lässt sich bei Temperaturen unter 300° mittelst Chlorphosphor, nicht durch Chlor ersetzen.

Das Gemisch von Hexa- und Pentachlorpicolin ist dem reinen Hexachlorpicolin sehr ähnlich, etwas leichter flüchtig und schmilzt niedriger (bei 30°).

Pentachlorpicolin wird durch anhaltendes Kochen mit Wasser langsam angegriffen unter Bildung von Dichlorpyridincarbonensäure (Schmelzpunkt 180°).

Dioxypicolin (Methyloxyppyridon) $C_5H_5N(CH_3)(OH)_2$ ^{58) 41) 40)}. Entsteht durch Reduction des Komenaminsäurechlorids (Dioxypicolinsäurechlorids $C_5H_5N(OH)_2COCl$) mit Zinn und Salzsäure, und wurde von Ost Anfangs für den Aldehyd einer Dihydroxyppyridincarbonensäure gehalten, lässt sich jedoch durch Natriumamalgam nicht weiter verändern.

Dioxypicolin krystallisirt entweder ohne Krystallwasser in grossen, durchsichtigen, rhombischen Prismen mit vorwiegend ausgebildetem basischen Pinakoide oder mit 1 Mol. Krystallwasser in langen Säulen. Es ist in kaltem Wasser ziemlich schwer, in heissem leichter löslich. Es reagirt fast neutral, giebt mit Eisenchlorid eine rothviolette Färbung. Mit Alkohol und Salzsäure lässt es sich nicht ätherificiren, giebt aber mit Essigsäureanhydrid erhitzt eine Acetylverbindung, die mit Eisenoxysalzen keine Färbung liefert. Es löst sich in kohlensauen, sowie in kaustischen Alkalien auf, krystallisirt aber nach längerem Stehen grösstentheils unverändert wieder aus. Es gelang nicht, eine Natriumverbindung darzustellen. Durch Oxydationsmittel wird es zerstört; durch Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung wird Oxalsäure gebildet. Rauchende Jodwasserstoffsäure reducirt es beim Erhitzen auf 275° im zugeschmolzenen Rohre zu Picolin (?). Fünffach-Chlorphosphor führt es in Hexachlorpicolin und Monochlor- γ -Oxypicolinsäure über.

Das Dioxypicolinphosphat $C_5H_7N \cdot O_2 \cdot H_3PO_4$ krystallisirt wasserfrei in kleinen, weissen, warzenförmigen Aggregaten, die sich beim Stehen an der Luft roth färben. Es ist schwer löslich in kaltem, leichter in heissem Wasser.

Das Chlorhydrat $C_5H_7N \cdot O_2 \cdot HCl$ krystallisirt wasserfrei in feinen, langen, zugespitzten Nadeln, die in kaltem Wasser äusserst leicht löslich sind.

Monobromdioxypicolin $C_5H_4BrNO_2$. Entsteht durch Einwirkung von Brom (1 Mol.) auf in Wasser suspendirtes Dioxypicolin, krystallisirt wasserfrei in kleinen glänzenden Blättchen. Es ist schwer löslich in Wasser; die Lösung reagirt neutral, giebt mit Eisenchlorid eine rothviolette Färbung und reducirt sehr leicht Silbersalze.

Picolincarbonsäuren.

Picolinmonocarbonsäuren $C_7H_7NO_2$.

a) Picolincarbonsäure  $COOH (?)$ ⁴²⁾. Entsteht beim Erhitzen von

Uvitoninsäure in Reagensröhren im Oelbade auf 274^0 , wobei sie sich in glänzenden krystallinischen Massen an den kälteren Stellen des Glases ansetzt.

Sie schmeckt schwach sauer. Sie verflüchtigt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen, ohne Rückstand; im Capillarröhrchen durch die Flamme gezogen, lässt sie Schmelzung erkennen. Sie ist in kaltem Wasser ziemlich schwer, in Alkohol wenig, in Aether fast nicht löslich. Aus wässriger Lösung krystallisirt sie in schief abgeschnittenen, schiefen Prismen mit 1 Mol. Wasser, das sie an trockner Luft langsam, rasch bei 100^0 verliert.

Bariumsalz $(C_7H_5NO_2)_2Ba$. Entsteht bei Neutralisation der wässrigen Lösung der Säure mit Bariumcarbonat; ist in Wasser leicht löslich, krystallisirt in breiten, glänzenden Nadeln mit 11 H_2O , verwittert an der Luft und verliert leicht 10 Mol. H_2O , schmilzt beim Erhitzen und entwickelt Picolin.

Calciumsalz $(C_7H_5NO_2)_2Ca + H_2O$. Entsteht analog dem Bariumsalz, ist gleichfalls leicht löslich in Wasser, leicht übersättigte Lösungen bildend. Krystallisirt in durchsichtigen, farblosen, vierseitigen, schräg abgeschnittenen Säulen, die bei 120^0 noch kein Wasser verlieren, schmilzt bei höherer Temperatur und entwickelt Picolin.

Blei- und Cadmiumsalz sind leicht löslich.

Kupfersalz $(C_7H_5NO_2)_2Cu$. Dunkelblauer, krystallinischer Niederschlag, in kaltem Wasser fast unlöslich; enthält Krystallwasser, das bei 160^0 entweicht.

Silbersalz $C_7H_5NO_2Ag$. Weisses, lichtbeständiger, in Ammoniak löslicher Niederschlag.

Die Picolincarbonsäure löst sich leicht in Säuren zu wohl charakterisirten Salzen:

Salzsaure Picolincarbonsäure $C_7H_7NO_2.HCl$. Langgestreckte Säulen mit Diamantglanz und Quer- und Längsstreifung. Ammoniak scheidet aus der concentrirten Lösung Picolincarbonsäure ab.

Das Platindoppelsalz entsteht beim Verreiben des Picolincarbonsäurechlorhydrats mit concentrirter Platinechloridlösung, bildet Blättchen und ist leicht löslich in Wasser.

Die Picolincarbonsäure liefert bei der Oxydation mit alkalischer Kaliumpermanganatlösung Pyridindicarbonsäure.

b) Methylpyridinmonocarbonsäure, Homoisonicotinsäure  $COOH$

Entsteht aus Methylchinolinsäure bei mehrstündigem Erhitzen auf 160^0 bis 170^0 , oder auch beim Kochen mit Eisessig unter Abspaltung einer Carboxylgruppe⁴³⁾. Dieselbe Säure wurde erhalten durch Oxydation von β -Collidin aus Brucin⁴⁴⁾ und ferner⁴⁵⁾ durch Oxydation des Aldehydcollidins mit 2 proc. Kaliumpermanganatlösung in der Kälte. Die Reinigung geschah mittelst des Kupfer- und des Platinsalzes.

Die Säure krystallisirt in Nadeln, schmilzt zwischen 207^0 und 212^0 , ist in heissem Wasser leicht, etwas weniger in kaltem Wasser löslich; leicht löslich auch in Alkohol, fast unlöslich in Aether und Benzol.

Salpetersaures Silber und essigsaures Kupfer bringen in der wässrigen Lösung krystallinische Niederschläge hervor.

Das Silbersalz krystallisirt in Nadeln und beginnt bei 180^0 sich zu zersetzen. — Das Kupfersalz beziehungsweise ein Doppelsalz mit Kupferacetat $2[C_5H_3N(CH_3)CO_2]_2Cu + (CH_3.CO_2)_2Cu$ scheidet sich, wenn die wässrige Lösung der Säure mit essigsaurem Kupfer versetzt und auf dem Wasserbade erwärmt wird, als blaugrünes, krystallinisches, in Wasser unlösliches Pulver aus.

Das Platindoppelsalz $[C_5H_3N(CH_3).COOH.HCl]_2PtCl_4$ entsteht auf Zusatz von Platinechlorid zur salzsauren Lösung der Säure. Gelbe Nadeln, die zu Warzen

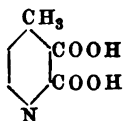
vereinigt sind, in Wasser leicht löslich, unlöslich in Aether-Alkohol, schmilzt bei 240° unter Zersetzung.

Durch Ausfällen des Platins mit Schwefelwasserstoff und Einengen des Filtrats erhält man das Methylpyridincarbonensäure-Chlorhydrat $C_5H_5N(CH_3)COOH \cdot HCl$; es krystallisirt in Nadeln, die in Wasser sehr leicht löslich sind.

Alkalische Kaliumpermanganatlösung oxydirt diese Methylpyridinmonocarbonensäure zu Cinchomeronsäure (β -Pyridindicarbonensäure).

c) Weidel und Herzig⁴⁶⁾ erhielten bei Oxydation von Lutidin mit Kaliumpermanganat einmal eine bei 289° schmelzende Säure, deren Analyse sie als eine Methylpyridinmonocarbonensäure erkennen liess.

Picolindicarbonensäuren $C_8H_7NO_4$.

a) Methylchinolinsäure ^{47) 48)}. Entsteht bei Oxydation von

sehr lepidinreichem Chinolin oder von Lepidin (γ -Methylchinolin) mit übermangansaurem Kali (7,5 Thle. Kaliumpermanganat auf 1 Thl. Base) und wird durch das Bleisalz gereinigt.

Sie bildet (aus Wasser umkrystallisirt) glänzende, weisse, tafelförmig ausgebildete Krystalle (Krystallsystem rhombisch), schmilzt gegen 186° unter Kohlensäureentwicklung und Bräunung, ist schwer löslich in kaltem Wasser (1 Thl. Säure löst sich in 108,6 Thln. Wasser von 10°), leichter in heissem. Die wässrige Lösung giebt mit Eisenvitriol eine gelbe Färbung, die auf Zusatz von Schwefelsäure schwindet.

Bariumsalz, ziemlich schwer löslich.

Kupfersalz, lichtblauer, auch in kochendem Wasser kaum löslicher Niederschlag.

Silbersalz, flockiger Niederschlag.

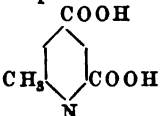
Die Methylchinolinsäure giebt bei der Oxydation mit alkalischer Kaliumpermanganatlösung Pyridintricarbonensäure (Carbocinchomeronsäure), beim Erhitzen für sich oder Kochen mit Eisessig Methylpyridincarbonensäure.

b) Methylpyridindicarbonensäure (Const.?)⁴⁹⁾. Entsteht bei der Oxydation von Aldehydcollidin (20 g.) mit Chromsäureanhydrid (110 g in 35 proc. Lösung) unter Zusatz von Schwefelsäure.

Die Säure bildet, aus kochendem Wasser umkrystallisirt, weisse, sehr feine, schwer in kaltem, leicht in heissem Wasser lösliche Prismen, ist leicht sublimirbar (unter theilweiser Verkohlung) und giebt mit Ferrosulfat eine röthlichgelbe Färbung.

Calciumsalz, feine glänzende Nadeln, in kaltem Wasser sehr schwer löslich; liefert bei der trockenen Destillation Picolin neben höchst geringen Mengen von Pyridin.

Silbersalz, weisser, amorpher Niederschlag, in Wasser unlöslich.

c) Uvitoninsäure ⁵⁰⁾. Entsteht durch Einwirkung von

(alkoholischem) Ammoniak auf Brenztraubensäure. Man lässt Brenztraubensäurelösung in concentrirtes alkoholisches Ammoniak fliessen. Der entstehende weisse Niederschlag (das saure Ammoniumsalz der Uvitoninsäure) wird in Wasser gelöst, die Säure durch Salzsäure abgeschieden und durch wiederholtes Ueberführen in das Ammoniumsalz und Ausfällen mit Salzsäure gereinigt.

Die Uvitoninsäure krystallisirt aus Wasser in farblosen, durchsichtigen Krystallen, die an der Luft matt werden. Sie schmilzt und zersetzt sich bei 282°. Mit Eisenvitriol liefert sie eine gelbröthliche Färbung. Sie löst sich leicht in heissem Anilin, Eisessig, Essigsäureanhydrid, Chloracetyl, Phenol, Glycerin, concentrirter Schwefelsäure ohne Farbenreaction, wenig in siedendem Chloroform, Amylalkohol, spurenweise in siedendem Benzol, nicht in Schwefelkohlenstoff und Benzol. Phosphorpentachlorid färbt sie röthlich.

Ammoniumsalz, saures. Weisses, kreideartiges Pulver, welches beim Erwärmen Ammoniak entwickelt.

Calciumsalz $C_8H_6NO_4Ca$. Krystallisirt mit 5 H_2O in harten, durchsichtigen

Krystallwarzen, welche sich aus einzelnen Nadeln zusammensetzen, oder mit $2\text{H}_2\text{O}$ in weissen, weichen, zusammengehäuften Nadeln.

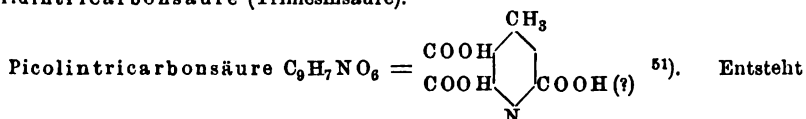
Bariumsalz $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_4\text{Ba} + 3\text{H}_2\text{O}$. Ist in kaltem Wasser sehr leicht, in heissem ziemlich schwer löslich; bindet 1 Mol. Wasser sehr fest und verliert es selbst bei 160° noch nicht.

Silbersalz $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_4\text{Ag}_2 + \text{H}_2\text{O}$. Gelatinöser, in Wasser unlöslicher Niederschlag, der bei 100° zu einer hornartigen Masse schwindet; bindet gleichfalls 1 Mol. Wasser sehr fest.

Bleisalz scheidet sich beim Versetzen einer Lösung des Calciumsalzes mit Bleiessig als dichter Niederschlag ab, welcher sich in überschüssigem heissen Bleiessig löst. Aus der erkaltenden Flüssigkeit fällt ein schweres, feinkörniges Salz aus.

Das in Alkohol unlösliche Kaliumsalz wird beim Erhitzen mit Jodäthyl auf 130° in den öligen Uvitoninsäureäther umgewandelt; derselbe ist unlöslich in verdünntem Ammoniak, löslich in Salzsäure, in kleinen Mengen destillirbar, zersetzt sich aber bei längerem Erhitzen.

Beim Erhitzen der Uvitoninsäure entsteht Picolinmonocarbonsäure. Uvitoninsäures Calcium giebt bei der trocknen Destillation mit Natronkalk Picolin (neben Spuren von Pyrrol). Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat entsteht Pyridintricarbonsäure (Trimesinsäure).



durch Oxydation von Flavenol mit der neunfachen Menge Kaliumpermanganat. Die Reindarstellung geschieht durch Vermittelung des schwer löslichen Bleisalzes.

Die Säure krystallisiert aus Wasser in glänzenden, farblosen Nadeln mit 2 Mol. Krystallwasser, die sie beim Erhitzen auf 100° verliert. Im Capillarröhrchen erhitzt, färbt sie sich gegen 190° dunkel, über 210° braun und schmilzt bei 230° bis 232° unter Kohlensäureentwicklung und Bildung eines weissen, krystallinischen Sublimats (Picolinmonocarbonsäure?). Die wässrige Lösung färbt sich auf Zusatz von Eisenvitriol dunkel braunroth.

Silbersalz $\text{C}_6\text{H}_7\text{NO}_6\text{Ag}_2$. Weisser, gelatinöser Niederschlag, der beim Kochen dichter wird; ziemlich lichtbeständig.

Calcium-, Barium- und Bleisalz sind schwer lösliche, weisse Niederschläge.

Die Säure liefert beim Glühen mit Kalk- oder Barythydrat ein dünnflüssiges Destillat vom penetranten Geruche der Pyridinbasen.

Picolintetracarbonsäure $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{O}_8\text{N} = \text{C}_5\text{N} \left(\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ (\text{COOH})_4 \end{array} \right) \quad (52)$. Entsteht (neben Pyridinpentacarbonsäure) durch mehrstündiges Kochen der Lösungen von collidindicarbonsaurem und übergangensaurem Kalium. Durch Zusatz von Salpetersäure zur stark eingedampften Lösung der rohen Kaliumsalze entsteht ein starker krystallinischer Niederschlag, welcher die organischen Säuren in Form von sauren

Kaliumsalzen enthält. Durch Umkrystallisiren wird das Salz $\text{C}_5\text{N} \left(\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ (\text{COOH})_2 + 4\text{H}_2\text{O} \\ | \\ (\text{COOK})_2 \end{array} \right)$ rein erhalten. Dies wird in möglichst wenig Wasser gelöst, mit concentrirter Schwefelsäure im Ueberschusse versetzt und die freie Säure durch Ausschütteln mit viel Aether gewonnen. Der Aether wird abdestillirt und der Rückstand aus wenig Wasser umkrystallisirt.

Die Picolintetracarbonsäure $\text{C}_5\text{N} \left(\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ (\text{COOH})_4 \end{array} \right) + 2\text{H}_2\text{O}$ bildet kleine, wohl ausgebildete, glänzende Prismen, die bei 120° ihr Krystallwasser verlieren und dann bei 199° unter Zersetzung schmelzen. Die Säure ist sehr leicht löslich in Wasser, weniger in Alkohol, schwer in Aether. Sie besitzt ausgeprägt saure Eigenschaften. Die neutralen Salze krystallisiren schlecht oder nicht; die der Alkalien sind sehr leicht, die der alkalischen Erden (mit Ausnahme des Magnesiumsalses) sehr schwer löslich. Erstere werden durch Mineralsäuren in schwer lösliche, gut krystallisirende saure Salze verwandelt.

Die freie Säure bringt in concentrirter Chlorbariumlösung eine nur schwache Trübung hervor und fällt Chlorcalcium nur unvollständig, rasch aber bei Gegenwart von überschüssigem Ammoniak, essigsäures Barium sofort gelatinös, essigsäures Calcium oft erst beim Erwärmen ebenso.

Die mit Ammoniak genau neutralisirten Lösungen der freien Säure oder ihrer sauren Kaliumsalze geben mit Magnesium-, Zink-, Mangan-, Nickel-, Kobalt-Kupfer- und Quecksilberoxydsalzen keinen, mit Eisenchlorid einen gelblichen, mit Chromalaun einen grünlichen, mit Thonerde und Cadmiumsalzen einen unbedeutenden weissen Niederschlag; in Quecksilberoxydul-, Blei- und Silbersalzen entstehen dicke, weisse, beim Kochen unveränderliche Fällungen. Eisenoxydulsalze (Mohr'sches Salz) erzeugen eine dunkel weinrothe Färbung, welche auch beim Zusatz von Eisessig bestehen bleibt.

Zweifach-saures Kaliumsalz $C_5N(CH_3)(COOH)_2(COOK)_2 + 4H_2O$. Grosse, compacte, rhombische Tafeln, leicht löslich in heissem Wasser, zeigen saure Reaction. Das Salz verliert über Schwefelsäure rasch 2 Mol. Wasser unter Trübung, die übrigen nur sehr langsam. Durch Zusatz von Schwefelsäure zur heiss gesättigten Lösung dieses Salzes entsteht das

Dreifach-saure Kaliumsalz $C_5N(CH_3)(COOH)_3COOK + 2H_2O$. Spiessige Nadeln.

Das neutrale Calciumsalz $C_5N(CH_3)(COO)_4Ca_2 + 4H_2O$ entsteht beim Sättigen der Säure mit Calciumcarbonat und Entfernung des überschüssigen Carbonats durch Essigsäure als schwer lösliche, kaum krystallinische Masse, welche erst über 200° alles Wasser verliert.

Magnesiumsalz $C_5N(CH_3)(COO)_4Mg_2 + 6H_2O$. Wird erhalten durch Sättigen der Säure mit gebrannter Magnesia und Eindampfen des Filtrats als leicht lösliche, amorphe, glitzernde Masse, die erst gegen 200° völlig wasserfrei wird.

Die Destillation des zweifach-sauren Kaliumsalzes mit der zwei- bis dreifachen Menge Kalk liefert in geringer Menge gegen 135° siedendes Picolin.

Picolinsäure = eine Pyridinmonocarbonsäure (s. d.).

E. Sch.

Picotit s. Spinell.

Pictit syn. Titanit.

Piddingtonit ist die aschgraue Masse des Meteorit von Shalka in Bannocrah, zum Theil Körner bildend mit zwei unter 100° gegen einander geneigten Spaltungsflächen, im Bruche wachsglänzend, mit H. = 6,5 und spec. Gew. = 3,412 (Haidinger) = 3,66 (Piddington), enthält nach C. v. Hauer¹⁾ 57,66 Kieselsäure, 20,65 Eisenoxydul, 19,00 Magnesia, 1,53 Kalkerde und Spur von Thonerde. Kt.

Piemontit (Piedmontit) von St. Marcel in Piemont, krystallinisch-stengelig, schwärzlich violblau, röthlichschwarz bis röthlichbraun, mit kirschrothem Strich, kantendurchscheinend bis undurchsichtig, wenig glasartig glänzend, auf den Spaltungsflächen in Perlmutterglanz, auf den Bruchflächen in Wachsglanz neigend, mit H. = 6,5 und spec. Gew. = 3,4 ist nach der Zusammensetzung, wie nach den Winkelmessungen dem Epidot verwandt. Nach Ramsberg's²⁾ Analysen u. a. ist er ein analoges wasserhaltiges Kalkthonerdesilicat mit stellvertretendem Mangan-oxyd und Eisenoxyd neben Thonerde (im Verhältniss 3 Al₂O₃ : 2 Mn₂O₃ : 1 Fe₂O₃). Er schmilzt vor dem Löthrohre unter Aufkochen leicht zu schwarzem bis braunem Glase, reagirt auf Mangan und Eisen und wird roh von Säuren nicht aufgelöst, geschmolzen dagegen ist er in Salzsäure löslich, Kieselgallerte abscheidend. Kt.

Piezometer nannte Perkins ein Instrument, um die Zusammendrückbarkeit des Wassers zu messen.

Pigmentfarben im engeren Sinne nennt man diejenigen Farben, welche, ohne in die Masse der zu färbenden Gegenstände tiefer einzudringen, nur auf der Oberfläche derselben aufgetragen und immer im ungelösten Zustande mit Hilfe eines Bindemittels, wie Oel, Firnis, Leim, Gummi, Albumin, Kleber etc., befestigt werden.

Hierher gehören die Erd-^{*)}, Mineral-^{**)}, Schwarz- und Lackfarben, insofern letztere im fertigen Zustande Anwendung finden. Dagegen rechnet man diejenigen Farben, bei denen ein der Lackbildung ähnlicher Vorgang erst auf der Faser stattfindet, wie z. B. Alizarin, nicht unter die Pigmentfarben. Auch solche Farben, die zwar unter Zuhülfenahme des einen oder anderen der obigen Bindemittel fixirt, zu diesem Zwecke aber vorher in Lösung gebracht werden, wie z. B. die mit Albumin fixirbaren Anilinfarben, sind nicht als Pigmentfarben anzusprechen.

¹⁾ Wien. Acad. Ber. 41, S. 251. — ²⁾ Dessen Handb. d. Mineralchem. 2, S. 598.

^{*)} Unter Erdfarben versteht man die natürlich vorkommenden Farben anorganischer Natur, die direct durch einfaches Calciniren und Pulverisiren nutzbar gemacht werden können, wie Ocker, Terra de Siena etc.

^{**)} Unter Mineralfarben im engeren Sinne begreift man die künstlich hergestellten anorganischen Farben, wie Chromgelb, Mennige, Ultramarin etc.

Eine scharfe Grenze zwischen diesen und den Zeugfarben, mit welcher letzterem Namen man diejenigen Farben in ihrer Gesamtheit bezeichnet, welche den zu färbenden Stoff in seiner ganzen Masse färben, existirt jedoch nicht, und können manche Farben im einen wie im anderen Sinne gebraucht werden. Die wichtigsten Verwendungen finden die Pigmentfarben als Anstrich-, Maler-, Tusch- und Pastellfarben, in der Tapeten- und Buntpapier-Fabrikation, zum Lackiren von Holz, Metallen etc., zu lithographischen und typographischen Zwecken und in der Kattundruckerei.

C. Hsrn.

Pignaciba s. Pereirorinde (Bd. IV, S. 1181).

Pigotit auf Granit in einer Höhle in Cornwall gefunden, derb, braun, als Pulver gelb, zum Theil verbrennbar, wesentlich Thonerde als Asche hinterlassend; in Wasser unlöslich. Nach Johnston¹⁾ eine Verbindung der Thonerde mit einer organischen (mudesische genannten) Säure ($C_{12}H_{10}O_8$) und Wasser. Eine ähnliche, vielleicht identische Substanz fand sich nach Apjohn²⁾ in der Grafschaft Wiclow, hat aber relativ weniger Thonerde gegenüber der Säure.

Kt.

Pihlit, nach Sefström³⁾ ein weisser, perlmutterartig glänzender Glimmer in Granit von Bratstad bei Sala in Schweden, welcher bei spec. Gew. = 2,72 nach Svanberg 63,68 Kieselsäure, 25,12 Thonerde, 3,01 Eisenoxyd, 1,52 Magnesia, 3,76 Kali, 2,39 Wasser, 0,84 Fluor, 0,58 Magnesium ergab. J. D. Dana⁴⁾ vereinigt damit den Cymatolith (s. Bd. II, S. 900). Unter diesem Namen wurde auch eine Pseudomorphose nach Spodumen von Chesterfield in Massachusetts aufgeführt, welche jedoch nach Julien⁵⁾ 55,9 Kieselsäure, 27,7 Thonerde mit Eisenoxyd, 10,5 Natron und 4,5 Kali ergab.

Kt.

Piknit syn. Pyknit.

Piknotrop syn. Pyknotrop.

Pikraconitin $C_{31}H_{45}NO_{10}$ ist ein Alkaloid, das 1874 von T. B. Groves aus den Knollen von *Aconitum Napellus* erhalten und irrthümlich für Atisin, das Broughton in den Knollen von *Aconitum heterophyllum* auffand, ausgesprochen wurde, bis Wright⁶⁾ die Verschiedenheit desselben nachwies. Es bleibt in der ätherischen Mutterlauge des Aconitins gelöst und lässt sich mittelst Salzsäure aus dem restlichen Gemisch abscheiden, wobei es in Form von krystallisirtem Chlorhydrat erhalten wird. Das letztere wird dann mit Ammoniak zersetzt und das Alkaloid mit Aether ausgeschüttelt, welcher es beim Verdunsten als einen farblosen Firniss zurücklässt, der noch nicht bei 100° schmilzt, sich aber dabei gelblich färbt.

Das Pikraconitin schmeckt intensiv bitter, scheint indess nicht giftig zu wirken. Es wird in alkoholischer Lösung durch Kaliumhydroxyd leicht verseift, wobei Pikraconin und Benzoesäure entstehen: $C_{31}H_{45}NO_{10} + H_2O = C_{24}H_{41}NO_9 + C_7H_5O_2$. Zu dem Aconitin steht es durch den Mindergehalt einer Benzoylgruppe in naher Beziehung (Dragendorff).

Das Pikraconitin bildet mit den Säuren zum Theil gut krystallisirende Salze. Das Chlorhydrat $C_{31}H_{45}NO_{10} \cdot HCl + 1\frac{1}{2} H_2O$ lässt sich, wie auch das Nitrat, aus Wasser sehr leicht in Krystallen erhalten. Dasselbe giebt mit Goldchlorid einen gelben, amorphen, flockigen Niederschlag $C_{31}H_{45}NO_{10} \cdot HCl + AuCl_3$, mit Platinchlorid das Chloroplatinat $(C_{31}H_{45}NO_{10})_2 \cdot PtCl_6H_2$ (bei 100°), das in Wasser und in verdünntem Alkohol leicht löslich ist.

O. H.

Pikramid syn. Trinitroanilin s. Bd. I, S. 593.

Pikramin syn. Amarin, Benzolin s. Bd. I, S. 1168.

Pikraminsäure syn. Dinitroamidophenol s. Bd. V, S. 70.

Pikrammonium nannte Lauteman das Reductionsproduct der Pikrinsäure durch Jodwasserstoff, welches er für Triamidobenzol hielt.

Pikramyl nannte Berzelius das sauerstofffreie Radical des Bittermandelöls C_8H_6 , das von Laurent als Stilben $C_{14}H_{12}$ isolirt wurde.

Pikramyloxyd syn. Benzaldehyd.

Pikranalcim ist Alalcim vom Monte Catini in Toskana, nach E. Bamberger⁷⁾ keine Magnesia enthaltend, wie solche früher Bechi⁸⁾ gefunden hatte und weshalb man ihn von Alalcim trennte.

Kt.

¹⁾ Phil. Mag. 17, p. 382. — ²⁾ Chem. Gaz. 1852, p. 378. — ³⁾ Ak. Handl. Stockholm 1839, p. 155. — ⁴⁾ Dessen Syst. of Min. 5. edit. p. 455. — ⁵⁾ Amer. Chemist [2] 1, p. 300. — ⁶⁾ Wright, Pharm. J. Trans. [3] 6, p. 188; 7, p. 256. — ⁷⁾ Wright u. Luff, Ebend. 8, p. 1012. — ⁸⁾ Zeitschr. Kryst. 6, S. 32. — ⁹⁾ Am. J. sc. [2] 14, p. 62.

Pikranissäure nannte Cahours die aus dem Trinitroanisol durch Verseifen mit Kali dargestellte Pikrinsäure, welche er zuerst für eine isomere Säure gehalten hatte.

Pikratpulver nennt man explosive Gemische, in welchen Pikrinsäure oder deren Salze einen wesentlichen Bestandtheil ausmachen (s. Bd. V, S. 38).

Pikrimid syn. Lophin s. Bd. I, S. 1170.

Pikrin nannte Radig eine aus den Blättern von *Digitalis purpurea* erhaltene bittere, hygroskopische, nicht näher definirte Substanz, wahrscheinlich unreines Digitalin (s. diesen Art.).

Pikrinsäure, Trinitrophenol s. Bd. V, S. 34.

Pikroalumogen von der Eisengrube bei Vignerio auf Elba, stalaktitische und kugelige Massen mit radialfaseriger Structur bildend, welche durch undeutliche klinorhombische oder anorthische Krystalle gebildet werden, weiss, mit einem Stich ins Rosenrothe und halbdurchsichtig. Enthält nach G. Roster¹⁾ 36,38 Schwefelsäure, 9,16 Thonerde, 8,19 Magnesia, 0,37 Kali, Spuren von Kobalt und 45,69 Wasser, ist in Wasser leicht löslich, hat säuerlich-bitteren Geschmack, schmilzt im Kolben leicht mit Anschwellen zu poröser undurchsichtiger Masse, bildet in lauem Wasser gelöst eine saure Lösung, aus der sich schiefprismatische, gypsähnliche Krystalle scheiden.
Kt.

Pikrocrocine s. unter Safran.

Pikrocyaminsäure syn. Isopurpursäure s. Bd. V, S. 41.

Pikro-Epidot nannte A. Damour²⁾ ein farbloses bis blassgelbes, durchsichtiges bis durchscheinendes Mineral vom Baikal-See, welches, mit Lasurstein, Calcit und grauem Diopsid vorkommend, nach A. Des Cloizeaux wie Epidot krystallisirt, auch optisch damit übereinstimmt und nach Damour ein Magnesia-Epidot ist. Er hat H. = 6 und ist vor dem Löthrohre unschmelzbar.

Pikroerythrin s. unter Erythrin (Bd. III, S. 69).

Pikrofluit von Lupikko, südlich von Pitkäranta in Finnland, dicht und derb mit ebenem Bruche, weiss, gelblichweiss bis gelb, blaulichweiss, wachsglänzend bis matt, mit H. = 2,5 und spec. Gew. = 2,74. Nach den Analysen von Arppe und J. Galindo³⁾ ein wasserhaltiges Silicat von Magnesia und Kalkerde, welches über 11 Proc. Fluor enthält. Da es mit Fluorit und Magnetit gemengt vorkommt, konnte man es für ein Gemenge von Serpentin und Fluorit halten, dagegen spricht aber, dass es vor dem Löthrohre leicht schmelzbar mit Aufblähen und Spritzen ist und in Säuren vollkommen löslich, mit Schwefelsäure Fluorsilicium entwickelnd. Nach E. J. Wick⁴⁾ zeigt das Mineral unter dem Mikroskop vorwaltend amorphe Substanz, in welcher stark polarisirende Flecken, Körner und Streifen zu sehen sind.
Kt.

Pikroglycin s. unter Solanin.

Pikrolichenin, ein Flechtenstoff, der von Alms⁵⁾ 1832 in der *Variolaria amara* entdeckt wurde, und derselben mittelst rectificirtem Weingeist zu entziehen. Jedoch ist die Flechte nicht zu lange mit dem Weingeist in Berührung zu lassen, da andernfalls eine Veränderung des Pikrolichenins statthat.

Das Pikrolichenin bildet farblose, stark glänzende Rhombenocäeder, ist schwerer schmelzbar als Schwefel und nicht ohne Zersetzung flüchtig, besitzt das spec. Gew. 1,176 und schmeckt stark bitter. Es löst sich leicht in Aether, Weingeist, Schwefelkohlenstoff, flüchtigen Oelen und in heisser Essigsäure, nicht in Wasser; seine alkoholische Lösung röthet Lackmuspapier. Auch in Kalilauge löst es sich leicht, sowie in Ammoniak; letztere Lösung scheidet indess, wenn vor Luftzutritt geschützt, nach einiger Zeit farblose geschmacklose Krystallbüschel ab, welche sich wenig in Wasser, leicht in Weingeist lösen, auch leicht und zwar mit kirschrother Farbe in Ammoniak und Kalilauge.

Die Formel des Pikrolichenins ist nach Vogel und Wuth⁶⁾ $C_{24}H_{30}O_{12}$, die indess der Controle bedarf.
O. H.

Pikrolith s. Serpentin.

Pikromel syn. Gallensüss, s. Bd. III, S. 324.

¹⁾ Boll. Com. Geol. 1876, S. 302. — ²⁾ Soc. min. de France 1883, 2, p. 23. —

³⁾ Peterb. min. Ges. 1862, S. 148. — ⁴⁾ N. J. f. Min. 1876, S. 204. — ⁵⁾ Alms, Ann. Chem. 1, S. 61. — ⁶⁾ Vogel u. Wuth, N. Jahrb. Pharm. 8, S. 201; J. pr. Chem. 72, S. 272.

Pikromerit (Pikromerid), ein aus der Lösung von Salzkrusten in den Fumarolen der Vesuvlava vom Jahre 1855 gewonnenes klinorhombisches Sulfat, welches nach A. Scacchi¹⁾ $1 \text{ K}_2\text{O}, 1 \text{ MgO}, 2 \text{ SO}_3$ und $6 \text{ H}_2\text{O}$ enthält, analog dem isomorphen Cyanochrom, der anstatt der Magnesia Kupferoxyd enthält. Ein gleich zusammengesetztes²⁾ Vorkommen krystallinischer Krusten auf Kainit von Stassfurt und Aschersleben wurde Schönit genannt. Derselbe fand sich auch neuerdings gut krystallisirt, zum Theil flächenreiche Krystalle³⁾ bildend, analysirt von Staute und Rosenthal⁴⁾. Kt.

Pikropharmakolith s. Pharmakolith.

Pikrophyll, krystallinische, stengelig-blättrige Aggregate, optisch-zweiaxig, in einer Richtung spaltbar, dunkel grünlichgrau, schimmernd, kantendurchscheinend, mit $H = 2,5$ und spec. Gew. $= 2,73$, vor dem Löthrohre weiss werdend und unschmelzbar, mit Kobaltsolution befeuchtet und geglüht roth. Svanberg⁵⁾ fand in dem von Sala in Schweden 49,80 Kieselsäure, 30,10 Magnesia, 6,86 Eisenoxydul, Spur Manganoxydul, 0,78 Kalkerde, 1,11 Thonerde und 9,83 Wasser. Kt.

Pikroroccellin, Pikroroccellin¹⁾ $\text{C}_{27}\text{H}_{29}\text{N}_3\text{O}_5$ wurde von Stenhouse und Groves²⁾ aus einer von der Westküste Afrikas stammenden *Rocella fuciformis* dargestellt, indem sie die erst mit Kalkmilch extrahirte Flechte nach vorherigem Trocknen mit Alkohol auskochten. Der beim Verdunsten des Alkohols bleibende halbkrySTALLINISCHE Rückstand wurde nach einander mit kleinen Mengen von heissem Alkohol und Benzin behandelt, und dann aus kochendem Weingeist umkrystallisirt. Dabei resultirten zweierlei Krystalle: kleine flache Nadeln einer nicht näher untersuchten Substanz und glänzende Prismen von Pikroroccellin, die beide durch Abschlämmen getrennt werden konnten.

Das Pikroroccellin krystallisirt in langen glänzenden, bei 192° bis 194° schmelzenden Prismen, löst sich mässig in kochendem Weingeist, wenig in Aether und Benzin, nicht in Wasser, Petrolbenzin und Schwefelkohlenstoff.

In warmer concentrirter Salpetersäure löst es sich, in welcher Lösung Wasser einen gelben Niederschlag giebt; beim Erhitzen dieser Lösung entwickelt sich salpetrige Säure. Wird es mit verdünnter Schwefelsäure und Kaliumdichromat erhitzt, so bildet sich ein nach Benzaldehyd riechendes Oel und etwas Benzoësäure. Beim Kochen mit verdünnter Schwefel- oder Salzsäure entsteht

Xanthoroccellin $\text{C}_{21}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}_2$. Dasselbe bildet sich bis zu 70 Proc. vom Gewicht des Pikroroccellins; ingleichen entsteht es, wenn die Auflösung des Pikroroccellins in kochendem Eisessig mit etwas Salzsäure vermischt wird, sowie bei der trocknen Destillation des Pikroroccellins, hier neben Wasser, Ammoniak und einem braunen Oel.

Das Xanthoroccellin krystallisirt in gelben, bei 183° schmelzenden Nadeln, ist unlöslich in Petroleum, wenig löslich in Schwefelkohlenstoff oder in Aether, mässig in heissem Benzin, leicht in kochendem Alkohol. In letzterer Lösung erzeugt Natriumhydroxyd anfänglich farblose Krystalle, beim längeren Kochen aber einen glänzenden gelben Niederschlag. Von concentrirter Schwefelsäure wird es orangefarbig gelöst, daraus jedoch durch Wasser unverändert gefällt; beim Erhitzen wird diese Lösung unter Aufbrausen dunkler und giebt dann mit Wasser keinen Niederschlag mehr.

Concentrirte Salpetersäure löst Xanthoroccellin auf und zersetzt es alsbald. Die hierbei entstehenden Zersetzungsproducte werden am besten erhalten, wenn man die Salpetersäure auf die in Eisessig gelöste Substanz wirken lässt. Dann resultiren farblose, bei 275° schmelzende Schuppen, etwas Benzaldehyd und eine auscheinend von Nitrobenzoësäure verschiedene Nitrosäure.

Wenn 10 Thle. fein gepulvertes Pikroroccellin mit 3 Thln. Natriumhydroxyd in 180 bis 200 Thln. Wasser gelöst werden, und diese Lösung gekocht wird, so entweicht anfänglich etwas Ammoniak und bildet sich etwa binnen einer Stunde eine Substanz, welche auf Zusatz einer Säure als leimartiger Niederschlag erhältlich ist. Diese Substanz, nach $\text{C}_{24}\text{H}_{25}\text{N}_2\text{O}_3$ zusammengesetzt, krystallisirt schön

¹⁾ J. Roth, Der Vesuv, S. 322. — ²⁾ Reichardt, N. J. f. Min. 1865, S. 602; 1866, S. 340. — ³⁾ O. Lüdecke, Zeitschr. f. d. ges. Naturw. 58, S. 651. — ⁴⁾ Ebend. S. 653. — ⁵⁾ Pogg. Ann. 1, S. 662.

Pikroroccellin: ¹⁾ Der Name dieser Substanz ist von dem der sie liefernden Flechte abgeleitet, welcher Roccella, nicht Rocella, geschrieben wird. Dem entsprechend wird man auch Pikroroccellin anstatt Pikrorocelin zu schreiben haben und in consequenter Weise Xanthoroccellin anstatt Xanthorocelin (Hesse). — ²⁾ Stenhouse u. Groves, Ann. Chem. 185, S. 14.

aus kochendem Weingeist. Aus Schwefelkohlenstoff krystallisirt sie in grossen, farblosen, bei 154° schmelzenden Prismen, die sich in starkem Weingeist gut lösen, wenig in Aether und in kochendem Benzin, nicht in Petroleum. Salpetersäure oxydirt diese Substanz, wobei sich Benzaldehyd und schliesslich Benzoesäure bilden. Sie löst sich in concentrirter Schwefelsäure, aus welcher Lösung dann Wasser Xanthoroccellin niederschlägt.

Zweifellos sind die von Stenhouse und Groves für Xanthoroccellin und die letztere Substanz aufgestellten Formeln nicht richtig, allein aus den betreffenden Resultaten lassen sich andere wahrscheinlichere vorerst nicht ableiten. O. H.

Pikrosclerotin ist eine aus dem Mutterkorn erhaltene Substanz, anscheinend ein Alkaloid. Sie wurde von Dragendorff¹⁾ entdeckt und insbesondere von Blumberg²⁾ näher untersucht. Nach Dragendorff soll man es gleichzeitig mit Sclererythrin und Fuscosclerotinsäure erhalten, indem dasselbe jenem beigemengt sei, während Kobert³⁾ es für ein Zersetzungsproduct des Sclererythrins hält.

Das Pikrosclerotin bleibt bei der Behandlung des Sclererythrins mit Kalkwasser neben fuscosclerotinsaurem Calcium in Lösung. Wird diese Lösung mit Schwefelsäure übersättigt und mit Aether extrahirt, so nimmt dieser die Fuscosclerotinsäure auf; durch Sodalösung lässt sich alsdann das Pikrosclerotin abscheiden, welches mit Aether oder Chloroform ausgeschüttelt werden kann, die es bei ihrem Verdunsten als einen amorphen gefärbten Rückstand hinterlassen.

Das Pikrosclerotin färbt sich mit molybdänsäurehaltiger Schwefelsäure blauviolett. Es löst sich wenig in Wasser, leicht in Aether und Chloroform, sowie in verdünnter Essig- oder Schwefelsäure. Aus letzterer Lösung wird es indess durch überschüssige Kalilauge nicht, durch Ammoniak nur zum Theil gefällt. Seine Auflösung in verdünnter Schwefelsäure giebt mit Phosphormolybdänsäure, Platinchlorid, Quecksilberjodkalium etc. amorphe flockige Niederschläge.

Frisch bereitetes Pikrosclerotin wirkt auf Frösche sehr giftig; allein es verliert allmählig diese Eigenschaft, indem es sich in eine harzartige Masse verwandelt, die sich in Kalilauge mit dunkelbrauner Farbe löst. O. H.

Pikrosmin, auf einem Lager an der Engelsburg bei Pressnitz in Böhmen mit Magnetit und Dolomit vorgekommen; derbe, krystallinische Massen mit dünnstengeliger bis körniger Absonderung bildend. Nach den Spaltungsflächen orthorhombisch, vollkommen spaltbar parallel den Querflächen, weniger vollkommen parallel den Längsflächen, noch weniger parallel dem Prisma $\infty P\ 117^{\circ}49'$, am wenigsten nach $P\infty\ 126^{\circ}52'$, im Bruche uneben und splittig. Grünlichweiss, grünlichgrau, berg-, lauch-, öl- bis schwärzlichgrün mit weissem Striche, perlmutterglänzend auf den vollkommenen Spaltungsflächen, sonst wenig glasglänzend, durchscheinend bis undurchsichtig sehr milde, mit H. = 2,5 bis 3,0 und spec. Gew. = 2,6 bis 2,66. Enthält nach Magnus¹⁾ 54,89 Kieselsäure, 33,35 Magnesia, 0,79 Thonerde, 1,4 Eisenoxyd, 0,42 Manganoxyd, 7,30 Wasser und etwas Ammoniak, giebt im Kolben brenzlich riechendes Wasser, ist vor dem Löthrohre unschmelzbar, weiss werdend, an Härte zunehmend, giebt mit Borax ein klares Glas. Riecht beim Anhauchen bitterlich; scheint eine Pseudomorphose nach Olivin zu sein.*

Verwandt soll ein von A. Frenzel²⁾ analysirtes stengeliges Mineral aus dem Grünstein des Plötzlachteales oberhalb Haslau bei Zwickau sein, welches bei 100° getrocknet 59,80 Kieselsäure, 0,12 Thonerde, 25,18 Magnesia, 6,30 Eisenoxydul, 3,30 Kalkerde und 5,40 Wasser ergab. Hat H. = 3 und spec. Gew. = 2,8 und schmilzt vor dem Löthrohre in dünnen Splittern. Kt.

Pikrotanit wurde von Dana³⁾ das zu Ilmenit (s. Bd. III, S. 765) gerechnete Mineral von Layton's Farm genannt, welches C. Rammelsberg analysirte.

Pikrotephroit s. Tephroit.

Pikrothomsonit s. Thomsonit.

Pikrotin, Pikrotoxid s. unter Pikrotoxin.

Pikrotoxin = Cocculin von Kromayer und Anderen, ist der wirksame Bestandtheil der Kokkelskörner, der Samen von *Menispermum Cocculus*, in welchem es 1820 von Boullay¹⁾ entdeckt wurde. Es wird nach Merck²⁾ durch Extrac-

Pikrosclerotin: ¹⁾ Dragendorff, Chem. Centr. 1878, S. 125. — ²⁾ Blumberg, Pharm. J. Trans. [3] 9, p. 147. — ³⁾ Kobert, Ebend. 15, p. 678.

Pikrosmin: ¹⁾ Pogg. Ann. 6, S. 53. — ²⁾ N. J. f. Min. 1882, I, Ref. S. 195.

³⁾ Syst. of Min. 5. edit. p. 144.

Pikrotoxin: ¹⁾ Boullay, Ann. ch. phys. 30, p. 209; Casaseca, Ebend. p. 307. —

tion der von der Schale befreiten Kokkelskörner mit heissem Alkohol erhalten; beim Abdestilliren des Alkohols bleibt ein fettiger, von krystallisirtem Pikrotoxin durchsetzter Rückstand, aus welchem der abgeschiedene Körper zunächst abgepresst wird. Seine alkoholische Lösung wird alsdann mit Thierkohle behandelt, welche nun beim Verdunsten das Pikrotoxin in farblosen Krystallen abscheidet. Wittstock²⁾ presst die von der Schale getrennten Körner behufs der Entfernung des Fettes gut aus, extrahirt den Rückstand mit kochendem Weingeist, destillirt den Weingeist ab und behandelt den dabei bleibenden Rückstand mit kochendem Wasser, aus welchem das Pikrotoxin beim Erkalten krystallisirt. E. Schmidt³⁾ befreit die grob gepulverten Kokkelskörner zunächst durch warmes Auspressen von der Hauptmenge des Fettes, kocht den Rückstand wiederholt mit Wasser aus, fällt die Lösung mit überschüssiger Bleizuckerlösung, bringt die durch Schwefelwasserstoff entbleite Lösung auf ein kleines Volumen und reinigt das sich abscheidende Pikrotoxin durch Umkrystallisiren aus kochendem Wasser und schliesslich aus kochendem Alkohol. Letztere Operation ist unbedingt nothwendig, da es nur in solcher Weise von dem beigemengten Cocculin von Löwenhardt, das verschieden von dem früheren Cocculin und vielleicht identisch mit Anamirtin ist, getrennt werden kann. Barth und Kretschy⁴⁾ behaupteten, dass das Pikrotoxin aus drei Stoffen bestehe, nämlich aus 32 Proc. einer nach $C_{15}H_{18}O_6$ zusammengesetzten Substanz, für welche sie den Namen Pikrotoxin beibehalten, ferner 66 Proc. einer Pikrocin $C_{26}H_{30}O_{12}$ genannten Substanz und 2 Proc. Anamirtin $C_{19}H_{24}O_{10}$. Paternò und Ogliastro⁵⁾ sowohl wie E. Schmidt erklären sich bestimmt dagegen; nach Schmidt ist das in obiger Weise gereinigte Pikrotoxin einheitlich und, wie schon Paternò und Ogliastro fanden, nach $C_{30}H_{34}O_{13}$ zusammengesetzt.

Das Pikrotoxin bildet farblose, meist sternförmig gruppirte, bei 199° bis 200° schmelzende Nadeln von intensiv bitterem Geschmack und stark giftiger Wirkung. Es löst sich nach Löwenhardt bei 15° in etwa 400 Thln., bei 20° in 350 Thln. Wasser, leichter in kochendem Wasser, sehr schwer in Aether, Benzol und Chloroform, in 3 Thln. heissem Alkohol, wenig in kaltem Alkohol. Seine alkoholische Lösung ist linksdrehend. Ammoniak, Kali- und Natronlauge lösen es erheblich. Wird es mit Wasser und der dreifachen Menge (bezogen auf die Menge Pikrotoxin) Magnesia gekocht, so geht davon erheblich in Lösung, welche dann mit wenig Eisenchlorid eine rothe Färbung zeigt. Der angesäuerten Lösung können dann durch Aether nur Spuren von Pikrotoxin entzogen werden; dagegen scheidet sich bei diesem Ausschütteln ein weisser, pulveriger und gegen 265° schmelzender Körper in geringer Menge ab, welcher sich mit concentrirter Schwefelsäure roth färbt (Löwenhardt). Die alkoholische Pikrotoxinlösung reducirt Fehling'sche Lösung.

Salpetersäure färbt sich oxydirt es zu Oxalsäure; bei Anwendung von Salpeterschwefelsäure entsteht aber ein Nitroproduct, wohl Nitropikrocin $C_{15}H_{17}(NO_2)O_7$, das aus verdünntem Weingeist in kleinen Nadeln krystallisirt und sich bei 100° zersetzt (Barth). Wird Pikrotoxin mit der dreifachen Menge Salpeter vermischt und diese Masse mit concentrirter Schwefelsäure durchfeuchtet, so tritt dann auf Zumischen von Natronlauge eine nur kurze Zeit anhaltende ziegelrothe Färbung des Gemisches ein (Langley). In concentrirter Schwefelsäure löst es sich mit schöner goldgelber Farbe auf; diese Lösung färbt sich auf Zusatz von wenig Kaliumdichromat violett, durch mehr davon braun.

Das Pikrotoxin bildet mit Blei eine sehr lösliche, jedoch unkrystallisirbare Verbindung, welche beim Kochen mit überschüssigem Bleioxyd und etwas Wasser entsteht (Pelletier und Couërbe). Beim Kochen der wässrigen Pikrotoxinlösung mit Bleisuperoxyd entsteht indeess eine besondere Säure (Reich⁶⁾). Das Pikrotoxin scheint sich auch mit Chinin, Cinchonin, Strychnin und Brucin verbinden zu können, obwohl seine Lösungen ohne Wirkung auf Pflanzenfarben sind. Dagegen verbindet es sich, im Widerspruch zu den Angaben von Boullay und Anderen, weder mit Säuren, noch mit Tannin, Quecksilberchlorid und dergl. (Köhler⁷⁾).

²⁾ Wittstock, Berzel. Lehrb. d. Chem. 3. Aufl. 3, S. 289. — ³⁾ E. Schmidt, Ann. Chem. 222, S. 313. — ⁴⁾ v. Barth u. Kretschy, Monatsh. Chem. 1, S. 99; 2, S. 796.

— ⁵⁾ Paternò u. Ogliastro, Ber. 10, S. 83, 1100; 12, S. 685. — ⁶⁾ Kromayer, Die Bitterstoffe. Erlangen 1861, S. 81. — ⁷⁾ Köhler, N. Repert. Pharm. 17, S. 198. — ⁸⁾ Merck, Trommsd. N. J. Pharm. 20, S. 1, 134. — ⁹⁾ Oppermann, Mag. Pharm. 35, S. 237; Pelletier u. Couërbe, Ann. ch. phys. 54, p. 181; Regnault, Ebend. 68, p. 160; Liebig, Ann. Chem. 10, S. 203.

Beim anhaltenden Kochen mit Chloroform oder Benzol spaltet es sich in Pikrotoxinin und Pikrotoxin: $C_{30}H_{34}O_{18} = C_{15}H_{16}O_8 + C_{15}H_{18}O_7$.

Pikrotoxinin Pikrotoxin

Die gleiche Spaltung findet auch bei der Einwirkung von Brom, Chloracetyl, Chlorbenzoyl, Salzsäure und vielleicht von noch anderen Agentien statt, wobei indess der eine oder andere Spaltungskörper weiter verändert wird.

Pikrotoxinin (Schmidt), Pikrotoxin (Paternò und Ogliastro), Pikrotoxin (Barth und Kretschy) $C_{15}H_{16}O_8 + H_2O$ bildet sich unter dem Einflusse der verschiedensten Agentien auf Pikrotoxin, wird aber wegen seiner geringen Beständigkeit meist entweder zu dem bei 310° schmelzenden Pikrotoxin ($C_{15}H_{16}O_8$)¹⁾ polymerisirt oder anderweit zersetzt.

Das Pikrotoxinin krystallisirt aus heissem Wasser in rhombischen Tafeln, welche wasserfrei bei 200° bis 201° schmelzen, von concentrirter Schwefelsäure orangeroth gefärbt werden und beim Vermischen mit Salpeter, Schwefelsäure und Natronlauge charakteristische Rothfärbung zeigen. Es löst sich auch in Magnesiamilch auf; die resultirende Lösung färbt sich dann mit Eisenchlorid ebenfalls roth.

Bei 150° bis 180° löst es sich in etwa 700 Thln. Wasser, bei 21° bis 22° in etwa 300 Thln. Benzol. Heisses Wasser, siedendes Benzol, Alkohol, Aether und Chloroform lösen es wesentlich leichter. Mit Brom bildet es Brompikrotoxinin $C_{15}H_{15}BrO_8$, welches aus heissem verdünnten Alkohol in langen, weissen, glänzenden, bei 250° bis 255° schmelzenden Nadeln krystallisirt. Mit Benzoylchlorid giebt es eine Verbindung, welche aus verdünntem Alkohol in langen Nadeln anschießt, die in Wasser nahezu unlöslich sind, bei 237° bis 238° schmelzen und anscheinend nach $C_{44}H_{40}O_5 = C_{15}H_{15}O_8 \cdot C_7H_5O \cdot O \cdot C_7H_5O \cdot C_{15}H_{15}O_8$ zusammengesetzt sind. Eine diesem Körper nicht unähnliche Verbindung, das Pikrotoxinin-essigsäureanhydrid $C_{15}H_{14}O_6 \cdot C_4H_6O_3$ entsteht nach Paternò und Ogliastro beim Erhitzen von Pikrotoxinin mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid; dieselbe schmilzt gegen 245° und giebt mit Brom ein Additionsproduct $C_{19}H_{20}Br_2O_8$, das unter Zersetzung schon bei 180° schmilzt.

Pikrotoxin (Barth und Kretschy, Schmidt), Pikrotoxinhydrat (Paternò und Ogliastro) $C_{15}H_{18}O_7$, in der oben angegebenen Weise aus Pikrotoxin zu erhalten und durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser zu reinigen, krystallisirt in zarten, weissen, glänzenden Nadeln, welche bei 245° bis 250° ²⁾, 250° bis 253° ³⁾ schmelzen und auf den Thierkörper ohne jede Wirkung sind. Bezüglich seiner Löslichkeitsverhältnisse nähert es sich dem Pikrotoxinin. Von concentrirter Schwefelsäure wird es bei gewöhnlicher Temperatur nur blassgelb gefärbt, beim Erwärmen jedoch orangeroth. Ueberhaupt erweist es sich als etwas weniger reactionsfähig als das Pikrotoxinin. Mit Benzoylchlorid entsteht nach Schmidt ein Product $C_{15}H_{15}O_8 \cdot C_7H_5O$, das in kochendem Alkohol gelöst beim Erkalten der Lösung in farblosen, bei 245° schmelzenden Nadeln krystallisirt, während Paternò und Ogliastro unter den gleichen Bedingungen eine schon bei 230° schmelzende Verbindung $C_{15}H_{17}(C_7H_5O)O_7$ erhielten. Letztere erhielten ferner in entsprechender Weise Acetylpikrotoxin $C_{15}H_{17}(C_2H_3O)O_7$, welches bei 202° schmilzt, und Pikrotoxin-essigsäureanhydrid $C_{15}H_{16}O_6 \cdot C_4H_6O_3$. Letztere Verbindung schmilzt bei 227° .

Pikrotoxinid. Dasselbe ist nach Schmidt nach $(C_{15}H_{16}O_8)_n$ zusammengesetzt; indess ist diese Formel noch keineswegs sicher festgestellt, da sowohl Löwenhardt wie Paternò und Ogliastro bei der Analyse ihrer betreffenden Präparate Zahlen erhielten, die nicht ganz mit dem einfachsten Ausdruck dieser Formel in Einklang zu bringen sind⁴⁾.

O. H.

Pikrotoxinin s. unter Pikrotoxin.

Pikroxanth s. Myroxanth (Bd IV, S. 548).

Pikryl nennt man das Radical der Pikrinsäure, Trinitrophenyl $C_6H_2(NO_2)_3$, wie es im Pikrylchlorid (Trinitrochlorbenzol), Pikrylsulfid (Trinitrophenylsulfid) u. a. vorkommt.

Pilarit aus Chile. Amorph, licht grünlichblau, wenig glänzend bis matt, Strich heller, H. = 3, G. = 2,62. Zerfällt etwas im Wasser. Enthält nach Kramberger¹⁾ 38,6 Kieselsäure, 16,9 Thonerde, 19,0 Kupferoxyd, 2,5 Kalkerde, 21,7 Glühverlust. Nahe steht ein Vorkommen aus Utah, welches nach J. R. Santor²⁾ 37,19 Kieselsäure, 10,78 Thonerde, 26,03 Kupferoxyd und 25,76 Wasser enthält.

Kt.

¹⁾ Zeitschr. Kryst. 5, S. 280. — ²⁾ Chem. News 36, p. 167.

Piliganin nennt Adrian*) ein Alkaloid, das in dem in Brasilien unter dem Namen Piligan bekannten *Lycopodium Saussurus* enthalten ist. Dasselbe scheidet sich beim Verdunsten seiner chloroformischen Lösung als eine hellgelbe, durchscheinende, amorphe Masse ab, welche einen an den des Pelletierins erinnernden Geruch besitzt, mit Salzsäuregas weisse Nebel bildet und sich leicht in Wasser, Alkohol und Chloroform löst, weniger leicht in Aether. Sein salzsaures Salz krystallisirt in mikroskopischen Nadeln, welche an feuchter Luft Wasser anziehen. Das Piliganin ist sehr giftig; es wirkt namentlich brechennerregend und purgirend.

O. H.

Pilinit. Feinfaserige, verfilzte Massen auf Epidot und Quarz in Granit des Fuchssteiges bei Striegau in Schlesien. Die Fasern sind nach A. v. Lasaulx**) orthorhombisch, schmelzen vor dem Löthrohre unter starkem Schäumen zu schwammartiger Perle, schliesslich zu durchsichtigem, schwach gefärbtem Glase, geben im Kolben wenig Wasser, sind unlöslich in Säuren und ergaben bei spec. Gew. = 2,3, 55,70 Kieselsäure, 18,64 Thonerde mit Eisenoxyd, 19,51 Kalkerde, 2,01 Lithion und 4,97 Wasser.

Kt.

Pilocarpen, Pilocarpin, Pilocarpusöl s. Jaborandi (Bd. III, S. 861).

Pilolit nannte Heddle***) einige an Bergkork und Bergleder im Aussehen erinnernde Vorkommissen in Marmor, in Adern im Granit und Sandstein von verschiedenen Fundorten in Schottland, welche verworren faserig, weiss, grau bis gelb sind und nach sieben Analysen von sechs Fundorten wasserreiche Silicate von $MgO, FeO, CaO, MnO, Al_2O_3$ und Fe_2O_3 darstellen, jedoch auf keine bestimmte Formel führen.

Kf.

Pilsenit s. Tellurwismuth.

Pilzstoffe. Aus der zahlreichen, so äusserst vielgestaltigen Gruppe der Pilze im engeren Sinne (*Eumyces*) sind verhältnissmässig nur wenige, ihnen eigenthümliche Stoffe bekannt; sehr viel mehr dergleichen finden sich in derjenigen Gruppe der Pilze, welche man als Flechten unterscheidet.

Unter den Bestandtheilen der genauer untersuchten Pilze mögen folgende hervorgehoben werden. Aus *Polyporus officinalis* Fries, *Agaricus*¹⁾ *albus* oder *Boletus Laricis* der Pharmacie²⁾ hat Jahns³⁾ die in Blättchen oder Prismen krystallisirende Agaricinsäure $C_{16}H_{30}O_6 + OH_2$ dargestellt, welche bei 139° schmilzt und von Weingeist (0,81 spec. Gew.), Eisessig, Terpenthinöl in der Wärme reichlich gelöst wird. Die Säure ist zweibasisch, dreiatomig, homolog mit Aepfel-

CH(OH)COOH

säure, also wohl: $C_{13}H_{26}.COOH$. Doch sind die sauren Salze der Agaricinsäure nicht leicht rein zu erhalten; diejenigen des Ammoniums, Kaliums und Natriums sind schwer löslich. Mit Salpetersäure gekocht giebt die Agaricinsäure Bernsteinsäure und Buttersäure nebst anderen Fettsäuren.

Laricin⁴⁾ und Agaricin früherer Beobachter⁵⁾, sowie die zu medicinischer Verwendung kommenden gleichnamigen Präparate sind der Hauptsache nach unreine Agaricinsäure. — Vergl. weiter bei Polyporus.

Die giftigen Pilze insbesondere, für welche es weder ein botanisches, noch ein chemisches Kennzeichen von allgemeiner Anwendbarkeit giebt, sind namentlich von Boudier⁶⁾ besprochen worden, einige der essbaren durch Kohlrusch⁷⁾.

*) Adrian, Compt. rend. 102, p. 1322. — **) Schles. Ges. f. vaterl. Cultur 1876, S. 28; N. J. f. Min. 1876, S. 338. — ***) Min. Mag. 2, p. 206.

Pilzstoffe: 1) Dieses Wörterb. 1, S. 200. — 2) Flückiger, Pharmakognosie 1883, S. 256; Grundriss d. Pharmakognosie 1884, S. 2. — 3) Arch. Pharm. 221 (1883), S. 261.

4) Dieses Wörterb. 4, S. 9. — 5) s. die Literatur bei Jahns, l. c. — 6) Des Champignons au point de vue de leurs caractères usuels, chimiques et toxicologiques, Paris 1866, 131 Seiten und 2 Tafeln. Deutsche Uebersetzung von Th. Husemann, Berlin 1867, 181 S. u. 2 Taf. — 7) Dissertation, Göttingen 1867, 95 Seiten. — 8) Dieses Wörterb. 4, S. 536. — 9) Ebend. 4, S. 540. — 10) Archiv f. experimentelle Pathologie u. Pharmakologie 18 (1884), S. 316 bis 380. — 11) Pharm. J. 14 (1883), S. 64, aus Pharm. Zeitschr. f. Russland. 22, S. 393. — 12) Fresenius, Zeitschr. anal. Chem. 22 (1883), S. 319. — 13) Arch. Pharm. 223 (1885), S. 829. — 14) Pharm. Zeitschr. f. Russl. 1885, S. 241. — 15) Flückiger, Pharmakognosie (1883), S. 262; Flückiger u. Tschirch, Grundlagen d. Pharmakognosie (1885), S. 139; vergl. jedoch auch C. Richter, Zur Kenntniss der Zellmembranen bei den Pilzen: Wien. Acad. Ber. 83 (I, 1881), S. 494. — 16) Beitrag zur Kenntniss des Polyporus officinalis. Moskau 1884, S. 39.

Muscarin, das sehr giftige Alkaloid des Fliegenpilzes, *Amanita muscaria* L., ist von Schmiedeberg, Koppe, Harnack untersucht worden⁹⁾.

Zu den sehr zahlreichen, dem sogenannten Mutterkorne gewidmeten Arbeiten⁹⁾ kamen in neuester Zeit die mehr medicinischen Forschungen von Kobert¹⁰⁾. Podwissotzky¹¹⁾ lehrte die Sclerotinsäure in reinerer Form darstellen. Palm¹²⁾ sowie Hilger¹³⁾ und Tichomirow¹⁴⁾ verbesserten die Methoden zur Nachweisung des Mutterkornes, namentlich auch vermittelst des Spectroskopes.

Es hält sehr schwer, dem Gewebe der Pilze alle eingelagerten Bestandtheile zu entziehen. Die zurückbleibende Faser, Pilzcellulose, oder Fungin (Bd. III, S. 300) unterscheidet sich nicht nur durch ihre Form, sondern auch in chemischer Hinsicht von der gereinigten Cellulose der Phanerogamen, z. B. von der Baumwolle. Die Pilzcellulose färbt sich z. B. nicht blau, wenn man sie einen Augenblick in Schwefelsäure (1,80 spec. Gew.) oder Phosphorsäure (1,824 spec. Gew.) taucht, sofort mit Wasser abspült und mit Jod bestreut, wie dieses bei der Baumwolle der Fall ist¹⁵⁾. Auch soll nach Harz¹⁶⁾ wenigstens aus der Cellulose des *Polyporus officinalis* (s. d. Art.) kein der Schiessbaumwolle entsprechender, in Aether-Alkohol löslicher Salpetersäure-Ester dargestellt werden können. F.A.F.

Pimarsäure $C_{20}H_{30}O_2$, nach Perrenoud¹⁰⁾ $C_{20}H_{28}O_2$ *) oder wegen des sauren Ammoniums Salzes $C_{40}H_{56}O_4$. Ihre Constitution wird nach Bruylants⁹⁾ ausgedrückt durch $\begin{matrix} C_3H_7 \\ | \\ CH_3 \end{matrix} > C_6H_6 \cdot C_6H_6 < \begin{matrix} C_3H_5 \\ | \\ CH_3 \end{matrix} O_2$. Diese mit Sylvinsäure (Abietinsäure) isomere Harzsäure⁴⁾ 5) findet sich in dem Terpentin von *Pinus maritima* (Galipot) sowie im Stammharze der Kiefern¹⁰⁾, und wird daraus, nachdem man das Harz mit ziemlich verdünntem Alkohol ausgezogen hat, durch Umkrystallisiren des Rückstandes aus heissem Alkohol rein gewonnen (s. auch unten).

Mikroskopische farblose Prismen, körnige Krusten, welche bei 125°¹⁾ 7), 149°³⁾ 9) 9), 155°¹⁾ 3) 2), 165°⁴⁾ schmelzen, und noch weit unter ihrem Schmelzpunkt weich und klebrig bleiben. Unlöslich in Wasser, löslich in 13 Thln. siedendem Alkohol, leicht löslich in Aether²⁾. Sie dreht die Polarisations Ebene nach links ab. Wird sie jedoch durch Auflösen in 3 proc. Natronlauge, Füllen mit Säuren und wiederholtes Umkrystallisiren aus 60 proc. Alkohol gereinigt, so ist die Lösung vollkommen inactiv⁹⁾ (vergl. unten). Mit Jodwasserstoffsäure und rothem Phosphor wird ein Kohlenwasserstoff $C_{20}H_{34}$ als zähle, zwischen 320° und 330° übergehende, wie Colophen sich verhaltende Flüssigkeit erhalten, der mit dem aus Sylvinsäure erhaltenen identisch zu sein scheint⁸⁾ 9). Siedet über 320°, bei der Destillation im Vacuum geht sie in Sylvinsäure über⁸⁾. Destillirt man sie unter gewöhnlichem Luftdruck, so erhält man nach Laurent ein nach längerer Zeit fest werdendes neutrales Oel, Pimarol $C_{20}H_{30}O$, und eine von Laurent Pyromarsäure genannte krystallisirbare Harzsäure. Bei der Destillation mit Kalk entstehen Aethylen, Propylen, Amylen, Aceton, Methyläthylacetone, Diäthylacetone und die aromatischen Kohlenwasserstoffe Toluol, Dimethylbenzol, Aethylmethylbenzol, Terebin und Diterebin. Aus dieser Zersetzung folgert Bruylants die oben angegebene Constitution, d. h. die Pimarsäure bestehe aus 2 Mol. Terpen, in welchem die eine Propylgruppe oxydirt sei. Concentrirte Schwefelsäure löst die Pimarsäure ohne Entwicklung von schwefliger Säure¹⁾. Durch Kochen mit Salpetersäure bildet sich Nitromarsäure $C_{20}H_{26}(NO_2)_2O_4$, eine gelbe, amorphe, harzige Masse, welche beim Schmelzen sich zersetzt, ein gelbes, beim Erhitzen schwach verpuffendes Bleisalz, ein unlösliches Bariumsalz, lösliche Alkalisalze bildet¹⁾. Phosphorpentachlorid giebt ein nicht destillirbares Oel⁸⁾.

Die Salze der Pimarsäure hat namentlich Duvernoy³⁾ genauer untersucht. Ammoniumsalz, saures $C_{20}H_{26}O_2 \cdot NH_4 + C_{20}H_{30}O_2$. Lange seideglänzende Nadeln, durch viel Wasser zersetzbar. — Kaliumsalz, saures $C_{20}H_{26}O_2 \cdot K + 2C_{20}H_{30}O_2$. Scheidet sich beim Eintragen der Säure in concentrirte alkoholische Kalilösung krystallinisch ab, in Wasser schwer, in Alkohol leicht löslich. — Das Natriumsalz $C_{20}H_{26}O_2 \cdot Na + 4H_2O$ scheidet sich aus der Lösung der Säure

*) Nach Haller gab die Analyse der Pimarsäure 78,5 Proc. C und 9,5 Proc. H, während die Formel $C_{20}H_{30}O_2$ 79,47 und 9,93 Proc. H verlangt.

Pimarsäure: 1) Laurent, Ann. ch. phys. [2] 72, p. 384; [3] 22, p. 459; Ann. Chem. 68, S. 335, 338; 74, S. 272. — 2) Sievert, Zeitschr. ges. Naturw. 14, S. 311; JB. 1859, S. 510. — 3) Duvernoy, Ann. Chem. 146, S. 143. — 4) Maly, Ebend. 149, S. 244. — 5) Strecker, Ebend. 150, S. 131. — 6) Bruylants, Ber. 11, S. 448. — 7) Cailliot, Bull. soc. chim. [2] 21, p. 387. — 8) Liebermann, Ber. 17, S. 1884. — 9) Haller, Ebend. 18, S. 2165. — 10) Perrenoud, Ebend. 19, Ref. S. 22. — 11) Ber. 18, S. 3331; 19, S. 2167; 20, S. 3248.

in verdünnter warmer Natronlauge in kleinen glänzenden Krystallen ab, krystallisirt aus Alkohol in schönen perlmutterglänzenden Blättchen, welche 4 Mol. Krystallwasser enthalten. — Das Barium-, Calcium-, Strontium-, Magnesium-, Bleisalz lassen sich gleichfalls aus Alkohol oder Aether krystallisirt erhalten. — Das Silbersalz $C_{20}H_{25}O_3 \cdot Ag$ ist ein weisser, am Licht sich roth färbender Niederschlag. Durch Einwirkung von Jodäthyl entsteht daraus der harzartige und gelb gefärbte Aethylester, welcher durch alkoholisches Kali wieder leicht verseift wird.

Die Pimarsäure wandelt sich leicht in isomere Modificationen um. Schon Laurent beobachtete, dass dieselbe beim Stehen im Sonnenlicht undurchsichtig amorph wird und nicht mehr aus Alkohol krystallisirt. Wird die Pimarsäure vorsichtig geschmolzen, so bildet sie eine farblose durchsichtige Masse, welche beim Zusammenreiben mit dem gleichen Gewichtstheil Alkohol sich löst. Diese Lösung trübt sich jedoch nach längerem Stehen, und es scheiden sich Krystalle ab, welche sich in dem 10fachen Gewicht Alkohol nicht mehr lösen und wieder aus Pimarsäure bestehen. Setzt man zu der alkoholischen Lösung der harzigen Säure Wasser, so scheidet sich eine amorphe Säure aus, welche Laurent für identisch mit der Pininsäure betrachtet. Nach Duvernoy scheidet sich beim Einleiten von Chlorwasserstoffsäure in eine alkoholische Lösung der Pimarsäure ein krystallinischer Niederschlag einer modificirten Pimarsäure ab, welche aus Alkohol in unter dem Mikroskop erkennbaren abgestumpften Dreiecken krystallisirt und bei 143° schmilzt, und aus ihrer ammoniakalischen Lösung eine Gallerte abscheidet.

Nach Cailliot⁷⁾ schmilzt die aus dem Galipot durch Auflösen in 85 proc. Alkohol bei 60° und rasches Abkühlen dargestellte Pimarsäure bei 125° , und zeigt die von Laurent angegebenen charakteristischen Eigenschaften. Kocht man aber die alkoholische Lösung und lässt sie langsam erkalten, so zeigt das erhaltene Product einen Schmelzpunkt, welcher sich bei jeder Operation erhöht, während sich das Rotationsvermögen vermindert. Die Pimarsäure verwandelt sich schliesslich in ein Gemenge isomerer Körper.

1) Eine rechtsdrehende Säure, Dextropimarsäure, welche in rechtwinkligen Blättchen krystallisirt, oberhalb 200° schmilzt, wenig löslich in Alkohol ist und ein Drehungsvermögen von $+ 56^{\circ}$ besitzt.

2) Eine linksdrehende, wahrscheinlich mit Sylvinsäure identische Säure, Pyromarsäure, welche auch bei der Destillation der Pimarsäure sich bildet, in dreieckigen Blättchen krystallisirt, bei 145° schmilzt, leichter in Alkohol sich löst und das Drehungsvermögen von $- 66^{\circ}$ besitzt.

3) Eine schwach linksdrehende Säure, welche noch nicht isolirt werden konnte.

Die Umwandlung der Pimarsäure in das Gemenge von Dextropimarsäure und Pyromarsäure findet auch beim Lösen derselben in anderen neutralen Lösungsmitteln wie Essigäther, Chloroform, Benzol, Terpentinöl, Schwefelkohlenstoff etc. statt.

Nach den neuesten Untersuchungen von Vesterberg¹¹⁾ besteht die Pimarsäure aus einem Gemenge von wenigstens drei verschiedenen Säuren. Wird zerkleinerter Galipot mit etwa der Hälfte seines Gewichtes 70 proc. Alkohol einige Tage unter fleissigem Umrühren stehen gelassen, dann ausgepresst und noch mehrmals in derselben Weise mit 70 proc. und zuletzt mit 80 proc. Alkohol behandelt, bis alle amorphen Harzsäuren völlig entfernt sind, und die nun ganz weisse Masse gepulvert, schnell in 60° warmem, 85 proc. Alkohol gelöst, so scheidet sich beim Abkühlen ein schneeweisses Krystallmehl von Pimarsäure aus. Dasselbe wird in etwas mehr als der berechneten Menge 3 proc. Natronlauge gelöst, wobei sich ein schwer lösliches Natriumsalz abscheidet, das abgepresst, bei wiederholtem Umkrystallisiren aus Wasser, das mit einigen Tropfen Natronlauge versetzt ist, in grosse perlgänzende Blätter übergeht, die aus den Natriumsalzen der Dextro- und Lävopimarsäure bestehen. Man scheidet die freien Säuren durch Digeriren mit Salzsäure ab, und krystallisirt aus Alkohol oder besser aus Eisessig um, bis der Schmelzpunkt auf 210° bis 211° gestiegen ist. Man erhält so reine Dextropimarsäure. Aus der Mutterlauge, welche neben der Lävopimarsäure noch beträchtliche Mengen der Dextropimarsäure enthält, lässt sich noch etwas davon gewinnen.

Die Dextropimarsäure $C_{20}H_{30}O_2$ krystallisirt in grossen rechtwinkligen Blättern. Krystallsystem nach Brögger wahrscheinlich rhombisch $a : b : c$

$= 0,70564 : 1 : 1,89385$. Beobachtete Formen $0P$, ∞P , ∞P , P , $\bar{P}$. Der Dispersionswinkel ist sehr klein; optischer Charakter positiv. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol (1 Thl. bei 15° in 25,4 Thln. 98 proc. Alkohol) und heissem Petroleumäther, leichter in heissem Alkohol, in Eisessig und Aether. Sie ist rechtsdrehend $(\alpha)_D = + 72,5$ in alkoholischer Lösung. Im Vacuum lässt sie sich ohne Zersetzung destilliren.

Ammoniumsalz entsteht leicht, wenn dem Gemisch von Säure und Ammoniak etwas Alkohol hinzugefügt wird. Die Lösung erstarrt beim Erkalten in langen feinen Nadeln. Es ist sehr unbeständig. Charakteristisch für die Dextropimarsäure ist die Bildung dieses Salzes beim Zusatz einiger Tropfen Ammoniak zu der ätherischen Lösung der Säure. — Bariumsalz $(C_{20}H_{29}O_2)_2Ba + 9H_2O$. Feine biegsame Nadeln. — Bleisalz $(C_{20}H_{29}O_2)_2Pb$. Kleine Nadeln. — Calciumsalz $(C_{20}H_{29}O_2)_2Ca + H_2O$, gleicht dem Bariumsalze. — Kaliumsalz $C_{20}H_{29}O_2K$. Seifenartige Masse, aus feinen biegsamen Nadeln bestehend. — Natriumsalz $C_{20}H_{29}O_2Na + 5H_2O$ (?). Krystallisirt aus heisser verdünnter wässriger Lösung in perlgänzenden Blättern. Beim Umkrystallisiren aus Weingeist erhält man es in feinen Nadeln. Seine Lösung wird durch überschüssiges Alkali sowie durch Kochsalz gefällt. Von viel Wasser wird es ein wenig zersetzt. — Kupfersalz, amorphe, schön blaugüne Flocken. — Silbersalz $C_{20}H_{29}O_2Ag$, anfänglich voluminöse amorphe Fällung, die sich in ein schweres, von kleinen Prismen gebildetes Krystallmehl umsetzt.

Der Aethylester $C_{20}H_{29}O_2.C_2H_5$ wird durch Einwirkung des Silbersalzes auf Jodäthyl erhalten. Krystallisirt aus Alkohol in sehr langen, schräg abgeschnittenen platten Prismen, die bei 52° schmelzen, und leicht in Alkohol, Aether, Benzol und Ligroin löslich sind. Wird durch alkoholisches Ammoniak nicht verändert.

Methylester $C_{20}H_{29}O_2.CH_3$ schmilzt bei 69° , ist leicht löslich in Alkohol und Aether.

Das Chlorid $C_{20}H_{29}OCl$ entsteht bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf die Lösung der Säure in Schwefelkohlenstoff. Aus kleinen Prismen bestehende Krystallmasse. Schmelzpunkt 64° bis 66° . Leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol, Schwefelkohlenstoff, etc. Zersetzt sich allmählig unter Abgabe von Chlorwasserstoff. Verdünnte Mineralsäuren wirken nicht merklich auf Dextropimarsäure ein. Wird dagegen eine ätherische Lösung der freien Säure mit Chlorwasserstoff gesättigt und die freiwillige Erwärmung nicht verhindert, so geht sie in eine zwischen 135° und 150° schmelzende Säure über, die ein amorphes Natriumsalz giebt und vielleicht aus Sylvinsäure besteht. Beim Behandeln mit Natriumamalgam wird Dextropimarsäure nicht reducirt. Beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und amorphem Phosphor bildet sich zähflüssiges, bei 320° bis 330° siedendes Colophendihydrür $C_{20}H_{34}$.

Lävopimarsäure, β -Pimarsäure $C_{20}H_{30}O_2$ findet sich in den Mutterlaugen bei der Darstellung der Dextropimarsäure, und ist nur schwierig rein daraus abzuscheiden. Sie krystallisirt in centimeterlangen, gut ausgebildeten Prismen, welche nach Brögger dem rhombischen System angehören, sphenoidisch-hemidrisch. Axenverhältniss: $a : b : c = 0,81042 : 1 : 0,61407$. Beobachtete Formen:

∞P , $\infty \bar{P}$, $\frac{P}{2}$, $2P\infty$, $0P$. Der Schmelzpunkt liegt nicht ganz scharf zwischen 140° und 150° . In Wasser unlöslich, leicht löslich in den anderen Lösungsmitteln. 1 Thl. Säure löst sich bei 15° in 10,8 Thln. Alkohol. Sie dreht die Polarisations-ebene nahezu viermal so stark nach links als die Dextropimarsäure nach rechts ($\alpha_D = -272$ für die alkoholische Lösung).

Die Salze der Lävopimarsäure scheinen auch leicht zu krystallisiren.

Das Ammoniumsalz erhält man durch Lösen in verdünntem Ammoniak, worin es leicht löslich ist, im Gegensatz zur Dextropimarsäure. — Das Bleisalz bildet kleine Nadeln, die in Alkohol und Aether unlöslich sind. — Das Natrium-salz gleicht an Aussehen und Löslichkeit dem Natriumdextropimar-salz, es scheint in Aether etwas löslicher zu sein. Die Pyromarsäure von Cailliot ist mit erheblicher Menge Dextropimarsäure verunreinigte Lävopimarsäure.

Die dritte krystallisirende Säure bildet ein leicht lösliches Natrium-salz, und ist daher in den Mutterlaugen der Krystallisation des Natrium-salzes der rohen Pimarsäure enthalten. Sie scheint nur amorphe Salze zu geben; mit Ammoniak bildet sie wie die Sylvinsäure eine Gallerte; aber auch das Bleisalz ist amorph, wodurch sie sich von der Sylvinsäure unterscheidet. Die Angaben von Haller beziehen sich wahrscheinlich auf diese in Alkohol und Natronlange leicht lösliche Säure.

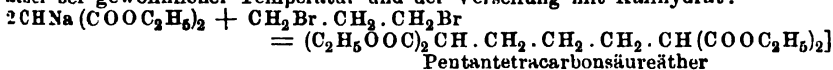
C. H.

Pimelinsäuren. Mit dem Namen Pimelinsäure (*acide pimelique*) bezeichnete zuerst Laurent¹⁾ eine unter den Oxydationsproducten der Oelsäure neben Korksäure, Azelainsäure und anderen Säuren aufgefundenen zweibasische Säure $C_7H_{12}O_4$,

Pimelinsäuren: 1) Laurent, Ann. Chem. 28, S. 261. — 2) Bromeis, Ebend. 35, S. 104. — 3) Marsh, Ebend. 104, S. 121. — 4) Wirtz, Ebend. 104, S. 272. —

welche dann später von Bromeis⁵⁾, Sacc⁵⁾, Marsh⁵⁾ u. A.⁴⁾ unter den Oxydationsproducten verschiedener Fette oder Fettsäuren aufgefunden worden sein will. Die Angaben über die Eigenschaften dieser Säuren gehen jedoch besonders in Bezug auf den Schmelzpunkt so weit auseinander, dass ein einheitliches Product nicht angenommen werden konnte, und später zeigte Arppe⁷⁾ 6), welcher anfänglich auch das Vorhandensein einer Pimelinsäure beobachtet zu haben glaubte, dass dieselbe aus einem Gemenge von Korksäure und Adipinsäure bestand. Erst in neuerer Zeit wurde wieder von Hell und Gantter⁹⁾ das Auftreten einer Pimelinsäure unter den Oxydationsproducten der Fette mit Salpetersäure beobachtet. Die Eigenschaften derselben weichen von denen Laurent's sehr bedeutend ab, nähern sich dagegen sehr den für die normale Pimelinsäure angegebenen. Die völlige Identität der beiden ist jedoch noch nicht mit Sicherheit festgestellt. Ausser diesen sind noch eine Reihe anderer Pimelinsäuren dargestellt worden, über deren Constitution in Folge ihrer Bildungsverhältnisse kein Zweifel obwaltet.

1) *Normale Pimelinsäure*, α -Pimelinsäure $\text{COOC} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$. Wurde zuerst von Schorlemmer und Dale¹⁰⁾ bei der Oxydation des Suberons mit Salpetersäure, später von Baeyer¹¹⁾ bei der Reduction der Furonsäure (s. Bd. III, S. 307) mit starker Jodwasserstoffsäure und Phosphor erhalten. Wahrscheinlich identisch damit ist auch die von Haitinger u. Lieben²²⁾ bei der Reduction der Hydrochelidonsäure und der Chelidonsäure mit Jodwasserstoff erhaltenen, sowie die von Perkin²³⁾ jun. durch Erhitzen von Pentantetracarbonsäure [dem Producte der Einwirkung von Trimethylenbromid auf Natriummalonsäureäther bei gewöhnlicher Temperatur und der Verseifung mit Kalihydrat:



entstehende Dicarbonsäure. Grosse rhombische Krystalle¹⁰⁾, monokline Tafeln $a : b : c$, welche, aus Benzol krystallisirt, bei $100^{\circ}10'$, $102,9^{\circ}$ bis $103,9^{\circ}$ schmelzen und unzersetzt sublimiren. Bei 20° löst sich 1 Thl. Säure in 24 Thln. Wasser¹¹⁾. Das Calciumpimelat $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_4 \cdot \text{Ca}$, lockere krystallinische Masse, löst sich in kaltem Wasser viel leichter als in heissem, wird anscheinend vom Wasser nicht benetzt¹⁰⁾.

Das Bariumsalz $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_4 \cdot \text{Ba} + \text{H}_2\text{O}$ krystallisirt in durchsichtigen rhombischen Tafeln, ist in Wasser leicht löslich¹⁰⁾. — Das Silbersalz $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_4 \cdot \text{Ag}_2$ ist ein krystallinischer, lichtbeständiger, in heissem Wasser ziemlich löslicher Niederschlag¹⁰⁾ 11). — Das Zinksalz scheidet sich in rosettenartig gruppirten Nadeln ab, in heissem Wasser weniger löslich als in kaltem¹¹⁾. — Das Kupfersalz bildet sich auf Zusatz von Kupferacetat als ein in kurzen Spiessen krystallisirendes Salz¹¹⁾.

2) *Oxydationspimelinsäure*, vielleicht identisch mit der Normalpimelinsäure, bildet sich bei der Oxydation der ölsäurehaltigen Fette, und wurde von Hell und Gantter⁹⁾ besonders bei der Oxydation des Ricinusöls und Erdnussöls nachgewiesen. Sie findet sich vornehmlich in den nicht mehr krystallisirenden syrupförmigen Mutterlaugen der Kork- und Azelainsäure und lässt sich daraus durch Ueberführen in das Kalksalz und häufig wiederholte, abwechselungsweise Behandlung der durch Salzsäure wieder frei gemachten Säure mit Aether und Wasser rein gewinnen. Von Interesse ist ihre Bildung bei der Oxydation der Oxyazelainsäure mit Chamäleonlösung²⁸⁾.

5) Sacc, Ebend. 51, S. 227. — 6) Bucton, J. pr. Chem. [1] 73, S. 36. — 7) Arppe, Ann. Chem. 124, S. 99. — 8) Arppe, Chem. Centr. 1865, S. 213; Zeitschr. Chem. 1865, S. 300. — 9) Hell u. Gantter, Ber. 17, S. 2212. — 10) Schorlemmer u. Dale, Ebend. 1874, S. 806; Ann. Chem. 199, S. 147. — 11) Baeyer, Ber. 1877, S. 1358. — 12) Hlasiwetz u. Grabowski, Ann. Chem. 145, S. 205. — 13) Kachler, Ebend. 169, S. 168. — 14) Mielk, Ebend. 180, S. 70. — 15) Waltz, Ebend. 214, S. 58. — 16) Roser, Ber. 15, S. 295; Ann. Chem. 220, S. 271. — 17) Bauer u. Schuler, Wien. Acad. Ber. (2. Abthl.) 76, S. 18; 77, S. 289; JB. 1877, S. 722; 1878, S. 733. — 18) Hell u. Schad, Inauguraldissertation, Bern 1886. — 19) Hell u. Lump, Ber. 17, S. 2217; Lump, Inauguraldissertation Bern 1885. — 20) Guthzeit, Ann. Chem. 209, S. 236. — 21) Conrad, Ebend. 204, S. 138. — 22) Haitinger u. Lieben, Monatsh. Chem. 5, S. 858. — 23) Perkin jun., Ber. 1885, S. 3249. — 24) Hjelt, Ebend. 1883, S. 2621. — 25) Arth, Ann. ch. phys. [6] 7, p. 455; Ber. 1886, Ref. S. 437. — 26) Komenos, Ann. Chem. 218, S. 167. — 27) Hell u. Glöckler, Inauguraldissertation Bern 1887. — 28) Hell u. Di Centa nach noch nicht veröffentlichten Beobachtungen.

Krystallisiert aus Wasser in grossen, flachen, büschelförmig vereinigten Tafeln, welche bei 106° schmelzen und in grossen strahligen Krystallblättern erstarren. Die geschmolzene und wieder erstarrte Masse befindet sich in einem solchen Spannungszustande, dass die leiseste Berührung schon das unbedeckte Stehen an der Luft eine plötzliche Zertrümmerung des Krystallkuchens in feine Partikelchen veranlasst. Sie lässt sich ohne Zersetzung und ohne Anhydridbildung destilliren. Die Säure löst sich leicht, besonders in heissem Wasser. Die Lösung zeigt ähnliche Uebersättigungserscheinungen, wie die der Bernsteinsäure. Bei der Oxydation mit Chamäleonlösung bildet sich keine Essigsäure.

Das Bariumsalz $C_7H_{10}O_4 \cdot Ba + H_2O$ bildet weisse, undeutliche, blätterige Krystalle. 100 Thle. Wasser lösen bei 16° 9,31 Thle., bei 100° 5,69 Thle. wasserfreies Salz.

Das Bleisalz $C_7H_{10}O_4 \cdot Pb$ ist ein weisser pulveriger Niederschlag. 100 Thle. Wasser lösen bei 23° 0,015 Thl., bei 100° 0,038 Thl. Salz.

Das Calciumsalz $C_7H_{10}O_4 \cdot Ca$ bildet eine weisse lockere Krystallmasse. 100 Thle. Wasser lösen bei 22° 1,70 Thle., bei 100° 1,22 Thle. Salz.

Das Kupfersalz $C_7H_{10}O_4 \cdot Cu$ wird als grüner wasserfreier Niederschlag erhalten, der auch beim Liegen unter Wasser kein Krystallwasser aufnimmt. 100 Thle. Wasser lösen bei 21° 0,018 Thl., bei 100° 0,022 Thl. Salz.

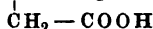
Das Nickelsalz $C_7H_{10}O_4 \cdot Ni + 4 H_2O$ bildet grüne prismatische Krystalle, welche beim Trocknen unter Verlust des Krystallwassers gelblichgrün werden. 100 Thle. Wasser lösen bei 20° 2,32 Thle., bei 100° 2,41 Thle. wasserfreies Salz.

Das Strontiumsalz $C_7H_{10}O_4 \cdot Sr + 1\frac{1}{2} H_2O$ ist in kaltem Wasser sehr leicht löslich, weniger in heissem. 100 Thle. Wasser von 100° lösen 22,4 Thle. wasserfreies Salz.

Das Silbersalz $C_7H_{10}O_4 \cdot Ag_2$ ist ein weisser, sehr feinpulveriger Niederschlag. 100 Thle. Wasser lösen bei 22° 0,07 Thl., bei 100° 0,19 Thl. Salz.

COOH

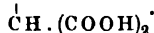
3) *Gewöhnliche Pimelinsäure*. Isopropylbernsteinsäure $(CH_3)_2CH \cdot CH \cdot CH_2 \cdot COOH$. Bildet sich beim Schmelzen von Camphersäure mit Kalihydrat^{12) 13)}, wahrscheinlich auch durch Erhitzen der Terebinsäure mit rauchender Jodwasserstoffsäure¹⁴⁾, sowie synthetisch aus Natriummalonsäureester, Monochloressigäther und Isopropyljodür und Erhitzen der nach dem Verseifen resultirenden Isopropyläthyltricarbonsäure (β -Carbonpimelinsäure)^{15) 24)} $(CH_3)_2 \cdot CH \cdot C(COOH)_2$ oder bei der



Einwirkung von Isopropyljodid auf Acetsuccinsäureester und Verseifen des erhaltenen Acetylisopropylbernsteinsäureesters $CH_3 \cdot CO \cdot C(C_3H_7) \cdot CH_2 \cdot COOH$, oder



besser durch Einwirkung von α -Bromisovaleriansäureester auf Natriummalonsäureester und Erhitzen der nach dem Verseifen entstehenden α -Carbonpimelinsäure¹⁶⁾ $(CH_3)_2CH \cdot CH \cdot COOH$



Glashele, harte, deutlich krystallisirte Krusten, nach Ditscheiner¹³⁾ triklin $a : b : c = 1 : 0,64591 : 0,61443$. α $73^{\circ} 22'$, β $82^{\circ} 46'$, γ $98^{\circ} 5'$. Beobachtete Flächen 001, 100, 010, 101, $\bar{1}01$, 011. Schmelzpunkt 114° , leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Bei der Destillation spaltet sie Wasser ab, und gegen 245° bis 250° destillirt das farblose ölige Anhydrid, das beim Behandeln mit Wasser wieder in das Hydrat sich zurückverwandelt. Phosphorpentachlorid verwandelt sie in das Chlorid. Brom liefert ein Substitutionsproduct in Form eines bernstein-gelben Syrups, der nicht krystallisiert¹³⁾.

Das Ammoniumsalz $C_7H_{10}O_4 \cdot (NH_4)_2$ krystallisiert aus concentrirter Lösung in Blättern, die leicht schmelzen und wawellitartig erstarren¹³⁾. — Das Bariumsalz $C_7H_{10}O_4 \cdot Ba$ scheidet sich beim Verdunsten der Lösung in weichen Lamellen aus, und trocknet schliesslich zu einer schaumig-voluminösen Masse ein. Ist in Wasser leicht löslich¹³⁾. — Bleisalz, schwerer weisser Niederschlag. — Calciumsalz $C_7H_{10}O_4 \cdot Ca$. Sandig krystallinisches Pulver, beim Reiben elektrisch werdend; in heissem Wasser weniger löslich als in kaltem^{13) 16) 24)}. 100 Thle. Wasser von 13° lösen 0,299 wasserfreies Salz. — Kaliumsalz, sehr lösliche, hygroskopische Salzmasse¹³⁾. — Kupfersalz, getrocknet $C_7H_{10}O_4 \cdot Cu$, grüner Niederschlag¹³⁾. — Magnesiumsalz, getrocknet $C_7H_{10}O_4 \cdot Mg$, dicker Syrup, undeutlich krystallinische Rinden ansetzend, löslich in Alkohol¹³⁾. — Natriumsalz $C_7H_{10}O_4 \cdot Na_2$, getrocknet. Leicht lösliche hygroskopische Salzmasse¹³⁾.

Äthylester $C_7H_{10}O_4 \cdot (C_2H_5)_2$. Schweres, obstartig riechendes Oel. Siedepunkt 236° bis 240° ¹³⁾.

Das Chlorid $C_7H_{10}O_2Cl_2$ destillirt unter theilweiser Zersetzung gegen $210^{(13)}$.

Das Imid, Isopropylsuccinimid $C_7H_{10}O_2NH$ erhält man durch Destillation der Ammonsalze im Ammoniakstrome als krystallinisch erstarrendes Oel, leicht löslich in Alkohol und Aether, unlöslich in Petroläther. Krystallisirt aus einem Gemisch der letzteren in klaren Nadeln, aus Wasser, worin es wenig löslich ist, beim Verdunsten in grossen hellen Tafeln vom Schmelzpunkt $60^{(16)}$.



4) *Normalpropylbernsteinsäure* $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot \overset{\overset{COOH}{|}}{C} \cdot CH_2 \cdot COOH$ wurde von Waltz¹⁶⁾ aus dem durch Einwirkung von Chloressigäther auf Malonsäureester entstehenden Aethenyltricarbonsäureester mittelst Natriumäthylat und Jodpropyl dargestellt. Der zuerst sich bildende Propyläthenyltricarbonsäureester, ein farbloses, gegen 280^0 theilweise unter Zersetzung siedendes Oel vom spec. Gew. 1,052 bei 13^0 , giebt beim Verseifen mit alkoholischem Kali die Propyläthenyltricarbonsäure $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(COOH)_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$, eine in feinen glänzenden Nadeln, in Wasser, Weingeist und Aether leicht löslichen Nadeln vom Schmelzpunkt 148^0 krystallisirende Verbindung, welche mit Silber, Blei- und Bariumsalzen schon in der Kälte, mit Chlorcalcium und Zinkacetat erst in der Wärme weisse krystallinische Niederschläge erzeugt, und bei ihrer Schmelztemperatur, rascher bei 170^0 bis 180^0 in Kohlensäure und Propylbernsteinsäure zerfällt.

Die Propylbernsteinsäure bildet warzenförmige Aggregate, schmilzt bei 91^0 . — Das Blei- und Silbersalz sind weisse krystallinische Niederschläge — das Kupfersalz eine blaugrüne Fällung. — Die Alkali- und Erdalkalisalze sind löslich¹⁶⁾.



5) *Trimethylbernsteinsäure*. Isopimelinsäure $(CH_3)_2 \overset{\overset{COOH}{|}}{C} \cdot CH(CH_3) \cdot COOH$. Wurde von Bauer und Schuler¹⁷⁾ mittelst Amylenbromid und Cyankalium und Verseifen des Nitrils mit alkoholischem Kali dargestellt und von Heil u. Schad¹⁸⁾ näher untersucht.

Die Einwirkung des Cyankaliums auf das Amylenbromid verläuft äusserst langsam, und der Hauptsache nach in dem Sinne, dass Monobromamylum entsteht. Die beste Ausbeute an dem Nitril erzielt man durch möglichst langsames Kochen einer alkoholischen Lösung von Amylenbromid mit Cyankalium. Das entstandene Nitril kann durch Kochen mit alkoholischem Kali oder noch besser durch Erhitzen mit concentrirter Salzsäure in die Säure übergeführt werden.

Helle, glänzende, prismatische Krystalle, welche nach Ditscheiner u. Kloos dem rhombischen System angehören: $a : b = 0,5384$; 1. Beobachtete Flächen ∞P_{∞} , OP , ∞P . Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether, weniger leicht in hochsiedendem Petroleumäther, aus welchem sie in zu Büscheln vereinigten Nadeln krystallisirt. Sie schmilzt bei 104^0 und erstarrt wieder zu einer strahlig krystallinischen Masse. Schon bei 135^0 beginnt die Wasserabspaltung, und bei 170^0 ist sie vollständig in das Anhydrid verwandelt. Erhitzt man die Säure im offenen Gefässe, so findet starke Verflüchtigung statt. Bei der Oxydation mit Chamaeleonlösung bildet sich neben etwas Aldehyd eine reichliche Menge von Essigsäure.

Die Salze der Trimethylbernsteinsäure sind meistens krystallinisch und enthalten häufig Krystallwasser¹⁸⁾.

Ammoniumsalz. Das saure Salz $C_7H_{11}O_4 \cdot NH_4$ bildet sich beim Eindampfen der mit Ammoniak übersättigten Pimelinsäurelösung in zu Krusten vereinigten Krystallnadelchen.

Bariumsalz $C_7H_{10}O_4 \cdot Ba + \frac{1}{2} H_2O$. Compacte glänzende Krystallmasse. 100 Thle. Wasser von 22^0 lösen 12,07 Thle., 100 Thle. Wasser von 100^0 nur 4,28 Thle. Salz.

Bleisalz $C_7H_{10}O_4 \cdot Pb$. Weisser feinpulveriger Niederschlag. 100 Thle. Wasser von 16^0 lösen 0,006 Thl., von 100^0 0,010 Thl. Salz.

Calciumsalz $C_7H_{10}O_4 \cdot Ca + 2 H_2O$. Weisses feinkörniges Krystallpulver oder lockere leichte Krystallmasse. 100 Thle. Wasser von 22^0 lösen 0,191 Thl., von 100^0 0,135 Thl. Salz.

Cadmiumsalz $C_7H_{10}O_4 \cdot Cd + 2 H_2O$. Weisses grobkörniger Niederschlag, aus kugelförmigen Aggregaten feiner Nadelchen bestehend. 100 Thle. Wasser von 15^0 lösen 0,118 Thl., von 100^0 0,129 Thl. Salz.

Kupfersalz $C_7H_{10}O_4 \cdot Cu + H_2O$. Blaugrüne glänzende Blättchen, die beim Trocknen unter Verlust des Krystallwassers hellgrün werden. Das getrocknete Salz nimmt an der Luft wieder Wasser auf, wodurch es sich wieder blaugrün färbt. 100 Thle. Wasser von 16^0 lösen 0,04 Thl., von 100^0 0,07 Thl. Salz.

Magnesiumsalz, gummiartige Masse, welche bei langem Stehen über Schwefelsäure krystallinisch erstarrt.

Mangansalz $C_7H_{10}O_4 \cdot Mn + 2H_2O$. Schwach röthlicher, krystallinischer, sandiger Niederschlag. 100 Thle. Wasser von 20° lösen 10,25 Thle. Salz.

Nickelsalz $C_7H_{10}O_4 \cdot Ni + H_2O$ (über Schwefelsäure getrocknet). Grün-gelbes Pulver, in siedendem Wasser schwerer löslich als in kaltem. Bei 130° getrocknet verliert es sein Krystallwasser und wird gelb. Das getrocknete Salz nimmt beim Stehen über Wasser $2\frac{1}{2}$ Mol. Krystallwasser auf, und färbt sich wieder gelbgrün. 100 Thle. Wasser von 20° lösen 0,211 Thl., von 100° 0,180 Thl. Salz.

Silbersalz $C_7H_{10}O_4 \cdot Ag_2$. Weisser, feinpulveriger Niederschlag. 100 Thle. Wasser von 22° lösen 0,073 Thl., von 100° 0,172 Thl. Salz.

Strontiumsalz $C_7H_{10}O_4 \cdot Sr + 4H_2O$. Kugelige Aggregate feiner Nadeln. 100 Thle. Wasser von 24° lösen 2,676 Thle., von 100° 1,73 Thle. Salz.

Zinksalz $C_7H_{10}O_4 \cdot Zn$. Allmählig entstehender weisser krystallinischer Niederschlag. 100 Thle. Wasser von 16° lösen 0,66 Thl., von 100° 0,242 Thl. Salz.

Das Anhydrid $C_7H_{10}O_3$ bildet sich beim Erhitzen des Hydrats auf 135° bis 170° . Dünnflüssiges, gelbgefärbtes, öliges Liquidum, an der Luft flüchtig, destillirt oberhalb 200° . Schwer löslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht in heissem unter Zurückbildung des Hydrats¹⁸⁾.

Ein Monobromsubstitutionsproduct $C_7H_{11}BrO_4$ bildet sich bei mehrtägigem Erhitzen der Säure mit Brom als zähe Masse, welche nach längerem Stehen über Kalk in feinen Nadeln zu krystallisiren beginnt, und durch Kochen mit Natron-lauge in eine Oxysäure, Trimethyläpfelsäure $C_7H_{11}(OH)O_4$, übergeht. Syrup, der nach längerem Stehen krystallisirt. Die Säure erstarrt nach dem Schmelzen zu einer wachsartigen Masse, in welcher sich wavelitartige Krystall-aggregate bilden. — Das Bariumsalz $C_7H_{10}O_4 \cdot Ba$ ist ein gelbliches, sich sandig anfühlendes Krystallpulver, in Wasser sehr leicht löslich — das Bleisalz $C_7H_{10}O_5Pb$ ein flockiger Niederschlag, in Wasser sehr schwer löslich.

COOH

6) *Butylmalonsäure* $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH \cdot COOH$. Wurde von Hell u. Lump¹⁹⁾ mittelst α -Bromcapronsäureäther und Cyankalium und Verseifen des entstandenen Nitrils mit Kali dargestellt. Man reinigt die durch schwarze Humus-substanzen verunreinigte Säure durch Ueberführen in das Calciumsalz und Umkrystallisiren der wieder abgeschiedenen Säure aus Wasser.

Dicke, durchsichtige und farblose, prismatische, häufig zu Zwillingen vereinigte Krystalle des triklinen Systems, welche bei $101,5^\circ$ schmelzen und bei 89° zu einer weissen, strahlig krystallinischen Masse erstarren. In Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich, 100 Thle. Wasser von 3° lösen 5,220 Thle., von 19° 58,703 Thle. Säure. In concentrirter Schwefelsäure löst sie sich mit schön rother oder violetter Farbe, wie dies beim Auflösen von Butyl- oder Amylverbindungen der Fall ist. Zwischen 140° bis 150° spaltet sie sich vollständig in Kohlensäure und Capronsäure. Brom wirkt schon im Wasserbade ein unter Bildung einer nicht krystallisirenden Monobrombutylmalonsäure.

Ammoniumsalze. Das neutrale Salz $C_7H_{10}O_4(NH_4)_2$ erhält man beim Verdunsten über Kalk in einer Ammoniakatmosphäre als dicken Syrup, der allmählig zu einer weissen krystallinischen Masse erstarrt. Geht beim Abdampfen seiner Lösung auf dem Wasserbade oder beim Stehen über Schwefelsäure in das saure Salz über. — Das saure Salz $C_7H_{11}O_4NH_4$ scheidet sich beim Abdampfen in weissen krystallinischen Warzen, aus verdünnter Lösung in durchsichtigen glänzenden Blättchen aus, sehr leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol.

Bariumsalz $C_6H_{10}O_4 \cdot Ba$. Weisse, sehr kleine Blättchen, zersetzt sich gegen 200° unter Kohlensäureabspaltung. 100 Thle. Wasser von 24° lösen 2,98 Thle., von 100° 1,33 Thle. Salz.

Bleisalz $C_7H_{10}O_4 \cdot Pb$. Weisses, aus glänzenden Blättchen bestehendes Krystallpulver, zersetzt sich gegen 200° . 100 Thle. Wasser von 20° lösen 0,0112 Thl. von 100° 0,0334 Thl. Salz.

Cadmiumsalz $C_7H_{10}O_4 \cdot Cd$. Weisser, krystallinisch blättriger Niederschlag. 100 Thle. Wasser von 20° lösen 0,0179 Thl., von 100° 0,0243 Thl. Salz.

Calciumsalz $C_7H_{10}O_4 \cdot Ca$. Körnig krystallinisches Pulver. 100 Thle. Wasser von 18° lösen 0,084 Thl., von 100° 0,046 Thl. Salz.

Kaliumsalz. Zäher Syrup, der sich beim Stehen über Schwefelsäure in eine weisse, undurchsichtige, zerfliessliche Masse verwandelt.

Kobaltoxydulsalz $C_7H_{10}O_4 \cdot Co + 2H_2O$. Rothes krystallinisches Pulver, das bei 110° unter Wasserabgabe sich dunkelviolett färbt und bei 200° unter Kohlensäureentwicklung sich zersetzt. Das in der Hitze ausgefällte oder über Schwefelsäure getrocknete Salz enthält nur 1 Mol. Krystallwasser. 100 Thle. Wasser von 19° lösen 1,712 Thle., von 100° 1,349 Thle. Salz.

Kupfersalz $C_7H_{10}O_4 \cdot Cu + H_2O$. Hellblauer, aus kleinen fettglänzenden Blättchen bestehender Niederschlag, der sich bei 195° zersetzt. Verliert beim Trocknen sein Krystallwasser und wird schön ultramarinblau. 100 Thle. Wasser von 22° lösen 0,0866 Thl., von 100° 0,210 Thl. Salz.

Magnesiumsalz $C_7H_{10}O_4 \cdot Mg + 2H_2O$. Syrup, der zu einer undeutlichen Krystallmasse erstarrt. Sehr leicht löslich in Wasser. Zersetzt sich schon gegen 115° unter Kohlensäureabgabe.

Natriumsalz gleicht dem Kaliumsalz, ist nur weniger leicht zerfließlich.

Nickelsalz $C_7H_{10}O_4 \cdot Ni + H_2O$. Grasgrünes krystallinisches Pulver. Nimmt bei längerer Berührung mit Wasser noch ein weiteres Molekül Wasser auf, das es aber über Schwefelsäure wieder verliert. Bei 110° wird es wasserfrei und gelbgrün, gegen 150° wird es schon zersetzt. 100 Thle. Wasser von 19° lösen 9,82 Thle., von 100° 5,178 Thle. wasserfreies Salz.

Silbersalz $C_7H_{10}O_4 \cdot Ag_2$. Weisses feinpulveriger Niederschlag. 100 Thle. Wasser von 23° lösen 0,119 Thl. Salz. In heissem Wasser ist es leichter löslich und scheidet sich beim Erkalten wieder flockig aus.

Strontiumsalz $C_7H_{10}O_4 \cdot Sr + 2\frac{1}{2}H_2O$. Weisses, körnig krystallinisches Pulver. 100 Thle. Wasser von 20° lösen 2,52 Thle., von 100° nur 0,81 Thl. wasserfreies Salz.

Zinksalz $C_7H_{10}O_4 \cdot Zn$. Weisses, schön glänzende Blättchen. 100 Thle. Wasser von 16° lösen 0,084 Thl., von 100° 0,089 Thl. Salz.

COOH

Butyloxymalonsäure, Butyltartronsäure $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot \overset{\text{COOH}}{\underset{|}{C}}(OH)$. Bildet sich bei längerem Kochen des Bromsubstitutionsproductes der Butylmalonsäure mit verdünnter Natronlauge. Gelb gefärbter, sehr leicht löslicher Syrup, der über Schwefelsäure in warzigen Krystallen erstarrt. — Das Bariumsalz $C_7H_{10}O_6 \cdot Ba$ zeigt körnige Beschaffenheit — das Bleisalz $C_7H_{10}O_6 \cdot Pb$ ist ein weisses feinpulveriges Salz¹⁹).

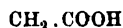
COOH

7) *Isobutylmalonsäure* $(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot \overset{\text{COOH}}{\underset{|}{C}}(OH)$. Wurde von Guthzeit²⁰) aus Natriummalonsäureester und Isobutyljodid und Verseifen des zunächst gebildeten Esters dargestellt. In Wasser, Alkohol und Aether leicht lösliche Substanz, welche bei 107° schmilzt und sich bei höherer Temperatur unter Kohlensäureentwicklung zersetzt. Die Ammonsalzlösung giebt mit Chlorcalcium, Bleiacetat, Quecksilberchlorid und Mercuronitrat weisse krystallinische Niederschläge, mit Kupfersulfat eine blaugrüne Fällung.

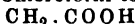
Der Aethylester $C_7H_{10}O_4 \cdot C_2H_5$ ist eine bei 225° siedende, in Wasser nicht, in Alkohol und Aether leicht lösliche Flüssigkeit vom spec. Gew. 0,983 bei 17° . Durch Chlor wird er in Isobutylchlorimalonsäureäther $C_7H_{10}ClO_4 \cdot C_2H_5$, eine bei 245° bis 247° siedende Flüssigkeit vom spec. Gew. 1,091 übergeführt. Durch Kochen mit wässriger Kalilauge wird er in Isobutyltartronsäure $C_4H_9C(OH)(COOH)_2$ verwandelt. Weisses zerfließliche Krystallwarzen, schmilzt bei 110° bis 114° , sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Das Bleisalz ist ein fein krystallinischer Niederschlag. — Das Kupfersalz bildet feine hellblaue Nadelchen. Beim Erhitzen verliert sie Kohlensäure und geht in Isobutyloxyessigsäure (s. Bd. IV, S. 1018) über. Dieselbe Zersetzung erleidet auch langsam der Isobutylchlorimalonsäureester beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure²⁰).

COOH

8) *Diäthylmalonsäure* $\overset{\text{COOH}}{\underset{|}{C}}(C_2H_5)_2 \cdot COOH$. Entsteht bei der Einwirkung von überschüssigem Jodäthyl und Natriumäthylat auf Malonsäureester, bzw. auf den zunächst gebildeten Aethylmalonsäureester und Verseifen des Aethylesters mit alkoholischem Kali (Conrad²¹). Prismatische Krystalle, die bei 121° schmelzen, leicht löslich in Wasser (100 Thle. Wasser lösen bei 16° ca. 65 Thle. Säure), Alkohol und Aether, zersetzt sich bei 170° in Kohlensäure und Diäthyllessigsäure. Die neutrale Lösung des Ammoniumsalzes giebt mit Chlorbarium und Chlorcalcium erst bei starker Concentration, besonders beim Erwärmen, weisse krystallinische Niederschläge. Zinksulfat giebt erst bei längerem Stehen, sogleich beim Erwärmen einen weissen krystallinischen Niederschlag. Quecksilberchlorid, Bleinitrat und Silbernitrat fällen weisse krystallinische. Magnesium-, Mangan-, Nickel- und Kobaltsulfat geben keine Niederschläge. — Das Calciumsalz $C_7H_{10}O_4 \cdot Ca$ ist ein schön krystallinisches Salz. — Das Silbersalz $C_7H_{10}O_4 \cdot Ag_2$ ist ein weisses pulveriger Niederschlag. — Der Aethylester $C_7H_{10}O_4 \cdot (C_2H_5)_2$ ist eine farblose ölige Flüssigkeit von schwachem, angenehmem, esterartigem Geruch, vom Siedepunkt 223° und dem spec. Gew. 0,990 bei 16° . Unlöslich in Wasser, mischt sich dagegen in allen Verhältnissen mit Alkohol und Aether²⁰).



9) β -Aethylglutarsäure, Propylidendiessigsäure $\text{CH}_3.\text{CH}_2.\text{CH}.\text{CH}_2.\text{COOH}$ erhielt Komnenos²⁶⁾ neben Propylidenessigsäure durch Erhitzen eines Gemisches gleicher Gewichtstheile Propylaldehyd, Malonsäure und Eisessig. Krystallisirt aus Chloroform in kleinen weissen Prismen, welche bei 66° bis 67° schmelzen und in Wasser, Alkohol, Aether und Chloroform leicht löslich sind.



10) α -Aethylglutarsäure $\text{CH}_2.\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5).\text{COOH}$. Entsteht aus dem Aethylacetessigesther und β -Jodpropionsäureester²⁷⁾. Man verseift den zunächst gebildeten Ester mit starker alkoholischer Kalilauge und reinigt die abgeschiedene und durch Ausschütteln mit Aether gewonnene Säure durch Ueberführung in das Calciumsalz.

Farblose, concentrisch strahlige Krystalle vom Schmelzpunkt 54°, leicht löslich in Wasser, Aether und Chloroform, schwer löslich in hochsiedendem Petroleumäther. Destillirt gegen 250° bis 260° ohne Anhydridbildung. Giebt mit Brom ein Monobromsubstitutionsproduct, das beim Abdampfen seiner Lösung auf dem Wasserbade Bromwasserstoff abspaltet und in eine Lactonsäure übergeht.

Ammoniumsalz. Nicht krystallisirbare zähflüssige Masse. — Bariumsalz $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_4.\text{Ba}$. Weisse glänzende Krystallblättchen. 100 Thle. Wasser von 18° lösen 37,54 Thle., von 100° 19,93 Thle. Salz. — Bleisalz $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_4.\text{Pb} + 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$. Schneeflockenartige, unter dem Mikroskop in Form sechseckiger Sterne erscheinende Krystallaggregate, welche schon bei 105° ihr Krystallwasser verlieren, und bei 130° zu einer glasartigen Masse schmelzen. 100 Thle. Wasser von 21° lösen 0,507 Thl., bei 100° 8,51 Thle. wasserfreies Salz. — Cadmiumsalz $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_4.\text{Cd} + \text{H}_2\text{O}$. Fällt aus der gesättigten wässerigen Lösung auf Zusatz von Alkohol in farblosen, zu Büscheln vereinigten Krystallnadeln aus. 100 Thle. Wasser lösen bei 19° 38,87 Thle., bei 100° 30,13 Thle. Salz. — Calciumsalz $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_4.\text{Ca}$. Weisses, grobkörniges Krystallpulver. 100 Thle. Wasser lösen bei 17° 5,445 Thle., bei 100° 2,57 Thle. Salz. — Kupfersalz $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_4.\text{Cu}$. Blaugrüner Niederschlag. 100 Thle. Wasser lösen bei 16° 0,12 Thl., bei 100° 0,04 Thl. Salz. — Kobaltsalz $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_4.\text{Co} + \text{H}_2\text{O}$. Violetrothes Pulver, das bei 130° unter Verlust des Krystallwassers blau wird. 100 Thle. Wasser lösen bei 18° 14,80 Thle., bei 100° 14,34 Thle. Salz. — Magnesiumsalz $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_4.\text{Mg} + \text{H}_2\text{O}$. Weisses, krystallinisches, leichtes Pulver, sehr leicht löslich in Wasser. — Nickelsalz $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_4.\text{Ni} + \text{H}_2\text{O}$. Hellgrünes krystallinisches Pulver. 100 Thle. Wasser lösen bei 16° 7,375 Thle., bei 100° 5,902 Thle. wasserfreies Salz. — Silbersalz $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_4.\text{Ag}_2$. Weisses voluminöser Niederschlag. 100 Thle. Wasser lösen bei 19° 0,231 Thl., bei 100° 0,15 Thl. Salz. — Strontiumsalz $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_4.\text{Sr}$. Weisses krystallinisches Pulver. 100 Thle. Wasser lösen bei 17° 35,36 Thle., bei 100° 16,26 Thle. Salz. — Zinksalz $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_4.\text{Zn} + \text{H}_2\text{O}$. Weisses Krystallwärrchen. 100 Thle. Wasser lösen bei 18° 4,365 Thle., bei 100° 2,28 Thle. Salz.

11) β -Pimelinsäure von noch unbekannter Constitution bildet sich nach Arth²⁸⁾ bei der Oxydation des Menthols neben Oxymenthylsäure und weitergehenden Zersetzungsproducten, wie Buttersäure, Propionsäure, Ameisensäure, Oxalsäure und Kohlensäure, und lässt sich mit Hilfe des leicht löslichen krystallisirten Ammoniumsalzes isoliren. Feine Nadeln vom Schmelzpunkt 86° bis 87,5°; äusserst leicht löslich in Wasser; auch Aether und Alkohol lösen sie leicht. — Das Silbersalz $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_4.\text{Ag}_2$ ist ein weisses unlösliches Pulver. — Das Ammoniumsalz krystallisirt in harten, in Wasser leicht löslichen Krusten, welche unter dem Exsiccator Ammoniak verlieren.

C. H.

Pimelit, dicht und derb, Trümer und Ueberzüge bildend, von Kosemitz u. a. O. bei Frankenstein in Schlesien; wachsglänzend bis schimmernd, mehr oder weniger durchscheinend, mit $\text{H} = 2,5$ und spec. Gew. = 2,23 bis 2,28, etwas seifig anzufühlen im Gegensatz zu dem Alipit, nicht an der Zunge hängend und vor dem Lüthrohre unschmelzbar. Von diesem echten, analytisch nicht bestimmten Pimelit ist der ähnlich aussehende Alipit (s. Bd. I, S. 234) und der sogenannte zerreibliche Pimelit, die Chrysopraserde, welche Klaproth¹⁾ analysirte, verschieden. Ein von W. Bär²⁾ als Pimelit aufgefasstes Vorkommen enthält 35,80 Kieselsäure, 23,04 Thonerde, 2,69 Eisenoxyd, 2,78 Nickeloxydul, 14,66 Magnesia und 21,03 Wasser, hat jedoch das spec. Gew. = 2,71 bis 2,76.

Kt.

Pimentol s. unter Nelkenpfeffer (Bd. IV. S. 717).

Pimpinellwurzel, von den Umbelliferen *Pimpinella Saxifraga* und *P. magna*,

Pimelit: 1) Dessen Beitr. 2, S. 134. — 2) J. pr. Chem. 55, S. 49.

mit Einschluss der nur wenig verbreiteten ¹⁾ *P. nigra* Willdenow, einer Form der erst genannten Art.

Bley ²⁾ erhielt bei der Destillation der Wurzel ausser $\frac{1}{3}$ Proc. ätherischen Oeles auch Essigsäure und Benzoësäure; das bei höherer Temperatur übergehende Oel der Wurzel von *Pimpinella nigra* fand derselbe schön blau ³⁾. Diese Farbe zeigt schon der Balsam, welcher beim Ausschneiden der frischen Wurzel aus ihren Balsambehältern ⁴⁾ austritt, aber die blaue Farbe sowohl des Balsams als auch des Oeles geht bald in braun über.

Wenn man ein weingeistiges Extract der Pimpinellwurzel mit Wasser verdünnt und die saure Reaction abstumpft, so bleibt ein ungelöster Rückstand, welcher zum Theil von Alkohol aufgenommen wird. Dampf man diesen Auszug ab, zieht den Rückstand mit Aether aus, so geht Pimpinellin in diesen über, welches nach dem Verjagen des Aethers vermittelst leicht flüchtigen Paraffins („Petroleumäther“) von Fett zu befreien und aus heissem Weingeist umzukristallisiren ist. Das Pimpinellin schmilzt nach Buchheim ⁵⁾ bei 97° , ist in Wasser unlöslich und zeigt in alkoholischer Lösung den scharfen Geschmack der Pimpinellwurzel.

F. A. F.

Pinakolinalkohol $C_8H_{14}O = (CH_3)_3C \cdot CH(OH) \cdot CH_3$, ein secundärer Hexylalkohol (s. Bd. II, S. 404), bildet sich bei der Reduction des Pinakolins mit Natrium. Man bringt in ein Becherglas etwas Wasser, giesst eine 1 cm dicke Schicht Pinakolin darüber und trägt Natrium in kleinen Stückchen ein. Die Reaction ist beendet, wenn die Wasserstoffentwicklung lebhafter wird, was nach zwei bis drei Tagen der Fall ist.

Klare, stark campherartig riechende Flüssigkeit, welche bei niedriger Temperatur zu seidenglänzenden Nadeln erstarrt, schmilzt bei $+4^{\circ}$ und siedet gegen 126° bis 121° . Spec. Gew. 0,8437 bei 0° , 0,8122 bei 25° . Mit Jodphosphor entsteht Jodid; mit Salzsäure ein Chlorid; mit Brom ein Hexylenbromid. Chromsäure bildet wieder Pinakolin.

Methylpseudobutylcarbylchlorid, Pinakolychlorid $(CH_3)_3C \cdot CHCl \cdot CH_3$. Bildet sich bei der Einwirkung von Salzsäure auf den Pinakolinalkohol. Siedet bei $112,5^{\circ}$ bis $114,5^{\circ}$. Spec. Gew. 0,8991 bei 0° , 0,8749 bei 25° .

Methylpseudobutylcarbyljodid $(CH_3)_3C \cdot CHJ \cdot CH_3$, siedet bei 140° bis 144° unter geringer Zersetzung und bräunt sich beim Stehen. Spec. Gew. 1,4739 bei 0° , 1,4420 bei 25° . Beim Destilliren mit Wasser zersetzt es sich unter Bildung eines Hexylens (s. Bd. II, S. 408).



Pinakolin-Pinakon $C_{12}H_{26}O_2 (CH_3)_3C \cdot C(OH) \cdot C(OH) \cdot C(CH_3)_3$. Bleibt bei der Destillation des rohen Pinakolinalkohols zurück und lässt sich durch Umkristallisiren aus Alkohol reinigen. Es schmilzt bei 69° .

C. H.

Pinakoline s. unter Pinakone.

Pinakone nennt man die bei der Einwirkung von Natriumamalgam unter Condensation zweier Ketonmoleküle entstehenden ditertiären zweiwerthigen Alkohole $2 RCO \cdot R + H_2 = R_2C(OH) \cdot C(OH)R_2$. Dieselben erleiden beim Erwärmen mit verdünnten Säuren unter gleichzeitiger Wasserabspaltung eine molekulare Umlagerung und gehen in Ketone mit einem tertiären Alkoholradical über, welche Pinakoline genannt werden, und die sich auch durch Einwirkung von Zinkalkylen auf Säurechloride, welche ein tertiäres Alkyl mit der Carbonylgruppe verbunden enthalten, darstellen lassen. Bei den aromatischen Pinakonen findet noch eine andere Art der Wasserabspaltung statt, es bilden sich zwei isomere

α - und β -Pinakoline, von welchen das α -Pinakolin wahrscheinlich nach $(R)_2C \cdot C(R)_2$ zusammengesetzt ist, sich jedoch leicht in das β -Pinakolin $R_3C \cdot CO \cdot R$ verwandelt ¹²⁾ ¹³⁾. Von Pinakonen der Fettreihe kennt man bis jetzt die folgenden; die der aromatischen Reihe finden sich bei den Ketonen der entsprechenden Radikale beschrieben.

Pimpinellwurzel: ¹⁾ Flückiger, Pharmakognosie (1883) S. 426. — ²⁾ Archiv des Apothekervereins im nördlichen Deutschland. 22 (1827), S. 171. — ³⁾ Ebend. S. 176. — ⁴⁾ Flückiger, l. c. S. 427. — ⁵⁾ Arch. d. Heilkunde. 14 (1872), S. 37; im Auszuge JB. Pharm. 1873, S. 571.

⁶⁾ Friedel u. Silva, Compt. rend. 76, p. 226; JB. 1873, S. 339.

Pinakone: ¹⁾ Fittig, Ann. Chem. 110, S. 25. — ²⁾ Städeler, Ebend. 111, S. 277. — ³⁾ Friedel, Ebend. 124, S. 329. — ⁴⁾ Pawlow, Ebend. 196, S. 126. — ⁵⁾ Friedel u. Silva, Bull. soc. chim. [2] 19, p. 289; JB. 1873, S. 340. — ⁶⁾ Linnemann, Ann. Chem. Suppl. 3, S. 374. — ⁷⁾ Luginin, Ann. ch. phys. [5] 25, p. 143. — ⁸⁾ Fittig,

1) *Pinakon*, Tetramethyläthylenglycol $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH}) \cdot \text{C}(\text{OH})(\text{CH}_3)_2$. Wurde zuerst von Fittig¹⁾ und Städeler²⁾ bei der Einwirkung von Natrium auf Aceton beobachtet, und von Ersterem als Paraaceton, von Letzterem als Pinakon (von *πινας*, Tafel) bezeichnet, später von Friedel³⁾ auch durch Einwirkung von Natriumamalgam auf wässriges Aceton dargestellt. Interessant ist ferner seine Bildung aus Tetramethyläthylenbromid und Silberacetat, und Verseifen des entstandenen Pinakonacetats mit Baryt⁴⁾. Zur Darstellung vertheilt man eine wässrige Lösung von Kaliumcarbonat von solcher Stärke, dass sie Aceton nicht merklich löst, in mehrere⁵⁾ Kolben, und bringt dazu im Ganzen 600 bis 700 Thle. Aceton und 200 bis 250 Thle. Natrium in erbsengrossen Stücken. Dasselbe sinkt bis auf die wässrige Schicht, und der frei werdende Wasserstoff verwandelt das Aceton zum grössten Theil in Isopropylalkohol und zum kleineren Theil in Pinakon. Man fractionirt die obere Schicht und erhält gegen 60 bis 75 Thle. Pinakon⁶⁾. Lässt man Natrium auf wasserfreies Aceton einwirken, so erhält man als Nebenproducte noch Mesityloxyd und Phoron^{1) 2)}.

Das Pinakon wird bei der Destillation zuerst als farblose, geruchlose, syrupdicke Flüssigkeit erhalten, welche bei 0° noch nicht fest wird, bei 176° bis 177° unter 738 mm Bar. siedet und bei 15° ein spec. Gew. von 0,96 besitzt („flüssiges Pinakon“). Beim längeren Stehen verwandelt es sich in eine schneeweisse, fein krystallinische Masse, welche unter allmähigem Erweichen zwischen 35° und 38° schmilzt und bei 171° bis 172° unter 739 mm Bar. siedet („festes Pinakon“). Leicht löslich in Alkohol und Aether, wenig in Schwefelkohlenstoff. Krystallisirt aus letzterem in kleinen Nadeln. In kaltem Wasser ist es schwer löslich, in heissem leicht, und fällt beim Erkalten als Pinakonhydrat heraus⁶⁾. Seine Verbrennungswärme ist für 1 Mol. 897697 Cal. 7).

Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure zerfällt es in Wasser und Pinakolin⁸⁾, ebenso bei der Einwirkung von Chlor⁹⁾. Gasförmige Jodwasserstoffsäure erzeugt zunächst Pinakolin, und dieses wird dann weiter in Isopropyljodid und einen Kohlenwasserstoff (Hexan) übergeführt⁹⁾. Gesättigte Jodwasserstoffsäure, oder ein Gemenge von Jod, Phosphor und Wasser liefert bei 160° Pinakolin und ein Jodür $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{J}$, das beim Erhitzen mit Jodwasserstoff auf 270° in Hexan vom Siedepunkt 59° übergeht¹⁰⁾. Phosphoroxychlorid liefert krystallisirtes, bei 160° schmelzendes Tetramethyläthylenchlorid $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{Cl}_2$, während Phosphorpentachlorid die Chloride $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{Cl}$ und $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{Cl}_2$ erzeugt¹¹⁾.

Pinakonhydrat $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ bildet sich leicht bei der Vereinigung des Pinakons mit Wasser und wurde zuerst von Fittig¹⁾ bei der Darstellung des Pinakons beobachtet. Grosse, durchsichtige, vierseitige Tafeln vom Schmelzpunkt 46,5°⁸⁾, sublimirt im verschlossenen Gefässe schon bei gewöhnlicher Temperatur von einem Ort zum anderen. Löst sich wenig in kaltem Wasser, leicht in Alkohol und in heissem Wasser, und lässt sich daraus umkrystallisiren. Verflüchtigt sich unzersetzt mit Wasserdämpfen. Bei der Destillation für sich zerfällt es in Wasser und Pinakon. Ueber Schwefelsäure verliert es das Krystallwasser.

Pinakolin.

Methylpseudobutylketon $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O} = (\text{CH}_3)_3\text{C} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$. Bildet sich beim Destilliren von Pinakon mit verdünnter Schwefelsäure⁸⁾, und lässt sich auch aus dem Trimethylacetylchlorid und Zinkmethyl: $2(\text{CH}_3)_3\text{C} \cdot \text{COCl} + \text{Zn}(\text{CH}_3)_2 = 2(\text{CH}_3)_3\text{C} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3 + \text{ZnO}$ erhalten¹⁴⁾. Es wurde ferner bei der trocknen Destillation von Calciumisobutylat beobachtet¹⁵⁾.

Pfeffermünzartig riechende Flüssigkeit vom Siedepunkt 106° (Thermometer im Dampf), dem spec. Gew. 0,8265 bei 0°, 0,7999 bei 16°. Ist in Wasser fast unlöslich. Natriumamalgam reducirt es zu Methylpseudobutylcarbinol (Pinakolinalkohol) und dem Pinakon des Pinakolinalkohols $(\text{CH}_3)_3\text{C} \cdot \text{C}(\text{CH}_3)(\text{OH}) \cdot (\text{OH})(\text{CH}_3) \cdot \text{C} \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_3$ ¹⁶⁾.

Ann. Chem. 114, S. 54. — ⁹⁾ Linnemann, Wien. Acad. Ber. 2. Abthl. 63, S. 255; JB. 1871, S. 422. — ¹⁰⁾ Bouchardat, Zeitschr. Chem. 1871, S. 698. — ¹¹⁾ Friedel u. Silva, Ber. 1873, S. 35. — ¹²⁾ Thörner, Ebend. 9, S. 482, 1738. — ¹³⁾ Zincke u. Thörner, Ebend. 10, S. 1473; 11, S. 65, 1396, 1988; 13, S. 641. — ¹⁴⁾ Butlerow, Ann. Chem. 174, S. 125. — ¹⁵⁾ Barbaglia u. Gucci, Ber. 13, S. 1572. — ¹⁶⁾ Friedel u. Silva, Compt. rend. 76, p. 226; JB. 1873, S. 339. — ¹⁷⁾ Lawrinowitsch, Ann. Chem. 185, S. 123. — ¹⁸⁾ Schramm, Ber. 16, S. 1581. — ¹⁹⁾ Friedel, JB. 1869, S. 513. — ²⁰⁾ Schramm, Ber. 16, S. 1583. — ²¹⁾ Oechsner, Bull. soc. chim. 24, p. 99; 25, p. 7; Chem. Centr. 1875, S. 581; 1876, S. 100. — ²²⁾ Wislicenus, Ann. Chem. 219, S. 310. — ²³⁾ Rohn, Ebend. 190, S. 311. — ²⁴⁾ Purdie, Chem. Soc. J. 39, p. 468; JB. 1881, S. 351.

Chromsäure oxydirt es zu Trimethyllessigsäure¹⁴⁾ (Pivalinsäure s. unter Valeriansäuren). Salpetersäure giebt rothbraune ölige Nitroverbindungen⁸⁾. Saure schweflige-säure Alkalien verbinden sich nicht damit⁸⁾ 14).

Dichlorpinakolin $C_6H_{10}Cl_2O$ entsteht beim Einleiten von Chlor in gekühltes Pinakolin. Lange farblose Nadeln von heftigem, die Augen angreifendem Geruch. Schmelzpunkt 51° , Siedepunkt 178° . In kaltem Wasser fast unlöslich, leicht löslich in Alkohol und Aether. Concentrirte Kalilauge wirkt nicht zersetzend⁸⁾.

2) *Methyläthylpinakon* $C_8H_{18}O_2 = (CH_3)(C_2H_5)C(OH).C(OH)(C_2H_5)(CH_3)$ entsteht analog dem Pinakon aus dem Aethylmethylketon neben Methyläthylcarbinol^{17) 18)}. Weisse Krystallmasse von Camphergeruch, schmilzt gegen 28° bis 29° 18) und siedet bei 201° bis 203° 18), löst sich ziemlich leicht in Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure entsteht das

Pinakolin $C_8H_{16}O = (CH_3)_2(C_2H_5)C.CO.C_2H_5$ als stark campherartig riechende Flüssigkeit vom Siedep. 145° bis 150° . Bei der Oxydation mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure bilden sich Essigsäure und Aethyldimethyllessigsäure¹⁷⁾.

3) *Methylpropylpinakon* $C_{10}H_{22}O_2 = (CH_3)(C_3H_7)C(OH).C(OH)(C_3H_7)CH_3$ entsteht aus Normalpropylmethylketon, Natrium und Wasser als eine bei 220° bis 223° siedende Flüssigkeit, welche noch nicht rein erhalten wurde¹⁹⁾.

4) *Protopinakon* $C_{10}H_{22}O_2 = (C_2H_5)_2C(OH).C(OH)(C_2H_5)_2$ entsteht bei der Einwirkung von Natrium und Wasser auf Propion (Diäthylketon). Stäbchenartige, der Länge nach gefurchte Krystalle, welche bei 27° bis 28° schmelzen. Fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether²⁰⁾.

5) *Aethylpropylpinakon*²¹⁾ $C_{12}H_{26}O_2 = (C_3H_7)(C_2H_5)C(OH).C(OH)(C_2H_5)(C_3H_7)$, aus Normalpropyläthylketon, Natrium und Wasser. Oelige, schwach campherartig riechende Flüssigkeit vom Siedepunkt 252° bis 255° . Verdünnte Schwefelsäure giebt ein noch nicht rein dargestelltes Pinakolin vom Siedepunkt 215° bis 218° .

6) *Pinakon* des Pinakolinalkohols s. d. Art. (S. 605).

7) *Methyl-β-butylpinakon*²²⁾ $(CH_3)(C_2H_5)CHC(CH_3)(OH).C(OH)(CH_3)CH(C_2H_5)(CH_3)$, aus Methyl-β-butylketon, das in Aether gelöst ist, Wasser und Natrium. Farblose, höchst zähe, mit Wasser nicht mischbare, fast geruchlose Masse vom Siedepunkt 248° bis 250° . Mit verdünnter Schwefelsäure liefert es ein Pinakolin $C_{12}H_{24}O$, als dünnflüssiges, stark riechendes, bei 217° bis 223° siedendes Liquidum²²⁾.

8) *Butyronpinakon* $(C_3H_7)_2C(OH).C(OH)(C_3H_7)_2$ s. Bd. II, S. 316.

9) *Isoamylmethylpinakon* $C_{14}H_{30}O_2 = (C_5H_{11})(CH_3)C(OH).C(OH)(CH_3)(C_5H_{11})$, aus Methylisoamylketon, Natrium und Wasser. Nach Rohn²³⁾ zäher Syrup, nach Purdie bei 30° schmelzende Nadeln, Siedepunkt 268° , bleibt nach dem Schmelzen lange flüssig, ist unlöslich in Wasser. C. H.

Pinchbeck, Pinchbeak s. unter Kupferlegirungen (Bd. III, S. 1224).

Pinckneyin nennt Naudain*) ein Glykosid, das derselbe aus der Georgia-rinde, die von *Pinckneya pubens* (Michaux) stammt, durch Fällung der betreffenden wässerigen Abkochung mit Bleiessig, Beseitigung des überschüssigen Bleies durch Schwefelwasserstoff und Abdampfen der klar filtrirten Lösung in Krystallen erhielt. Dasselbe schmeckt bitter, lässt für sich die Fehling'sche Lösung unverändert, reducirt dieselbe aber, nachdem es mit verdünnter Schwefelsäure gekocht war. Weiteres über diese Substanz ist nicht bekannt worden. O. H.

Pinen. Als Pinengruppe bezeichnet Wallach eine Reihe von Terpenen, welche gegen 160° siedend, flüssige Bromadditionsproducte und bei 129° schmelzende Nitrosoderivate liefern, und sich mit 1 Mol. HCl zu gesättigten Verbindungen vereinigen. Durch Hitze oder durch den Einfluss von Säuren werden sie in Glieder anderer Gruppen verwandelt (s. unter Terpene). C. H.

Pineyharz. Durch Einschnitte in die Stämme der *Vateria malabarica* Blume, eines stattlichen, in Malabar und Canara auf der vorderindischen Halbinsel einheimischen Baumes¹⁾, werden erhebliche Mengen eines Harzes gewonnen, welches zu denselben Zwecken dient wie der Dammar, auch als „indischer Dammar“²⁾ bekannt, aber noch nicht untersucht ist. F. A. F.

*) Naudain, Am. J. Pharm. [4] 15, p. 162.

Pineyharz: 1) Drury, Useful Plants of India. London 1873, p. 439. Cooke, Report on the oil seeds and oils in the India Museum. London 1876, p. 14, wo auch fernere Literaturangaben. — 2) s. dieses Wörterb. Bd. II, S. 918.

Pineytag. Das Fett der Samen der *Vateria indica* L., eines auf Ceylon einheimischen Baumes aus der Familie der Dipterocarpaceae ¹⁾. Nach G. Dal Sie ²⁾ bildet dieser Tag eine gelbgrüne, bei 30° schmelzende Masse von Harzgeruch, welche fast ganz aus Oelsäure und Palmitinsäure in freiem Zustande besteht; die letztere beträgt dreimal mehr als die Oelsäure. Auch Höhnel und Wolfbacher scheinen Palmitinsäure aus dem Pineytag zu erhalten zu haben ³⁾.

Der oben genannte indische oder weisse Dammar soll auch von *Vateria indica* geliefert werden. Bisweilen scheint übrigens dieser Baum mit *Vateria malabarica* verwechselt zu werden ⁴⁾, wozu der Umstand beiträgt, dass letzterer von Roxburgh als *V. indica* bezeichnet worden ist, während dieser Name schon durch Linné der erstgenannten Art beigelegt worden war.

F. A. F.

Pinguit, dicht, derb und Trümer bildend, im Bruche flachmuschelartig bis uneben und splitterig, zeisig- bis dunkelölgrün, wachsartig schimmernd, kantendurchscheinend bis undurchsichtig, sehr milde und fast geschmeidig, lässt sich wie Seife schneiden und ist leicht zersprengbar, hat H. = 1 und spec. Gew. = 2,3 bis 2,35, ist stark seifig anzufühlen, nicht an der Zunge haftend und erweicht langsam im Wasser. Er ist vor dem Löthrohre an den Kanten schmelzbar, giebt mit Phosphorsalz Eisenreaction und Kiesel skelett und ist in Salzsäure zersetzbar, Kieselpulver abscheidend. Der von Wolkenstein in Sachsen enthält nach Kersten *) 36,9 Kieselsäure, 1,8 Thonerde, 29,5 Eisenoxyd, 6,1 Eisenoxydul, 0,148 Manganoxyd, 0,45 Magnesia und 25,1 Wasser.

Kl.

Pinicorretin $C_{24}H_{38}O_6$ und **Pinicortannsäure** $C_{82}H_{98}O_{23}$ finden sich neben Cortepinitannsäure in der Rinde der Kiefer. Das mit 40 grad. Weingeist bereitete Decoct der von der Borke befreiten zerschnittenen Rinde alter Stämme scheidet beim Abdestilliren des meisten Weingeistes Ceropinsäure ab; aus der abgegossenen mit Wasser versetzten Flüssigkeit fällt Bleizucker die Pinicortannsäure und Pinicorretin, und aus dem Filtrate von diesem Niederschlage Bleiessig die Cortepinitannsäure, durch Behandeln des Bleizuckerniederschlags mit verdünnter Essigsäure geht nur das Bleisalz der Pinicortannsäure in Lösung, die dann durch nochmaliges Ausfällen mit Bleiessig und Zersetzen des Niederschlags mit Schwefelwasserstoff und Verdunsten des Filtrates im Kohlensäurestrom rein (?) erhalten wird. Die Bleiverbindung des Pinicorretins wird von der Essigsäure nicht gelöst. Aus der Rinde jüngerer Bäume wird bei gleichem Verfahren an Stelle dieser beiden Säuren Tannecortepinsäure erhalten.

Das Pinicorretin ist eine klebrige, schwärzlich braune Masse, löslich in Ammoniak. Chlorbarium und Bleiacetat fällen es rothbraun.

Die Pinicortannsäure ist ein rothbraunes, nach dem Trocknen nur schwierig in Wasser lösliches Pulver. Die Lösung färbt sich mit Eisenchlorid grün. Verdünnte Mineralsäuren zersetzen sie unter Bildung einer rothen Substanz.

Die Tannecortepinsäure $C_{28}H_{26}O_{12}$ ist ein röthlichbraunes, bei 100° noch nicht klebendes, adstringirend schmeckendes Pulver, dessen wässrige Lösung durch Eisenchlorid erst dunkelgrün, dann rothbraun gefärbt, schliesslich schwarzgrün gefällt wird. Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure scheidet sich eine schöne rothe Substanz ab, während Zucker in Lösung bleibt.

C. H.

Pininsäure nannte Unverdorben ¹⁾ die in dem Fichtenharz neben der krystallisirten Sylvinsäure (Abietinsäure) vorkommende amorphe Harzsäure, welche auch durch längeres Schmelzen der Sylvinsäure entsteht und daher nach Maly als das amorphe, noch nicht rein isolirte Anhydrid der Sylvinsäure (Abietinsäure) betrachtet werden kann.

Um sie aus dem Colophonium auszuziehen, erschöpft man das letztere mit 72 proc. Alkohol, fällt mit alkoholischer Kupferacetatlösung und zersetzt das Kupfersalz durch eine stärkere Säure.

Die Pininsäure ist vollständig amorph und gleicht vollkommen dem Colophonium; unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Aether, ätherischen und fetten Oelen. Die Salze hat Unverdorben dargestellt, ohne jedoch die Zusammensetzung anzugeben. Die Alkalisalze sind harzige Massen, welche in reinem Wasser löslich sind, durch Salze aber ausgeschieden werden. Die Salze der Erden

Pineytag. ¹⁾ Abbildung: Hayne, Arzneigewächse. 11, Taf. 5. — ²⁾ Ber. 1877. S. 1381; 1878, S. 1249. — ³⁾ Chem. Centr. 1885, S. 762, aus Pharm. Centralh. 26, S. 357. — ⁴⁾ vgl. auch Pharmacopoeia of India. 1868, p. 33.

*) Schweigg. J. 66, S. 9. — **) Kawalier, Wien. Acad. Ber. 11, S. 344; 13, S. 515; 29, S. 19.

Pininsäure: ¹⁾ Unverdorben, Ann. Phys. [1] 11, S. 27. — ²⁾ Blanchet u. Sell,

und Schwermetalle sind unlösliche Niederschläge. Die Zusammensetzung der Pininsäure ist nach Blanchet u. Sell²⁾, Trommsdorff³⁾, Rose⁴⁾ die gleiche wie die der Sylvinsäure und Pimarsäure, nämlich $C_{20}H_{30}O_2$. C. H.

Pinipikrin $C_{22}H_{36}O_{11}$. Findet sich nach Kawalier*) in Nadeln, Rinde und Borke von *Pinus sylvestris* L. und in den grünen Theilen von *Thuja occidentalis* L. Man stellt es am besten aus Kiefernadeln dar, indem man das bei der Darstellung der darin vorkommenden Säuren erhaltene Filtrat vom Bleiniederschlag mit Schwefelwasserstoff entbleit, die filtrirte Flüssigkeit im Kohlensäurestrom zum Extract verdunstet, denselben mit Aether-Alkohol auszieht, aus der Lösung eine kleine Menge fremder Substanz durch wenig Bleiessig ausfällt, und den Verdunstungsrückstand der entbleiten Flüssigkeit wiederholt in Aether-Alkohol aufnimmt, und zur Entfernung von etwas anhängender Essigsäure das gewonnene Pinipikrin mit reinem Aether auswäscht. Hellgelbes amorphes Pulver, hygroskopisch, erweicht bei 55°, wird aber erst bei 100° völlig flüssig, und erstarrt wieder zu einer hellgelbbraunen spröden Masse von stark bitterem Geschmack. Löst sich in Wasser, Alkohol, Aetheralkohol, aber nicht in reinem Aether. Beim Kochen der wässrigen Lösung mit Salzsäure oder Schwefelsäure spaltet es sich in Zucker und flüchtiges öliges Ericinol $C_{22}H_{26}O_{11} + 2H_2O = 2C_6H_{12}O_6 + C_{10}H_{16}O$. C. H.

Pinit sind gewisse Pseudokrystalle nach Dichroit genannt worden, welche im Gegensatz zu anderen, anders benannten Pseudomorphosen nach dem Dichroit wesentlich auf einen Austausch von Kali gegen Magnesia unter Aufnahme von Wasser hinweisen, ohne eine bestimmte Zusammensetzung zu zeigen, wie die Analysen**) des vom Pini-Stollen bei Schneeberg in Sachsen und von anderen Fundorten ergaben. Kf.

Pinit $C_6H_{12}O_5$. Ein fünfatomiger Alkohol, isomer mit Quercit, Mannitan und Dulcitan, wurde 1855 von Berthelot in dem durch die Wirkung des Feuers ausgeflossenen, in Höhlungen am Fusse der Bäume sich angesammelten und wieder erhärteten Saft der californischen Kiefer (*Pinus lambertiana* Dougl.) aufgefunden, und wird durch Auflösen in Wasser, Behandeln mit Thierkohle und langames Verdunstlassen der Lösung gereinigt¹⁾. Rascher erzielt man die Reinigung, wenn man seine mittelst Thierkohle entfärbte alkoholische Lösung mit so viel Aether versetzt, dass Trübung eintritt, und die nach einigen Stunden ausscheidenden Krystalle noch einmal umkrystallisirt²⁾.

Farblose, harte, zwischen den Zähnen knirschende, krystallinische, halbkugelige Warzen von einem fast ebenso süßen Geschmack wie Rohrzucker. Spec. Gew. 1,52. Dreht die Polarisationsebene des Lichtes nach rechts $[\alpha]_D = 58,60$; schmilzt erst über 150° und wird bei stärkerem Erhitzen unter Caramelgeruch und Bildung theeriger Producte zersetzt. In Wasser löst er sich sehr leicht und unterscheidet sich dadurch vom Quercit; in gewöhnlichem Alkohol ist er schwer, in absolutem kaum, in Aether und Chloroform nicht löslich. Mit concentrirter Schwefelsäure scheint er eine Pinitischwefelsäure zu bilden. Verdünnte Schwefelsäure ist auch beim Kochen ohne Einwirkung. Salpetersäure erzeugt Nitroverbindungen und nur wenig Oxalsäure. Beim Erhitzen mit organischen Säuren entstehen ätherartige Verbindungen. Er kann nicht in Gährung versetzt werden und reducirt auch die alkalische Kupferlösung nicht, ammoniakalische Silberlösung wird dagegen reducirt. Ammoniakalische Bleiacetatlösung giebt einen weissen lockeren Niederschlag von $C_6H_{12}O_5 \cdot 2PbO$.

Dibenzoeat $C_{30}H_{20}O_7 = C_6H_{10}O_5(C_7H_5O)_2$ und Tetrabenzoeat $C_{34}H_{26}O_9 = C_6H_8O_5(C_7H_5O)_4$. Aus Benzoesäure und Pinit bei 200° bis 250°. Feste Masse, fast unlöslich in Wasser, löslich in Aether.

Distearat $C_{42}H_{30}O_7 = C_6H_{10}O_5(C_{18}H_{35}O)_2$. Feste Masse, entsteht beim Zusammenschmelzen von Pinit mit Stearinsäure bei 200° bis 250°. — Tetrastearat $C_{78}H_{178}O_9 = C_6H_8O_5(C_{18}H_{35}O)_4$. Feste wachsartige Masse, aus dem Distearat und Stearinsäure bei 220°.

Pinitweinsäure soll sich beim Erhitzen von Pinit mit Weinsäure bilden. C. H.

Ann. Chem. 6, S. 259. — ³⁾ Trommsdorff, Ebend. 13, S. 169. — ⁴⁾ H. Rose, Ebend. 13, S. 184; 40, S. 312.

*) Wien. Acad. Ber. 11, S. 344; 13, S. 515; 29, S. 19; JB. 1853, S. 752; 1854, S. 658.

**) Rammelsberg, Mineralch. 2, S. 658 u. Ergänzungsheft S. 185.

¹⁾ Berthelot, Ann. ch. phys. [3] 46, p. 78; JB. 1855, S. 675, 677. — ²⁾ Johnson, Sil. Am. J. [2] 22, p. 6; J. pr. Chem. [1] 70, S. 245; JB. 1856, S. 667.

Pinitanssäure $C_7H_8O_4$. Findet sich neben anderen Säuren in den Kiefernadeln und in den grünen Theilen von *Thuja occidentalis* L. Der wässrig weingeistige Auszug der Nadeln wird destillirt, und der Destillationsrückstand mit Wasser versetzt, wodurch sich eine grüne Harzmasse, chinovige Säure und Cerpinsäure enthaltend, abscheidet, während Pinipikrin, Pinitanssäure, Oxypinitansäure bezw. Tannopinsäure in der Flüssigkeit gelöst bleiben. Man versetzt die Lösung mit Bleizucker, filtrirt das Bleisalz der Oxypinitansäure und scheidet aus dem Filtrate durch Bleiessig in der Siedehitze die Pinitanssäure als Bleisalz aus, welches durch Schwefelwasserstoff zerlegt wird.

Bräunlichgelbes Pulver, welches bei 100^0 weich und klebrig wird und sich bei höherer Temperatur zersetzt. Löst sich leicht in Wasser, Weingeist und Aether. Ihre wässrige Lösung färbt sich mit Eisenchlorid dunkel braunroth; fällt Leimlösung nicht und scheidet beim Kochen mit verdünnten Säuren ein rothes Pulver $C_{21}H_{28}O_{10}$ ab. Mit Alaun oder Zinnsalz gebeizte Zeuge werden dauerhaft citronen- oder chromgelb gefärbt.

Oxypinitansäure $C_{14}H_{16}O_9$. Wird aus ihrem Bleisalz (s. oben) durch Schwefelwasserstoff in Freiheit gesetzt. Graues oder bräunliches, stark adstringirend schmeckendes Pulver, löst sich leicht in Wasser und Weingeist; die Lösung färbt sich mit Ammoniak oder Alkalien gelb, mit Eisenchlorid grün; fällt Leimlösung nicht und scheidet beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure eine rothe Substanz ab. C. H.

Pinitoid nannte A. Knop¹⁾ ein dem Pinit ähnliches Umwandlungsproduct von Feldspath (Orthoklas) im Felsittuff von Chemnitz in Sachsen, welches, wie seine Analyse und die von W. Eras²⁾ zeigen, ähnlich dem Pinit zusammengesetzt, aber kaum als Species aufzufassen ist. Auch Hilger³⁾ analysirte ein ähnliches Umwandlungsproduct des Oligoklas vom Gleichinger Fels im Fichtelgebirge, welches erheblich mehr Kali ergab, und Seidel⁴⁾ ein solches des Oligoklas vom Saabachwalden in Baden.

Pinnoit, gefunden in den höheren Schichten der Kainitregion des fiskalischen Schachtes zu Stassfurt und des anhaltischen Schachtes zu Leopoldshall, zum Theil mit weissem erdigen Boracit oder gemengt mit Kainit, körnige bis faserige Knollen, dicht und kleine quadratische Krystalle¹⁾ $\infty P\infty$. P bildend, wozu noch andere Gestalten untergeordnet kommen, pyramidal-hemiedrisch, schwefel- bis strohgelb, pistaziengrün, röthlichweiss, grau, schimmernd, mit $H = 3$ bis 4 und spec. Gew. = 2,27 bis 2,73. Endkantenwinkel von $P = 117^0 36,4'$.

Nach den Analysen von Staute und A. Stromeyer²⁾ und O. Lüdecke³⁾ wesentlich $1 MgO$, $1 B_2O_3$ und $3 H_2O$ enthaltend. Vor dem Löthrohre zerknisternd, weiss werdend und zu dichter weisser Masse schmelzbar, die Flamme grün färbend. In erwärmten Säuren leicht löslich. Beim Kochen in Wasser erhält man ein alkalisch reagirendes Filtrat, worin sich ein flockiger Niederschlag abscheidet, der sich beim Erkalten wieder löst. Beim Eindampfen hinterlässt das Filtrat eine breiartige Masse, vermuthlich Magnesiahydrat, und an den Wänden des Gefässes setzen sich deutliche Kryställchen von Borsäure ab. Kt.

Pinolin, ein durch Destillation von amerikanischem Fichtenharz gewonnener Beleuchtungsstoff.

Pinus. Die aus ungefähr 112 Arten bestehende Gruppe der tannenartigen Bäume, *Abietineae*, wird entweder in die Gattungen *Pinus* (im engeren Sinne), *Picea*, *Tsuga*, *Abies*, *Larix*, *Cedrus* getheilt oder unter dem Namen *Pinus* (im weiteren Sinne) zusammengefasst. In den Geweben der gedachten Bäume, sowohl in der Rinde, als auch im Holze, bei manchen auch in den Blättern, sind einzelne Zellen oder auch ganze Reihen von Zellen mit einer Auflösung von Harz in ätherischen Oelen gefüllt. Solche Harzsäfte nennt man Terpenthine, wenn sie in grösserer Menge gewonnen werden, auch wohl Balsame¹⁾, sofern sie medicinischen Zwecken dienen, und das daraus abdestillirte Oel heisst Terpenthinöl. Die in grossartigem Maassstabe dargestellten und ziemlich vollständig von dem Oele befreiten Harze sind als Colophonium²⁾, engl. *Rosin*, bekannt. Ganz besonders Nord-Carolina liefert ungeheure Mengen desselben, wie auch Terpen-

Pinitoid: ¹⁾ N. J. f. Min. 1859, S. 558. — ²⁾ Ebend. 1864, S. 683. — ³⁾ Ebend. 1879, S. 179. — ⁴⁾ F. Sandberger, Beschreib. d. Gegend v. Baden. Karlsruhe 1861, S. 55.

Pinnoit: ¹⁾ O. Lüdecke, Zeitschr. f. ges. Naturw. 58, S. 645. — ²⁾ Ber. 17, S. 1584. — ³⁾ A. a. O.

⁴⁾ JB. 1858, S. 664.

Pinus: ¹⁾ Flückiger, Pharmakognosie 1883, S. 69. — ²⁾ Ebend. S. 91; auch dieses Wörterbuch 2, S. 774. — ³⁾ Flückiger a. a. O. S. 71; dieses Wörterb. 3, S. 314. —

thinöl; in Europa kommen diese Harzproducte hauptsächlich aus dem westfranzösischen Département des Landes. Rohe Pinusharze, welche noch erhebliche Mengen von ätherischem Oel enthalten, unterscheidet man als Fichtenharz, Burgenderpech, Galipot, Brai sec⁵⁾ u. s. w.

In einzelnen Pinusarten sind auch zuckerartige Stoffe, allerdings in kleiner Menge aufgefunden worden, wie z. B. Abietit, Melzitose, Pinit (vergl. d. Artikel).

Die Terpenthinöle sind nach der Formel $C_{10}H_{16}$ zusammengesetzt, gehen jedoch in Betreff ihrer physikalischen Eigenschaften weit auseinander, weniger in chemischer Hinsicht⁴⁾. Eine merkwürdige Ausnahme bildet das Abietin, ein Bestandtheil des Terpenthins der californischen *Pinus Sabinitana* Douglas, indem sich dieses Oel als ein rechtsdrehendes Heptan C_7H_{16} herausgestellt hat⁵⁾.

Die Harze der Pinusarten sind von saurer Natur, zum Theil amorph („Pininsäure“), zum Theil krystallisirbar, wie die Abietsäure, Pimarsäure, Silbinsäure (vergl. diese Artikel). Ausser diesen in Wasser unlöslichen Säuren kommen auch Ameisensäure und Bernsteinsäure in geringen Mengen in den Terpenthinen vor⁶⁾; eine eigenartige Säure scheint wohl eine 1842 von N. J. Berlin in dem nord-schwedischen Kauharze⁷⁾ aufgefundene, nicht näher untersuchte Verbindung zu sein, welche von heissem Wasser aufgelöst wird.

Auch in früheren geologischen Zeiträumen waren die Harze der verschiedenen Pinusarten keineswegs gleichartig, denn der Bernstein (s. Bd. II, S. 8) zeigt in seiner Zusammensetzung beträchtliche Abwechselung⁸⁾. F. A. F.

Piotin von Svärdsjö in Dalarne in Schweden, dicht, Nester und Trümer bildend, weiss-gelblich und röthlichweiss, im Striche glänzend, milde und sehr weich, seifenartig anzufühlen, an der Zunge haftend, im Kolben sich schwärzend. Enthält nach Svanberg⁹⁾ 50,89 Kieselsäure, 26,52 Magnesia, 9,4 Thonerde, 0,78 Kalkerde, 2,06 Eisenoxyd und 10,50 Wasser. Kl.

Piotinsäure und Piotinige Säure nannte Berzelius die von Fremy durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Olivenöl erhaltenen sogenannten Metamargarinsäure und Hydromargaritinsäure, deren Existenz bekanntlich sehr fraglich ist.

Pipecolein s. unter Piperideinbasen.

Pipecolin, α - und β -, s. d. Art. Piperidinbasen (S. 625).

Piperalkine nennt Ladenburg die durch Einwirkung von Chlorhydrinen auf Piperidin entstehenden Basen, z. B. Piperäthylalkin $C_6H_{10}N.C_2H_4.OH$ etc. (s. u. Piperidin S. 623).

Piperazin nennt Mason^{**)} das Diäthylendiamin, mit welchem Namen angedeutet werden soll, dass sich diese Base in derselben Weise zu Pyrazin verhalte wie Piperidin zu Pyridin. O. H.

Piperhydrolaeton s. unter Piperinsäure (S. 633).

Piperhydronsäure s. unter Piperinsäure (S. 632).

Piperideinbasen nennt Ladenburg¹⁾ Körper, welche 2 At. Wasserstoff weniger enthalten als die entsprechenden Piperidinbasen; sie können als Tetrahydro-pyridine angesehen werden.

1) α -Methylpiperidein oder α -Pipecolein $C_6H_{11}N$. Zu seiner Darstellung wird α -Methylpiperidinchlorhydrat in 5- bis 10 proc. Lösung mit einem Ueberschuss (1,2 Mol. auf je 1 Mol. Chlorhydrat) von Brom versetzt, dann eine dem Brom entsprechende Menge Natron in 5 proc. Lösung allmählig zugegeben und unter häufigem Umschütteln so lange auf dem Wasserbade erwärmt, bis vollständige Lösung eingetreten ist. Aus der resultirenden jedoch sauren Lösung wird die Base durch Natron abgeschieden, dann abdestillirt und aus dem Destillat in Form von Ferrocyanat gefällt. Die aus diesem Salze gewonnene Base ist eine

⁴⁾ s. die Art. Terpën, Terpin, Terpinën, Terpenthinöl, Silvestrën u. s. w. — ⁵⁾ Wenzell, Am. J. of Pharm. 1872, p. 97; auch JB. 1872, S. 818; Thorpe in Liebig's Annalen 198 (1879), S. 364, und daraus im JB. 1879, S. 361. — ⁶⁾ Dieses Wörterb. I, S. 361 und 2, S. 11. — ⁷⁾ J. pr. Chem. 31 (1844), S. 210, und daraus in diesem Wörterbuch 3, S. 947. — ⁸⁾ vergl. W. Runge, Der Bernstein in Ostpreussen, Berlin 1868. Helm, Arch. Pharm. 211 (1877), S. 229 bis 246; 213 (1878), S. 496 bis 507; 222 (1884), S. 584; ferner Aufsätze in den Schriften der naturforschenden Gesellschaft zu Danzig, 1882. Klebs, Der Bernstein, Königsberg 1880. ⁹⁾ 32 S. Piesczek, Arch. Pharm. 217 (1880), S. 433. Göppert u. Menge, Flora des Bernsteins, Danzig 1883. Lojander, Bibliographie des Bernsteins, demnächst erscheinende Schrift.

^{*}) Pogg. Ann. 54, S. 267 u. 57, S. 105. — ^{**)} Mason, Ber. 20, S. 267.

Piperideinbasen: 1) Ladenburg, Ber. 20, S. 1645. — 2) Hofmann, Ebend. 18, S. 111. — 3) Kronecker, Ebend. 18, S. 113 Anm.

bei 125° bis 127° siedende Flüssigkeit von starkem, unangenehmem Geruch und 0,8801 spec. Gew. bei 0°. Von den Salzen sind ausser dem Ferrocyanat das Pikrat, das Quecksilber-, Gold- und Zinnchloriddoppelsalz schwer löslich. Mit Essigsäureanhydrid giebt die Base eine bei 230° siedende Acetylverbindung¹⁾.

2) Dimethylpiperidein s. unter Piperidin (S. 621).

3) α -Aethylpiperidein $C_7H_{13}N$, in ähnlicher Weise wie vorgenannte Base aus α -Aethylpiperidin zu gewinnen, ist eine nach Coniin und γ -Conicein riechende, bei 149° bis 151° siedende, in Wasser vollständig lösliche Flüssigkeit. Das Quecksilberchloriddoppelsalz ist ein schwer löslicher krystallinischer Niederschlag, das in gelbrothen, bei 179° bis 181° schmelzenden Nadeln krystallisirende Chloroplatinat $(C_7H_{13}N)_2, PtCl_6H_2$ leicht löslich¹⁾.

4) α -Propylpiperidein, γ -Conicein $C_8H_{15}N$ ²⁾ wird in ähnlicher Weise wie die vorigen Basen und zwar aus Coniin (α -Propylpiperidin) gewonnen, jedoch aus dem betreffenden Destillat zweckmässig in Form des Zinnchloriddoppelsalzes abgeschieden. Es ist eine bei 173° siedende, bei — 50° noch nicht erstarrende Flüssigkeit; sehr giftig, indem auf 1 kg Kaninchen berechnet die tödtliche Dosis in Form des neutralen Chlorhydrats nur 0,006 bis 0,007 g beträgt³⁾.

Mit Salzsäure giebt es ein in zerfliesslichen Nadeln krystallisirendes Salz. Das Chloroplatinat $(C_8H_{15}N)_2, PtCl_6H_2$ bildet grosse, oft tafelförmige Krystalle; das Gold doppelsalz $C_8H_{15}N, AuCl_4H$ wird als ölige, bald krystallinisch erstarrende Fällung erhalten; das Zinndoppelsalz ist $C_8H_{15}N, SnCl_6H_2$ (bei 100°).

Acetyl- γ -Conicein $C_8H_{14}N.C_2H_3O$, erhältlich durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid, ist flüssig, unlöslich in Wasser und Salzsäure, und siedet bei 252° bis 255°.

γ -Conicein vermischt sich unter beträchtlicher Wärmeentwicklung mit Jodmethyl. Wird es mit einem Ueberschuss von Jodmethyl und etwas Natronhydrat einige Stunden am Rückflusskühler gekocht, so bildet sich das Jodid einer Ammoniumbase $C_8H_{15}(CH_3)_2NO, CH_3J$. Offenbar ist in einem Stadium der Reaction 1 Mol. H_2O hinzugegetreten, während sich zwei Methylgruppen einlagerten und 1 Mol. CH_3J hinzuaddirte. Das Jodid scheint sich indifferent gegen Natronlauge zu verhalten, dagegen zersetzt sich das betreffende Hydroxyd bei der Destillation unter Bildung von Dimethyloxyconiin $C_8H_{15}(CH_3)_2NO$.

Das aus dem Jodid durch Chlorsilber erhältliche Chlorid giebt mit Platinchlorid die Verbindung $[C_8H_{15}(CH_3)_2NO, CH_3]_2, PtCl_6$ in mässig löslichen, sechsseitigen Tafeln, mit Goldchlorid das Doppelsalz $[C_8H_{15}(CH_3)_2NO, CH_3], AuCl_4$ als schwer löslichen krystallinischen Niederschlag.

5) α -Isopropylpiperidein $C_8H_{15}N$ ist eine unangenehm riechende, bei 163° bis 165° siedende Flüssigkeit, welche bei 0° das spec. Gew. von 0,8956 hat und ein Chloroplatinat $(C_8H_{15}N)_2, PtCl_6H_2$ liefert, das in grossen, gut ausgebildeten Tafeln krystallisirt¹⁾.

O. H.

Piperidin, Hexahydropyridin, Pentamethylenimin $C_5H_{11}N$. Diese secundäre Aminbase wurde zuerst von Wertheim und Rochleder¹⁾ durch Einwirkung von Natronkalk auf Piperin dargestellt, jedoch anfänglich für Anilin¹⁾ gehalten, dann als Picolin²⁾ angesprochen. Erst Anderson³⁾ (1851), welcher diese Base bei der Destillation eines harzigen Zersetzungsproductes des Piperins mit Kalilauge erhielt und bald darauf (1852) Cahours⁴⁾, der dieselbe durch Destillation von 1 Thl. Piperin mit 2½ bis 3 Thln. Kalikalk gewann, bewiesen die Eigenthümlichkeit derselben. Später stellten v. Babo und Keller⁵⁾ das Piperidin aus dem Piperin einfach durch Kochen desselben (1 Thl.) mit weingeistiger Kalilösung (3 Thle. KOH und 12 bis 20 Thle. absoluter Alkohol) am Rückflusskühler dar (siehe auch den Artikel Piperinsäure). Synthetisch lässt es sich aus Trimethylcyanür darstellen; dasselbe wird durch Reduction zunächst in Pentamethylenamin übergeführt, dann dieses an Salzsäure gebunden und nun das resultirende salzsaure Salz rasch erhitzt, wobei das Diamin glatt in Piperidin und Ammoniak zerfällt⁶⁾. Ingleichen ist es aus Pyridin erhältlich, wenn auf dieses in salzsaure Lösung Zinn⁷⁾ oder in alkoholischer Lösung Natrium⁸⁾ wirkt. Um es von dem noch unangegriffenen Pyridin zu trennen, wird das Gemenge mit salpetriger Säure oder Natriumnitrit behandelt, wobei Nitrosopiperidin niederfällt, das durch Salzsäure zu zersetzen ist. Aus dem nun erhaltenen salzsauren Piperidin wird die Base durch Kalilauge abgeschieden.

Piperidin: 1) Wertheim, Ann. Chem. 54, S. 255. — 2) Wertheim, Ebend. 70, S. 58. — 3) Anderson, Ebend. 75, S. 82. — 4) Cahours, Ann. chim. [3] 38, p. 76.

— 5) v. Babo u. Keller, J. pr. Chem. 72, S. 53. — 6) Ladenburg, Ber. 18, S. 2958, 3100. — 7) Königs, Ber. 14, S. 1856 Ann. — 8) Ladenburg, Ebend. 17, S. 156. —

Das Piperidin bildet eine vollkommen farblose, stark basisch reagirende Flüssigkeit von ätzendem Geschmack und stark ammoniakalischem, an den des Pfeffers erinnernden Geruch. Es löst sich in allen Verhältnissen in Wasser, leicht auch in Alkohol und siedet bei 106° . Sein specifisches Gewicht ist bei $0^{\circ} = 0,8810$; die Dichtigkeit seines Dampfes 2,958 bis 2,982; der Coëfficient der chemischen Reaktionsgeschwindigkeit wie der der elektrischen Leitungsfähigkeit $= 27^{48)}$. Seine wässrige Lösung coagulirt Eiweiss; sie verhält sich übrigens zu vielen Salzlösungen ähnlich wie die des Ammoniaks, nur vermag sie die Oxyde des Kupfers und des Zinks nicht wieder zu lösen. Säuren neutralisirt das Piperidin vollständig und bildet damit meist gut krystallisirende Salze, von welchen die folgenden näher untersucht worden sind.

Chlorwasserstoffsäures Piperidin $C_5H_{11}N, HCl$ krystallisirt in langen, rhombischen, in Alkohol und Wasser sehr löslichen Nadeln, welche beim vorsichtigen Erhitzen sublimiren können. Gleichwohl scheint es, als ob sich dieses Salz schon beim Umkrystallisiren aus Alkohol etwas zersetze. Die Krystalle zeigen das Axenverhältniss $a : b : c = 0,4945 : 1 : 0,7481$, die Combination $\infty P. \infty \bar{P} \infty. \infty P \infty. \infty \bar{P} \infty$ und undeutliche Spaltung nach $0P$; sie sind optisch negativ $^{10)}$. Mit Brom giebt es eine rothgelbe, in der Kälte zu derben Krystallen erstarrende Flüssigkeit, welche ein ephemeres Additionsproduct ist.

Chlorgoldsäures Piperidin $C_5H_{11}N, AuCl_4H$. Krystallisirt aus Wasser in schönen, gelben, rhombischen Nadeln, die Combination $\infty P. \infty \bar{P} \infty. \infty \bar{P} \infty. 0P. \infty \bar{P} 3$ zeigend, aus Alkohol in sechseckigen Tafeln oder kurzen Prismen.

Chlorplatinsäures Piperidin $(C_5H_{11}N)_2, PtCl_6H_2$. Bildet lange, orangefarbene Nadeln, die sich sehr leicht $^{3) 4)}$, schwierig $^{10)}$ in Wasser lösen, weniger leicht in Weingeist $^{3) 4)}$, leicht in Alkohol $^{10)}$. Dieselben sind monoklin und zeigen bei $\eta = 89^{\circ} 55'$ das Axenverhältniss $a : b : c = 2,3723 : 1 : 1,0128$, die Combination $0P. - P. 2P \infty. \infty P. \infty P \infty$ und vollkommene Spaltbarkeit nach $0P$ und $\infty P \infty$ $^{10)}$. Wird es in kochendem Alkohol gelöst, so krystallisiren beim Erkalten desselben orangegelbe Nadeln, welche nach $(C_5H_{11}N)_2, PtCl_6H_2 + C_2H_5O$ zusammengesetzt sind $^{11)}$.

Chlorzinnsäures Piperidin $(C_5H_{11}N)_2, SnCl_6H_2$ ist mit dem Chloroplatinat isomorph $^{10)}$.

Jodwasserstoffsäures Piperidin $C_5H_{11}N, HJ$. Krystallisirt in langen Nadeln. Jodwismuthkalium fällt aus der Lösung des jodwasserstoffsäuren Piperidins einen braunen, voluminösen Niederschlag einer Verbindung $3C_5H_{11}NHJ, 2BiJ_3$, welche aus Weingeist in prächtigen metallglänzenden Blättchen krystallisirt $^{12)}$.

Oxalsäures Piperidin, neutrales $(C_5H_{11}N)_2, C_2O_4H_2$. Krystallisirt in feinen, rhombischen Nadeln bei einem Axenverhältniss von $a : b : c = 0,4108 : 1 : 0,7587$ und der Flächencombination $\infty P. 0P. \bar{P} \infty. \infty P \infty$. Die Krystalle sind spaltbar nach $0P$ und $\bar{P} \infty$ und zeigen positive Doppelbrechung $^{10)}$.

Piperinsäures Piperidin $C_5H_{11}N, C_{12}H_{10}O_4$. Scheidet sich aus verdünnter wässriger Lösung in seidenglänzenden Blättchen, in concentrirter als dichter Kry-

$^9)$ Ladenburg u. Roth, *Ebend.* 17, S. 513. — $^{10)}$ Hjortdahl, *Zeitschr. Kryst.* 3, S. 299. — $^{11)}$ Wallach u. Lehmann, *Ann. Chem.* 237, S. 240. — $^{12)}$ Kraut, *Ebend.* 210, S. 319. — $^{13)}$ Hofmann, *Ber.* 16, S. 588. — $^{14)}$ Hofmann, *Ebend.* 12, S. 984. — $^{15)}$ Königs, *Ebend.* 12, S. 2341. — $^{16)}$ Dittmar, *Ebend.* 18, S. 1619. — $^{17)}$ Wertheim, *Chem. Centr.* 1863, S. 561. — $^{18)}$ Schotten, *Ber.* 15, S. 421. — $^{19)}$ Knorr, *Ebend.* 15, S. 859. — $^{20)}$ Baeyer u. Jäger, *Ebend.* 8, S. 893. — $^{21)}$ Wallach, *Ann. Chem.* 235, S. 233. — $^{22)}$ Rügheimer, *Ber.* 15, S. 1390. — $^{23)}$ Brühl, *Ebend.* 9, S. 41. — $^{24)}$ Piutti, *Ann. Chem.* 227, S. 194. — $^{25)}$ R. Schiff, *Ber.* 12, S. 1930. — $^{26)}$ Laun, *Ebend.* 17, S. 678. — $^{27)}$ Gebhardt, *Ebend.* 17, 3039. — $^{28)}$ Hofmann, *Ebend.* 18, S. 2779. — $^{29)}$ de Sénarmont, *Ann. chim.* [3] 38, p. 89. — $^{30)}$ Schotten, *Ber.* 16, S. 643. — $^{31)}$ Ladenburg, *Ebend.* 16, S. 2057. — $^{32)}$ Ladenburg, *Ebend.* 14, S. 1343. — $^{33)}$ Hofmann, *Ebend.* 14, S. 659. — $^{34)}$ Merling, *Ebend.* 17, S. 2139; 19, S. 2628. — $^{35)}$ Ladenburg, *Ebend.* 15, S. 1024. — $^{36)}$ Lellmann, *Ebend.* 20, S. 860. — $^{37)}$ Brühl, *Ebend.* 4, S. 738. — $^{38)}$ Ladenburg, *Ebend.* 14, S. 1876. — $^{39)}$ Ladenburg, *Ebend.* 15, S. 1143. — $^{40)}$ Ladenburg, *Ebend.* 17, S. 154. — $^{41)}$ Ladenburg, *Ebend.* 14, S. 2406. — $^{42)}$ Roth, *Ebend.* 15, S. 1151. — $^{43)}$ Ostwald, *J. pr. Chem.* [2] 35, S. 121. — $^{44)}$ Wanklyn u. Chapman, *JB.* 1868, S. 296. — $^{45)}$ Kraut, *Ann. Chem.* 157, S. 66. — $^{46)}$ Kraut, *Ebend.* 210, S. 320. — $^{47)}$ Ladenburg, *Ber.* 14, S. 2126. — $^{48)}$ Wallach, *Ann. Chem.* 241, S. 303. — $^{49)}$ Wallach, *Ebend.* S. 320.

stallbrei ab. Es schmilzt bei 120° und wird bei 150° unter Verlust von etwas Piperidin theilweise in Wasser unlöslich.

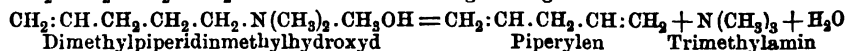
Salpetersaures Piperidin $C_5H_{11}N, NO_3H$. Wird in kleinen Nadeln erhalten.

Schwefelsaures Piperidin, neutrales $(C_5H_{11}N)_2, SO_4H_2$. Ist krystallisirbar, in Wasser sehr löslich und an feuchter Luft zerflüsslich.

Das Piperidin steht, wie oben angeführt, in naher Beziehung zu dem Pyridin: es ist sechsfach-hydrirtes Pyridin; durch Behandlung mit ungenügenden Mengen Brom^{13) 18)} oder wenn dieses auf Acetylpiperidin¹⁸⁾ wirken kann, wird thatsächlich ein gewisser Theil des Piperidins in Dibrompyridin verwandelt. Bei einem Ueberschuss von Brom und Anwendung von wässriger Piperidinlösung entsteht indess Dibromoxy-pyridin $C_5H_3Br_2NO$ ¹⁴⁾. Sehr leicht und glatt erfolgt jedoch die Verwandlung des Piperidins in Pyridin, wenn dasselbe (1 Mol.) mit (6 Mol.) $AgNO_3$ längere Zeit am Rückflusskühler erwärmt wird, und noch besser beim Erhitzen von Piperidin mit concentrirter Schwefelsäure auf 300° , bis eine Probe davon, mit überschüssiger concentrirter Lauge versetzt, deutlich den Geruch nach Pyridin zu erkennen giebt¹⁰⁾.

Von Kaliumpermanganat wird das Piperidin lebhaft angegriffen, wobei sich eine noch nicht näher untersuchte Säure bildet; nach Wanklyn u. Chapman⁴⁴⁾ tritt bei solcher Oxydation nahezu der ganze Stickstoffgehalt in Form von Ammoniak aus. Mit salpetriger Säure giebt es eine Nitrosoverbindung, mit Chlorjod einen gelben, durch Ammoniak schwarz werdenden Niederschlag¹⁶⁾, mit Säurechloriden und -anhydriden amidartige, dem Piperin entsprechende Körper, mit Cyansäure und Chloreyan dem Harnstoff ähnliche Verbindungen, mit Chlorkohlensäureestern dem Urethan entsprechende Körper, und mit Rhodanwasserstoff und Senfölen Verbindungen, welche als geschwefelte resp. alkylirte geschwefelte Harnstoffe aufzufassen sind. Auch mit Schwefelkohlenstoff verbindet es sich. Piperidin wirkt heftig auf Platinchlorür ein, damit $(C_5H_{11}N)_2PtCl_2$ bildend. Wird diese Verbindung in viel kochendem Wasser gelöst, so scheidet sich dann beim Verdunsten die dem grünen Magnus'schen Salze entsprechende Piperidinverbindung aus. Ingleichen verbindet es sich mit Azokörpern; die sich hierbei bildenden Verbindungen werden durch verdünnte Säuren sogleich zersetzt, wobei unter Andern das Piperidinsalz der betreffenden Säure entsteht.

Piperidin tauscht bei der Behandlung mit gleichen Molekülen Alkyljodiden zunächst seinen Midwasserstoff gegen die betreffende Alkylgruppe aus. So bildet sich z. B. bei Anwendung von Jodmethyl Methylpiperidin, das mit Bezug auf die Stellung der Methylgruppe als Az-Methylpiperidin anzusprechen wäre. Bei nochmaliger Behandlung mit Jodmethyl, um bei diesem Beispiel zu bleiben, entsteht dann Az-Methylpiperidinmethyljodid, welches bei der Destillation mit Kalilauge unter Abspaltung von Jodwasserstoff die addirte Methylgruppe an Stelle 1 im Pyridinring (s. den Art. Piperidinbasen) ablagert, so dass nun Dimethylpiperidin oder Az-1-Dimethylpiperidin entsteht. Bei der Wiederholung des letzteren Processes erfolgt keine weitere Einlagerung einer Methylgruppe, sondern es findet nun der Zerfall des Piperidinmoleküls statt, wobei sich Piperiden und Trimethylamin bilden. Bei Zugrundelegung von Ladenburg's Piperidinformel $CH_3:CH:CH_2:CH_2:CH_2:NH_2$ würde diese Zersetzung in folgender Weise stattfinden:



Aehnlich wie gegen die Alkyljodide verhält sich das Piperidin zu den gechlorten Alkoholen oder Chlorhydrinen, wobei die Chlorhydrate von Basen entstehen, welche letztere Ladenburg Alkine nennt. Diese Basen enthalten je eine Hydroxylgruppe; werden dieselben mit Säuren in salzsaurer Lösung behandelt, so tauschen sie den Hydroxylwasserstoff gegen das Radical der betreffenden Säure aus und bilden dann sogenannte Alkine^{38) 41) 47)}.

Nitrosopiperidin $C_5H_{10}N.NO$

wurde von Cahours bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf Piperidin zuerst beobachtet und dann namentlich von Wertheim¹⁷⁾ näher studirt. Dasselbe wird fast quantitativ beim Aufkochen einer verdünnten Lösung von salz- oder schwefelsaurem Piperidin mit etwas mehr als der berechneten Menge Kaliumnitrit erhalten. Es resultirt als hellgelbe bis rothgelbe Flüssigkeit von slartiger Consistenz und stechend saurem, aber zugleich aromatischem Geruch, schmeckt brennend gewürzhaft und hinterher schwach bitter, und zeigt weder saure, noch alkalische Reaction. Es löst sich ziemlich leicht in Wasser, noch leichter in

Säuren, besitzt bei 15° das specif. Gewicht von 1,0659 und siedet bei 218°, verflüchtigt sich aber schon etwas bei 160° bis 180°.

Nitrosopiperidin wird durch Phosphorsäureanhydrid oder Chlorzink in der Hauptsache verharzt; unter den näher definirbaren Substanzen, welche sich hierbei bilden, befinden sich Spuren von Piperylen¹⁸⁾.

Nitrosopiperidin wird in seiner Auflösung in verdünnter Salzsäure durch Zinn in Piperidin verwandelt, wobei gleichzeitig Ammoniak entsteht. Auch Natriumamalgam lässt aus der Nitroverbindung Piperidin entstehen.

Bei einem Ueberschuss von Natriumamalgam, namentlich bei Anwendung einer Auflösung des Nitrosopiperidins in Essigsäure, verläuft übrigens die Reduction etwas anders¹⁹⁾, indem dann neben dem bei 45° schmelzenden Dipiperidyltetrazon $C_{10}H_{20}N_4 = C_5H_{10}N:N:N.C_5H_{10}$ das ölige, bei etwa 145° siedende Piperidylhydrazin $C_5H_{12}N_2 = C_5H_{10}N.NH_2$ entsteht. Das Dipiperidyltetrazon löst sich leicht in Aether, nicht in Wasser. Von Säuren wird es leicht aufgenommen, jedoch beim Kochen unter lebhafter Stickstoffentwicklung zersetzt. Das Hydrazin bildet mit Salzsäure ein Salz $C_5H_{12}N_2, HCl$, welches in farblosen, in heissem Alkohol leicht löslichen Nadeln krystallisirt. Durch Quecksilberoxyd wird es in das Tetrazon übergeführt.

Verbindungen von Piperidin mit Diazokörpern.

Benzoldiazopiperidid $C_6H_5N:N.NC_5H_{10}$. Entsteht beim Zusammenbringen von salpetersaurem Diazobenzol mit Piperidin und ist durch Wasserdampf abzutreiben²⁰⁾, oder wenn eine eiskalte, verdünnte, durch (1 Mol.) Natriumnitrit diazotirte Auflösung von (1 Mol.) Anilin in (2 Mol.) Salzsäure unter Umrühren in eine verdünnte, wässrige, gut kalt gehaltene Lösung von Piperidin, die auch mit Kalihydrat gemischt sein kann (80 Thle. Kalihydrat auf 100 Thle. Piperidin), eingetragen wird²¹⁾. Im ersteren Falle wird es als ein bald erstarrendes Oel, im anderen als krystallinische Masse erhalten. Die aus Benzol oder Aether umkrystallisirte Verbindung bildet grosse, bei 41°²⁰⁾, 43°²¹⁾ schmelzende Krystalle; sie zersetzt sich mit Chlor-, Brom- oder Jodwasserstoff in Chlorbenzol resp. Brom- oder Jodbenzol, mit verdünnter Schwefelsäure in Phenol, während das der Säure entsprechende Piperidinsalz entsteht.

Nitrobenzol-m-diazopiperidid $C_6H_4 \begin{smallmatrix} (1) \\ \text{NO}_2 \\ \text{N:N.NC}_5\text{H}_{10} \end{smallmatrix}$, aus m-Nitroanilin und Piperidin erhältlich, ist ölförmig; mit concentrirter Jodwasserstoffsäure giebt es m-Jodnitrobenzol²¹⁾.

Toluol-o-diazopiperidid wird beim Zersetzen von diazotirtem o-Toluidin mit Piperidin in Form eines in Wasser unlöslichen Oeles erhalten, das beim Kochen mit concentrirter Salzsäure o-Chlortoluol entbindet²¹⁾.

Toluol-p-diazopiperidid $(CH_3)C_6H_4N:N.NC_5H_{10}$, in entsprechender Weise wie das obige Anilinderivat zu erhalten, krystallisirt sehr leicht aus Alkohol oder Aether in derben, grossen, bei 41° schmelzenden Prismen. In Wasser unlöslich, löst es sich namentlich leicht in Petroläther; aus letzterer Lösung scheidet Salzsäuregas ein Gemenge von salzsaurem Piperidin und salzsaurem Toluol-p-Diazopiperidid ab. Concentrirte Chlor-, Brom- oder Jodwasserstoffsäure lassen aus dem Piperidid p-Chlortoluol resp. p-Brom- oder p-Jodtoluol entstehen, verdünnte Schwefelsäure dagegen beim Erwärmen p-Kresol²¹⁾.

o-Nitrotoluol-p-diazopiperidid $C_6H_3(CH_3) \begin{smallmatrix} (1) \\ \text{NO}_2 \\ \text{N:N.NC}_5\text{H}_{10} \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} (2) \\ (4) \end{smallmatrix}$, aus dem bei 77,5° schmelzenden Nitrotoluidin bereit, wird nur als Oel erhalten²¹⁾.

p-Nitrotoluol-o-diazopiperidid $C_6H_3(CH_3) \begin{smallmatrix} (1) \\ \text{NO}_2 \\ \text{N:N.NC}_5\text{H}_{10} \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} (2) \\ (4) \end{smallmatrix}$, aus dem bei 107° schmelzenden Nitrotoluidin darzustellen, scheidet sich aus Alkohol in schönen Krystallen ab, welche bei 50° bis 51° schmelzen und beim Kochen mit Bromwasserstoffsäure o-Bromnitrotoluol geben²¹⁾.

Acetparatoluidin-o-diazopiperidid $C_6H_3(CH_3) \begin{smallmatrix} (1) \\ \text{N:N.NC}_5\text{H}_{10} \\ \text{NH} \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} (2) \\ (4) \end{smallmatrix}$.

Wenn Acettoluidendiamin in wässriger Lösung diazotirt und die entstandene Flüssigkeit in eine wässrige, durch Eis kalt gehaltene Lösung eines Gemisches von 1 Mol. Kalihydrat mit etwas mehr als 1 Mol. Piperidin eingetragen wird, so entsteht ein Niederschlag, welcher, wenn derselbe in Alkohol gelöst und diese Lösung mit Wasser fractionirt gefällt wird, das reine Piperidid giebt. Dasselbe löst sich wenig in Petroläther, leicht dagegen in warmem Alkohol und in Aether, woraus es sehr gut krystallisirt. Es schmilzt bei 154°. Salzsäuregas fällt aus der

alkoholischen Lösung desselben Acetparatoluidin-o-diazochlorid, das mit Piperidin sofort die anfängliche Verbindung regenerirt. Wird es mit etwas concentrirter Salzsäure bis zur Beendigung der Stickstoffentwicklung erwärmt, so nimmt dann Aether aus der Lösung Orthochloracetparatoluidin auf, während Piperidinsalz neben salzsaurem Monochloroluidin gelöst bleibt. Bei Anwendung von Bromwasserstoffsäure anstatt Salzsäure verläuft die Reaction in ähnlicher Weise, nur krystallisirt hier das bromwasserstoffsäure Bromtoluidin sofort aus.

In analoger Art verbindet sich das Piperidin auch mit diazotirter Sulfanilsäure und diazotirtem Benzidin. Letztere Verbindung $\text{C}_6\text{H}_4\text{N}:\text{N}.\text{NC}_6\text{H}_5\text{H}_{10}$ $\text{C}_6\text{H}_4\text{N}:\text{N}.\text{NC}_6\text{H}_5\text{H}_{10}$ entsteht sehr glatt; sie ist in Wasser ganz unlöslich, dagegen leicht löslich in Aether und Chloroform, woraus sie sich in gelblich gefärbten Krystallen abscheidet.

Erstere Verbindung wird hingegen in Form von Natriumsalz $\text{NaSO}_3.\text{C}_6\text{H}_4\text{N}:\text{N}.\text{NC}_6\text{H}_5\text{H}_{10}$ erhalten, und zwar wenn die wässrige Lösung von 1 Mol. diazotirter Sulfanilsäure, 1 Mol. Piperidin und 1 Mol. Aetznatron abgedampft wird. Dabei scheidet sich das Natriumsalz in atlasglänzenden Blättchen ab, die mit Silbersalpeter das aus heissem Alkohol gut krystallisirende, in Wasser aber ganz unlösliche Silbersalz $\text{AgSO}_3.\text{C}_6\text{H}_4\text{N}:\text{N}.\text{NC}_6\text{H}_5\text{H}_{10}$ liefern. Die wässrige Lösung des Natriumsalzes verhält sich gegen alkalische Phenollösung indifferent, während, wenn es mit einer Mineralsäure versetzt wurde, mit dieser Lösung sofort Farbstoffbildung eintritt ²¹⁾.

Verbindungen aus Piperidin mit Säurechloriden, Säureanhydriden und Estern.

In fraglichen Verbindungen ist der Imidwasserstoff des Piperidins durch Säureradicale substituirt; sie entsprechen den Amidon event. den Aminsäuren.

Formpiperidid, Formylpiperidid $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{N}.\text{CHO}$. Entsteht durch Kohlensäureabspaltung aus Piperidyloxaminsäure. Letztere wird zu dem Zwecke so lange am Rückflusskühler gekocht, als sich noch Kohlensäure entwickelt, und dann der Rückstand fractionirt destillirt. Es ist eine wasserhelle, in Wasser lösliche, eigenthümlich riechende Flüssigkeit, die bei 222° siedet, beim Kochen Silbersalze und Fehling'sche Lösung reducirt und sich leicht mit Salzsäure verbindet. Sein Chlorhydrat $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{NO}.\text{HCl}$ resultirt in zerfliesslichen, weissen Nadeln beim Einleiten von Salzsäuregas in die Auflösung der Substanz in trockenem Aether. Wird dieses Salz in wenig Wasser gelöst und dazu Alkohol und eine concentrirte Auflösung von Platinchlorid gebracht, so scheiden sich allmählig tafelförmige, bei 171° bis 172° schmelzende Krystalle einer basischen Verbindung $(\text{C}_5\text{H}_{11}\text{NO})_4.\text{PtCl}_6\text{H}_2$ aus.

Mit Quecksilberchlorid giebt das Formpiperidid farblose, bei 148° bis 149° schmelzende Nadeln von $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{NO}.\text{HgCl}_2$. Von Phosphorpentachlorid wird es anschendend in die Base $\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{N}_2$ verwandelt, wenigstens führte die Analyse des aus dieser Base erhaltlichen eigelben Platinsalzes zu der Formel $(\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{N}_2)_2.\text{PtCl}_6\text{H}_2$ ¹¹⁾.

Acetylpipepidid, Acetylpipepidin $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{N}.\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$, bei der Einwirkung von Chloracetyl auf Piperidin zu erhalten; bildet eine bei 224° siedende Flüssigkeit, die mit Wasser in jedem Verhältniss mischbar ist ⁴⁾. Nach R. Schiff ²⁶⁾ verbindet es sich mit 2 At. Brom.

Benzoylpipepidid, Benzoylpipepidin, Benzopiperid $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{N}.\text{C}_7\text{H}_5\text{O}$. Krystallisirt aus Weingeist, worin es sich leicht löst, in hübschen, farblosen Prismen ⁴⁾.

Cumylpipepidid, Cumylpipepid $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{N}.\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{O}$, durch Einwirkung von Chlorcumyl auf Piperidin zu erhalten, krystallisirt in Tafeln ⁴⁾.

Piperinylpipepidid $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{N}.\text{C}_{12}\text{H}_9\text{O}_3$ entsteht bei der Einwirkung von Piperinsäurechlorid auf Piperin; dasselbe ist identisch mit Piperin ²²⁾.

Piperidylglycin, Piperidylglycocoll, Piperidinessigsäure $\text{C}_5\text{H}_9\text{N}.\text{CH}_2.\text{CO}_2\text{H}$. Entsteht bei der Einwirkung von Monochloressigsäure auf Piperidin, und zwar wird zunächst das Hydrat desselben, das Essigpiperidiniumoxyhydrat $\text{C}_7\text{H}_{15}\text{NO}_3$ erhalten, welches in rhombischen, glasglänzenden Prismen (Combination $\frac{P}{2} \cdot \infty P \cdot \infty \bar{P} \infty$) krystallisirt, das sich leicht in Wasser, weniger in Weingeist löst.

Das Glycin verbindet sich mit Metalloxyden, Säuren und Salzen. Seine Kupferverbindung $(\text{C}_7\text{H}_{13}\text{NO}_2)_2\text{Cu} + 4\text{H}_2\text{O}$ krystallisirt in blauen, glänzenden Blättern; seine Chlorbariumverbindung $(\text{C}_7\text{H}_{13}\text{NO}_2)_2.\text{BaCl}_2$ wird aus wässriger Lösung durch Weingeist als ein lockerer, weisser Niederschlag erhalten; die Chlorgoldverbindung $(\text{C}_7\text{H}_{13}\text{NO}_2)_4.(\text{AuCl}_4\text{H})_3$ aus concentrirter Lösung als ein später

erstarrendes Oel, aus verdünnter in Drusen, die sich aus Wasser umkrystallisiren lassen. Die Salzsäureverbindung $C_7H_{13}NO_2 \cdot HCl$ ist eine in Wasser leicht lösliche, krystallinische Masse ⁴⁶⁾. Wird die wässrige Auflösung des Glycins mit Jodwismuthkalium vermischt, so fällt die Jodwismuthverbindung $C_7H_{13}NO_2 \cdot BiJ_4H$ als ein theils pulveriger, theils harziger Niederschlag nieder; sie scheidet sich aus verdünntem Weingeist in carminrothen Krystallen ab ⁴⁶⁾.

Piperidyl- α -alanin, Piperidyl- α -propionsäure $C_5H_{10}N \cdot C_3H_4 \cdot CO_2H$. Der Ester dieses Alanins bildet sich beim Erhitzen von α -Chlorpropionsäureäther mit Piperidin auf 100°. Das hieraus erhaltene Alanin krystallisirt aus Wasser oder Alkohol in derben Prismen, reagirt neutral und bildet sowohl mit Basen wie mit Säuren Verbindungen. Das Goldsalz $C_7H_{15}NO_2 \cdot AuCl_4H$ krystallisirt in sternförmig gruppirten Nadeln, welche sich in Wasser und Alkohol leicht lösen, weniger in Aether, nicht in Chloroform ²³⁾.

Oxalylpiperidid $(C_5H_{10}N)_2 \cdot C_2O_2$, bei der Einwirkung von Piperidin auf Oxalsäureäther zu erhalten, krystallisirt in Nadeln, die sich in Wasser, Alkohol und Aether sehr leicht, nicht in concentrirter Kalilauge lösen. Es schmilzt bei 90° und siedet oberhalb 360° ¹⁸⁾.

Oxalylamidopiperidid, Piperidyloxamid $C_5H_{10}N \cdot C_2O_2 \cdot NH_2$ entsteht beim kräftigen Schütteln von Piperidyloxaminsäureäther mit concentrirter Ammoniaklösung. Aus heissem Wasser scheidet es sich in schönen, monoklinen Krystallen ab, deren Axenverhältniss $a:b:c = 0,6618:1:0,5342$ ist und $\eta = 50^\circ 53,5'$. Es löst sich auch in heissem Alkohol, scheidet sich aber daraus nur als ein weisses Pulver ab, das bei 126° bis 127° schmilzt. Beim Erwärmen mit überschüssigem Phosphorpentachlorid geht es in das Nitril der Piperidyloxaminsäure $C_7H_{10}N_2O$ über, welches ein schweres, bei 264° siedendes Oel ist.

Piperidyloxaminsäure $C_5H_{10}N \cdot C_2O_2 \cdot OH$. Der Aether derselben wird in eine kalte, möglichst concentrirte Auflösung von 1 Mol. Natriumalkoholat unter beständigem Umrühren eingetragen; dabei scheidet sich das Natriumsalz der Säure ab, welche nun ihrerseits durch Salzsäure daraus abzuschcheiden ist. Dieselbe bildet weisse, bei 128° bis 129° schmelzende Nadeln, welche sich in Alkohol und Chloroform sehr leicht lösen, weniger in Wasser und in Aether, nicht in Petroläther. Schon bei ihrem Schmelzen beginnt die Entwicklung von Kohlensäure und Bildung von Formpiperidid. In trockenem Chloroform wird sie durch Phosphorpentachlorid zu Piperidyloxaminsäurechlorid $C_5H_{10}N \cdot C_2O_2 \cdot Cl$ reducirt, das eine dickflüssige Masse ist, die beim Erhitzen unter Entwicklung in Piperidylcarbaminsäurechlorid $C_5H_{10}N \cdot CO \cdot Cl$ übergeht. Letzteres ist eine bei 237° bis 238° siedende Flüssigkeit, welche beim längeren Erwärmen mit Wasser in Salzsäure, Kohlensäure und Piperidin zerfällt ¹¹⁾.

Phtalylpiperidid, Piperilenaminphtalein $(C_5H_{10}N)_2 \cdot C_8H_4O_2$ entsteht bei einstündigem Erhitzen von phtalsäurem Piperidin auf 210°. Aus Aether wird es zunächst als ein farbloses Oel erhalten, welches allmählig zu farblosen Nadeln erstarrt, löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, auch etwas in verdünnter Kalilauge. Von schmelzendem Kaliumhydroxyd wird es in Phtalsäure und Piperidin zerlegt. Mit Brom giebt es ein in glänzenden Nadeln krystallisirendes Additionsproduct $(C_5H_{10}N)_2 \cdot C_8H_4O_2 \cdot Br_2$ ²⁴⁾.

Piperidylphtalaminsäure, Piperilenphtalaminsäure $C_5H_{10}N \cdot CO \cdot C_8H_4 \cdot CO_2H$. Das Piperidinsalz dieser Säure entsteht bei der Einwirkung von Phtalsäureanhydrid auf Piperidin oder beim Erhitzen von saurem, phtalsäurem Piperidin auf 100°. Salzsäure scheidet daraus die Säure als ein schweres Oel ab, das sich wenig in Wasser, leicht in Alkohol löst. Mit den Alkalien bildet es leicht lösliche Salze. Das Ammoniumsalz giebt mit essigsäurem Kupfer einen hellblauen Niederschlag $(C_5H_{10}N \cdot CO \cdot C_8H_4 \cdot CO_2)_2Cu$. Das Silbersalz $C_5H_{10}N \cdot CO \cdot C_8H_4 \cdot CO_2Ag$ krystallisirt in weissen Warzen. Das Piperidinsalz $C_5H_{10}N \cdot CO \cdot C_8H_4 \cdot CO_2H \cdot N \cdot C_5H_{11}$, von R. Schiff irrthümlich als Phtalylpiperidid angesprochen, bildet farblose, in Wasser und Alkohol leicht, in Aether wenig lösliche Krystalle. Es schmilzt gegen 150° und giebt, mit wasserfreiem Strontiumchlorid auf etwa 200° erhitzt, Phtalylpiperidid ²⁴⁾. Nach R. Schiff ²⁵⁾ scheint sich das Piperidinsalz direct mit 4 At. Brom verbinden zu können.

Condensationsproducte aus Piperidin und Aldehyden.

Von solchen Producten ist nur das Benzaldipiperidid $C_7H_6:2NC_5H_{10} = C_{17}H_{22}N_2$ bekannt. Dasselbe entsteht beim mehrstündigen Erhitzen von Benzaldehyd und Piperidin, am besten von 1 Mol. des ersteren und 2 Mol. der Base, im geschlossenen Rohre. Die aus heissem Aceton umkrystallisirte Substanz bildet farblose, stark glänzende Prismen, schmilzt bei 80° bis 81° und wird durch ver-

dünnte Salz- oder Essigsäure, ja selbst schon beim Kochen mit Wasser, in Bittermandelöl und Piperidin zerlegt²⁶⁾.

Dem Harnstoff ähnliche Derivate des Piperidins.

Piperidylharnstoff $C_5H_{10}N_2O = C_5H_{10}N.CO.NH_2$ entsteht bei der Einwirkung von Cyansäuredampf oder Chlorcyan auf Piperidin, am besten jedoch beim Erhitzen von schwefelsaurem Piperidin mit cyansaurem Kalium. Die im letzteren Falle erhaltene Masse wird mit Weingeist ausgekocht, aus welchem beim Verdunsten der Harnstoff in langen, weissen, in Wasser löslichen Nadeln krystallisiert⁴⁾.

Dipiperidylharnstoff $C_5H_{10}N.CO.NC_5H_{10}$, durch Behandlung des Piperidylcarbaminsäurechlorids mit Piperidin zu erhalten, ist eine krystallinische, bei 42° bis 43° schmelzende Masse, welche zwischen 296° und 298° kocht und sich leicht in Aether, Alkohol, Chloroform und Säuren löst, nicht in Wasser. Die Substanz wird aus ihrer Lösung in Säuren durch Kali- oder Natronlauge ausgefällt, nicht dagegen durch überschüssiges Ammoniak¹¹⁾.

Piperidylmethylharnstoff $C_5H_{10}N.CO.NH(CH_3)$ entsteht bei der Einwirkung von Cyansäuremethylesterdampf auf Piperidin. Krystallisiert in langen Nadeln, die sich leicht in Weingeist lösen. In analoger Weise ist der Piperidyläthylharnstoff $C_5H_{10}N.CO.NH(C_2H_5)$ erhältlich, welcher der vorigen Verbindung gleicht²⁷⁾.

Piperidylthioharnstoff $C_5H_{10}N.CS.NH_2$ wird aus Rhodankalium und Piperidinsulfat erhalten. Beim Verdunsten der alkoholischen Lösung scheidet sich dieser Harnstoff in vier- und sechseitigen, bei 92° schmelzenden Tafeln aus, welche sich in Alkohol und Wasser sehr leicht lösen, in gleichen in warmem Aceton und Chloroform. Aus heissem Benzol, worin sich der Thioharnstoff wenig löst, ist derselbe in langen, feinen Nadeln zu erhalten²⁷⁾.

Piperidylmethylthioharnstoff $C_5H_{10}N.CS.NH(CH_3)$ entsteht beim Zusammengiessen von Methylsenföl und in Benzol gelöstem Piperidin. Krystallisiert aus Alkohol in derben, rhombischen, bei 125° schmelzenden Prismen²⁷⁾.

Piperidylphenylharnstoff $C_5H_{10}N.CO.NH(C_6H_5)$, aus Carbanil und Piperidin²⁷⁾ oder Piperidylcarbaminsäurechlorid und Anilin¹¹⁾ zu erhalten, bildet farblose Prismen, die bei 168°²⁷⁾, 171° bis 172°¹¹⁾ schmelzen, und sich in heissem Alkohol und Benzol leicht, in Ligroin wenig lösen.

Piperidylphenylthioharnstoff $C_5H_{10}N.CS.NH(C_6H_5)$, aus Piperidin und Phenylsenföl darzustellen, krystallisiert aus heissem Alkohol in glänzenden, bei 98° schmelzenden Nadeln.

Piperidyl-o-tolylthioharnstoff $C_5H_{10}N.CS.NH(C_7H_7)$ wird aus Piperidin und o-Tolylsenföl erhalten. Aus heissem Alkohol krystallisiert derselbe in zolllangen, glänzenden, bei 98° schmelzenden Prismen²⁷⁾.

Piperidyl-p-tolylthioharnstoff $C_5H_{10}N.CS.NH(C_7H_7)$ krystallisiert in derben Prismen oder langen Nadeln, löst sich leicht in heissem Weingeist und schmilzt bei 132°²⁷⁾.

Verbindungen aus Piperidin und Sulfocyanursäureestern.

Wird Piperidin mit Sulfocyanursäuremethylester 5 Stunden lang auf 200° erhitzt, so resultiert dabei ein dickes Oel, welches nach dem Verdunsten des anhaftenden Methylmercaptans allmählig krystallinisch erstarrt. Die aus Alkohol umkrystallisirte Substanz $(C:N)_3.SCH_3(C_5H_{10}N)_2 = C_{14}H_{23}N_5S$ ist eine secundäre Base, welche farblose, bei 106° bis 107° schmelzende Krystalle bildet. Ihre Auflösung in Salzsäure giebt mit Platinchlorid ein schwer lösliches Doppelsalz $(C_{14}H_{23}N_5S)_2.PtCl_6H_2$. Wird die vorgenannte Mischung anstatt auf 200°, auf 250° erhitzt, so wird der ganze Schwefelgehalt dieser Base in Form von Methylmercaptan eliminirt und Tripiperidylmelanin $C_{18}H_{30}N_6 = (C:N)_3(C_5H_{10}N)_3$ gebildet, das aus Alkohol in kleinen, bei 213° schmelzenden Nadeln krystallisiert, sich in Säuren sehr leicht löst und mit Platinchlorid das Chloroplatinat $(C_{18}H_{30}N_6)_2.PtCl_6H_2$ als einen gelben, krystallinischen Niederschlag liefert.

Beide Basen zerfallen beim Erhitzen mit Salzsäure im geschlossenen Rohre auf 150° in Piperidin und Cyanursäure²⁸⁾.

Piperidylsulfocarbaminsäure.

Von dieser kennt man nur das Piperidinsalz $C_5H_{10}N.CS_2H.C_6H_{11}N$. Zu dessen Darstellung wird Schwefelkohlenstoff vorsichtig in Piperidin eingetropft und die sich abscheidende Verbindung aus heissem Weingeist umkrystallisiert⁴⁾.

Es scheidet sich beim freiwilligen Verdunsten der alkoholischen Lösung bald in feinen Nadeln ab, bald in grossen, monoklinoëdrischen Krystallen, deren gewöhnlichste Flächencombination $0P.\infty P. + P. + 3P.2P\infty.\infty P\infty$ ist ²⁹⁾, bald in Tafeln. Sein Schmelzpunkt liegt bei 72° ⁹⁾.

Dem Urethan entsprechende Verbindungen des Piperidins
und Derivate derselben.

Piperidylmethyleurethan $C_5H_{10}N.COOC_2H_5$ entsteht, wenn zu 6 g Kalihydrat, in wenig Wasser gelöst, 10 g Piperidin und dann tropfenweise 12 g Kohlendensäuremethylether gefügt werden. Es ist eine farblose, bei 201° siedende Flüssigkeit von schwachem, angenehmem Geruch, schwerer als Wasser und darin unlöslich, löslich in concentrirter Salzsäure, und daraus durch Wasser unverändert wieder abcheidbar. Es lässt sich mit Kalilauge oder Salzsäure kochen, ohne sich zu zersetzen. Wird es in concentrirte Salpetersäure getropft, die etwas Harnstoff gelöst enthält, und nachher diese Lösung mit Wasser versetzt, so fällt Nitrodehydropiperidylmethyleurethan $C_5H_7(NO_2)N.COOC_2H_5$ nieder, das aus heissem Alkohol oder Wasser in derben, fast farblosen, bei 102° bis 103° schmelzenden Nadeln krystallisirt. Es zeigt gegen Säuren, Alkalien und Reductionsmittel dasselbe Verhalten wie der analoge Körper aus dem Piperidyleurethan. In seiner essigsauren Lösung löst sich Brom farblos auf; der alsdann durch Wasser gefällte und aus Alkohol umkrystallisirte Körper schmilzt bei 130° und enthält Brom, welches bei der Behandlung mit Alkali sehr leicht und vollständig an dieses übergeht ³⁰⁾.

Piperidyleurethan $C_5H_{10}N.COOC_2H_5$ wird bei der Einwirkung von Chlorkohlensäureäther auf Piperidin erhalten. Es ist eine bei 211° siedende Flüssigkeit, welche bei der Behandlung mit Ammoniak oder Piperidin die entsprechenden Harnstoffe liefert. Es gleicht übrigens ganz dem Piperidylmethyleurethan. Mit rauchender Salpetersäure liefert es eine ölige Säure, welche beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure im geschlossenen Rohr auf 100° Kohlensäure, Chloräthyl und salzsaure Piperidinsäure $C_4H_9NO_2.HCl$ liefert, welche letztere Verbindung in derben Prismen krystallisirt, leicht löslich in Wasser und Alkohol ist und mit Platinchlorid das in grösseren glänzenden Prismen krystallisirende Chloroplatinat $(C_4H_9NO_2)_2.PtCl_6H_2$ giebt. Die Piperidinsäure selbst, welche für sich nicht dargestellt wurde, wird von Schotten als eine vollkommen gesättigte Amidosäure angesprochen ³⁰⁾.

Bei gemässiger Oxydation bildet sich indess Nitrodehydropiperidyleurethan $C_5H_7(NO_2)N.COOC_2H_5$, das in schwach gelblich gefärbten Nadeln oder Prismen (Schmelzpunkt 51.5°) krystallisirt, und in kaltem Wasser unlöslich, in kaltem Alkohol schwer löslich ist. Gegen Säuren zeigt es sich sehr beständig; erst wenn es mit rauchender Salzsäure im geschlossenen Rohr auf 100° erhitzt wird, zersetzt es sich, wobei Kohlensäure und Chloräthyl entstehen. Wird seine Auflösung in verdünnter Salzsäure mit Zinn behandelt, so enthält die Lösung schliesslich das Salz einer öligen Base. Brom wird von der essigsauren Lösung des Nitrodehydropiperidyleurethans ohne erhebliche Erwärmung absorbirt, wobei sich eine Bromhydroxylverbindung desselben $C_5H_7(NO_2)N.HOBr.COOC_2H_5$ bildet, die aus heissem Alkohol in bei 157° schmelzenden Prismen krystallisirt. Diese Verbindung enthält das Brom sehr lose gebunden, indem dasselbe schon beim Auflösen in kaltem Ammoniak oder in Natronlauge aus ihr eliminirt wird ³⁰⁾.

Alkyilirte, oxy- und dioxyalkyilirte Producte des Piperidins und
Derivate derselben.

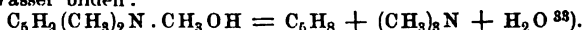
Das Piperidin lässt nur die Substitution bis zu zwei Wasserstoffatomen durch Alkyl zu, sofern dasselbe einwerthig ist. Ist das Alkyl mehrwerthig, so treten dementsprechend eben so viele Moleküle Piperidin in Reaction.

Methylpiperidin, Az-Methylpiperidin $C_5H_{10}(CH_3)N$. Sein Jodhydrat entsteht unter heftiger Wärmeentwicklung beim Vermischen von Piperidin mit Jodmethyl. Dasselbe scheidet sich in Krystallen ab, aus denen durch Kalihydrat die Base frei gemacht werden kann. Diese Base bildet sich auch beim Erhitzen von salzsaurem Piperidin mit Methylalkohol auf 200° , oder wenn in Dimethylpiperidin ein Strom trockner Salzsäure geleitet und die Masse mässig erhitzt wird, oder endlich bei der Destillation von Aethylpiperidinmethylehydroxyd. Es ist ein farbloses, bei 107° siedendes Oel von gewürzhaftem, ammoniakalischem Geruch, löslich in Wasser und in Säuren, aus letzteren Lösungen durch Kali- oder Natronlauge abscheidbar ^{4) 13) 31)}.

Sein salzsaures Salz $C_5H_{10}(CH_3)_2N, HCl$ krystallisirt in schönen farblosen Nadeln, sein Chloroplatinat $[C_5H_{10}(CH_3)_2N]_2, PtCl_6H_2$ beim freiwilligen Verdunsten der alkoholischen Lösung bald in orangefarbenen Nadeln, bald in ebenso gefärbten Tafeln.

Beim Vermischen von Piperidin mit Jodmethyl entsteht jedoch neben Methylpiperidin eine nicht unbeträchtliche Menge von Methylpiperidinmethyljodid, welches, wenn der aus diesem Jodid und dem jodwasserstoffsäuren Methylpiperidin bestehende Krystallbrei mit heissem absoluten Alkohol behandelt wird, als darin sehr schwer löslich getrennt werden kann¹⁴⁾. Die gleiche Verbindung entsteht auch beim Erhitzen von Methylpiperidin mit Jodmethyl im geschlossenen Rohr auf 100°³¹⁾. Es bildet schöne farblose Krystalle, die sich sehr wenig in heissem, kaum in kaltem Alkohol lösen und nach $C_5H_{10}(CH_3)_2N, CH_3J$ zusammengesetzt sind. Das hieraus durch feuchtes Silberoxyd erhaltene Hydroxyd liefert bei der Destillation unter Abspaltung von Wasser

Dimethylpiperidin, Az-1-Dimethylpiperidin $C_5H_9(CH_3)_2N$, nach Ladenburg $CH_2:CH.CH_2.CH_2.N(CH_3)_2$. Dasselbe entsteht auch bei der Destillation des Methylpiperidinmethyljodids mit Alkali, sowie beim Erhitzen von salzsaurem Piperidin mit Holzgeist auf 200°. Das Dimethylpiperidin ist eine farblose, durchsichtige Flüssigkeit von stark ammoniakalischem Geruch, siedet vollkommen entwässert bei 118°, reagirt stark basisch und zieht Kohlensäure aus der Luft an. Sein salzsaures Salz $C_5H_9(CH_3)_2N, HCl$ bildet eine weisse, feste Krystallmasse; sein Chloroplatinat ein durch Aether aus der alkoholischen Lösung fällbares Oel; sein Chloraurat $C_5H_9(CH_3)_2N, AuCl_4H$ goldgelbe Nadeln. Mit Jodmethyl bildet das Dimethylpiperidin Dimethylpiperidinmethyljodid oder Trimethylpiperidylammoniumjodid, das sich von dem vorigen Jodid durch seine grosse Löslichkeit in absolutem Alkohol unterscheidet. Dasselbe, nach $C_5H_9(CH_3)_2N, CH_3J$ zusammengesetzt, bildet hübsche Krystalle, welche gegen 200° schmelzen. Aus seiner wässrigen Lösung wird es durch Natronlauge unverändert als Oel abgeschieden, das alsbald krystallinisch erstarrt. Durch Behandlung seiner wässrigen Lösung mit Silberoxyd entsteht das betreffende Hydroxyd, eine stark alkalische Lösung bildend, welche letztere selbst über freiem Feuer eingedampft werden kann, ohne dass das Hydroxyd eine merkliche Zersetzung erleidet. Wird iness die beim Eindampfen restirende Masse weiter erhitzt, so erfolgt vollständige Zersetzung des Hydroxyds, indem sich Trimethylamin, Piperiden und Wasser bilden:



Molekulare Mengen von Dimethylpiperidin und Methylenjodid verbinden sich, wenn auch etwas träge, schon bei gewöhnlicher Temperatur mit einander, rasch jedoch beim Erwärmen auf etwa 55°. Das aus heissem Wasser krystallisirte Jodid $C_5H_9(CH_3)_2N, CH_3J_2$ bildet compacte Prismen, leicht in heissem, wenig in kaltem Wasser löslich. Durch Schütteln mit Chlorsilber geht aus der in Wasser suspendirten Verbindung nur die Hälfte Jod weg; die erhaltene Lösung giebt mit Platinchlorid das Platinsalz $(C_5H_{17}NJCl)_2, PtCl_4$ in langen, glänzenden, orangerothen Nadeln und mit Goldchlorid $C_5H_{17}NJCl, AuCl_3$ in kleinen, hellgelben Krystallen. Das letztere Salz löst sich leicht in heissem Wasser, zersetzt sich jedoch dabei³³⁾.

Dimethylpiperidin verbindet sich direct mit Jod, damit das Jodid einer jodhaltigen Base bildend, welche auch bei der Einwirkung von Aethylenjodid auf Dimethylpiperidin unter Entwicklung von Aethylen erhältlich ist. Zu ihrer Darstellung wird am besten zu einer Lösung von 3 Thln. Dimethylpiperidin in Chloroform langsam eine chloroformische Lösung von 6,7 Thln. Jod gebracht; der sich hierbei bildende Niederschlag ist das gesuchte Jodid $C_7H_{15}NJ_2 = C_5H_9J(CH_3)_2N, CH_3J$. Es erfolgt daher eine Verschiebung der einen Methylgruppe in der Art, dass 1 Mol. CH_3J aus der Base ausscheidet und sich nun an dieselbe anlagert. Chlorsilber nimmt daher auch nur die Hälfte Jod weg; das sich bildende Chlorid giebt mit Goldchlorid schöne, gelbe, glänzende Blättchen. $C_5H_9J(CH_3)_2N, CH_3AuCl_4$. Wird dagegen das Jodid mit frisch gefälltem Silberoxyd geschüttelt, und dabei die Lösung schwach erwärmt, so enthält dann diese Dimethylpiperidein $C_7H_{13}N^{37)}$. Wahrscheinlich geht der Bildung dieser Base jene der von Merling³⁴⁾ beobachteten Ammoniumbase (s. unten) voraus.

Lässt man zu einer Lösung von 1 Mol. Dimethylpiperidin in wasserfreiem Schwefelkohlenstoff eine Lösung von 2 At. Brom in gleicher Flüssigkeit nach und nach unter Abkühlen eintropfen, so bildet sich ein farbloses, gallertförmiges Product und bleibt schliesslich nach dem Verdunsten des Schwefelkohlenstoffs ein Gemenge von Brommethylpiperidinmethylbromid (Bromdimethylpiperidinbromid), bromwasserstoffsäurem Dibromdimethylpiperidin und dem bromwassersäuren Salze

einer bromfreien Base, vielleicht von Dimethylpiperidein zurück. Die Entstehung der ersteren Verbindung erfolgt nach: $C_6H_9(CH_2)_2N + Br_2 = C_6H_9Br(CH_2)_2N$, CH_3Br , die der anderen nach: $2[C_6H_9(CH_2)_2N + 2Br] = C_6H_9Br_2(CH_2)_2N$, $HBr + C_6H_7(CH_2)_2N$, HBr (Merling). Das bromwasserstoffsäure Dibromdimethylpiperidin spaltet beim Kochen mit Alkohol oder Wasser leicht Bromwasserstoff aus der Kohlenstoffkette ab; aus der wässrigen Lösung desselben scheidet Natronlauge die Base als ein Oel ab, dessen alkoholische Lösung stark basisch reagiert, indess beim Erwärmen alsbald neutral wird, indem Brommethylpiperidinmethylbromid $C_6H_9Br(CH_2)_2N$, CH_3Br entsteht. Letzteres bildet farblose, luftbeständige Krystalle, in Wasser leicht, in Alkohol sehr schwer, in Aether nicht löslich. Durch Behandlung seiner wässrigen Lösung mit der zur Ausfällung von 1 At. Brom nöthigen Menge feuchten Silberoxyds resultirt eine stark basische Flüssigkeit, welche jedoch beim Erwärmen neutral wird, indem sich Methylpiperideinmethylbromid bildet. Wird aber das obige Bromid sogleich mit der zur Entfernung der Gesamtmenge des Broms erforderlichen Menge Silberoxyd erwärmt, so resultirt jetzt eine Lösung von Methylpiperideinmethylhydroxyd, welche beim Verdunsten im Vacuum dasselbe als eine bräunliche Masse zurücklässt, die bei der Destillation hauptsächlich in Dimethylpiperidein und Wasser zerfällt³⁴).

Dimethylpiperidein $C_6H_7(CH_2)_2N$ ist ein zwischen 137° und 140° siedendes Oel; sein Chlorhydrat bildet mit Gold- und Platinchlorid gut krystallisirende Doppelsalze $C_7H_{13}N$, $AuCl_4H$ resp. $(C_7H_{13}N)_2$, $PtCl_6H_2$. Mit Jodmethyl verbindet es sich mit explosionsartiger Heftigkeit. Diese Verbindung wird indess ohne alle Schwierigkeit als ein krystallinischer Niederschlag erhalten, wenn beide Componenten in methylalkoholischer Lösung auf einander wirken können. Aus Wasser scheidet sich diese Verbindung in hübschen, nach $C_8H_{16}NJ$ zusammengesetzten Krystallen ab, die bei der Destillation mit Kalinatron Pirylen C_6H_8 und Trimethylamin liefern³⁵).

Aethylpiperidin $C_6H_{10}(C_2H_5)_2N$. Jodäthyl wirkt langsam auf Piperidin ein; wird die Mischung im Wasserbad erhitzt, so erfolgt schliesslich die Verbindung derselben, so zwar, dass das jodwasserstoffsäure Salz des Aethylpiperidins entsteht. Dasselbe ist eine weisse Krystallmasse, aus welcher Kalilauge die Base als ein farbloses, leicht bewegliches Oel abscheidet, das bei 128° siedet, gewürzhaft riecht, leicht löslich in Alkohol und Aether ist. Sein salzsaures Salz $C_6H_{10}(C_2H_5)_2N$, HCl bildet schöne, stark glänzende Nadeln, sein Chloroplatinat $[C_6H_{10}(C_2H_5)_2N]_2$, $PtCl_6H_2$ orangefarbene Säulen. Mit Jodmethyl verbindet es sich zu Aethylpiperidinmethyljodid, mit Jodäthyl zu Aethylpiperidinäthyljodid. Letzteres ist eine klebrige, in Wasser nach allen Verhältnissen lösliche Masse, welche, in Wasser gelöst und mit Silberoxyd entjodet, eine stark alkalisch reagirende Flüssigkeit liefert, die, im Vacuum verdunstet, zerfliessliche Krystalle von Aethylpiperidinäthylhydroxyd zurücklässt. Das Chlorid bildet zerfliessliche Schuppen, das Platinsalz $[C_6H_{10}(C_2H_5)_2N, C_2H_5]_2$. $PtCl_6$ kleine orangefarbene Krystalle.

Aethylpiperidin verbindet sich beim Erhitzen mit molekularen Mengen Methylenjodid zu Aethylpiperidinmethylenjodid $C_8H_{17}NJ_2$, das in gelben Blättchen krystallisirt, welche sich leicht in heissem, wenig in kaltem Wasser lösen. Seine wässrige Lösung giebt beim Schütteln mit Chlorsilber nur die Hälfte Jod ab; sie giebt dann mit Goldchlorid einen Niederschlag, der aus heissem Wasser kleine, hellgelbe, nach $C_8H_{17}NJCl$, $AuCl_3$ zusammengesetzte Krystalle bildet.

Propylpiperidin $C_6H_{10}(C_3H_7)_2N$ wird durch Einwirkung von Propyljodid auf Piperidin erhalten, sowie beim Erhitzen von Piperpropylglycolin mit Jodwasserstoffsäure und amorphem Phosphor auf 170° bis 180°; Kalihydrat scheidet dann aus dem Reactionsproduct die Base ab. Dieselbe ist ein farbloses, zwischen 147° und 151° siedendes Oel, von stark narkotischem Geruch³²).

Isopropylpiperidin $C_6H_{10}(C_3H_7)_2N$ entsteht bei der Einwirkung von Isopropyljodid auf Piperidin; aus dem sich hierbei bildenden Jodhydrat scheidet Alkali die Base ab. Dieselbe ist eine zwischen 149° und 150° siedende Flüssigkeit, welche stark narkotisch, an Tropidin erinnernd riecht³²).

Isoamylpiperidin $C_6H_{10}(C_4H_9)_2N$, durch längeres Erhitzen von Piperidin mit Isoamyljodid und Zersetzen der resultirenden Krystallmasse von jodwasserstoffsaurem Isoamylpiperidin mit Aetzkali zu erhalten, ist eine farblose, bei 186° bis 188° siedende, nach Ammoniak und Fuselöl riechende Flüssigkeit, schwieriger löslich in Wasser als Aethylpiperidin. Es bildet mit vielen Säuren krystallisirbare Salze. Das Jodhydrat $C_6H_{10}(C_4H_9)_2N$, HJ bildet weisse, glänzende Blättchen; das Chloroplatinat $C_6H_{10}(C_4H_9)_2N_2$, $PtCl_6H_2$ anfänglich dunkel orange gelbe

Oeltropfen, die später krystallinisch erstarren. Aus warmem, verdünntem Weingeist krystallisiert letzteres Salz in orangerothen, harten Prismen¹⁸⁾.

Methylisoamylpiperidin $C_6H_9(CH_3)(C_6H_{11})N$. Isoamylpiperidin verbindet sich mit Jodmethyl unter starker Erwärmung zu einer harten krystallinischen Masse von Isoamylpiperidinmethyljodid $C_6H_{10}(C_6H_{11})N, CH_3J$. Dasselbe krystallisiert aus heissem, absolutem Alkohol in derben, bei 195° schmelzenden Prismen, welche mit feuchtem Silberoxyd das entsprechende Hydroxyd geben. Wird letzteres erhitzt, so destillirt zwischen 190° und 193° Methylisoamylpiperidin über. Das salzsaure Salz desselben ist sehr hygroskopisch; mit Platinchlorid giebt es das bei 140° schmelzende Platinsalz $[C_6H_9(CH_3)(C_6H_{11})N], PtCl_5H_2$.

Das Methylisoamylpiperidin vermag sich wiederum mit Jodmethyl zu verbinden¹⁸⁾.

Phenylpiperidin $C_6H_{10}N.C_6H_5$. Beim mehrstündigen Erhitzen von Bromo- oder Jodbenzol mit 3 Mol. Piperidin im Rohr auf 250° bis 270° bildet sich neben bromwasserstoffsäurem bzw. jodwasserstoffsäurem Piperidin Phenylpiperidin, welches in der Mutterlauge dieser Salze gelöst bleibt und durch Destillation von dem noch nicht in Reaction getretenen Material befreit werden kann, wobei das Phenylpiperidin zurückbleibt. Durch Destillation mit Wasserdampf gereinigt, stellt es ein farbloses Oel dar, das schwerer als Wasser ist, stark alkalisch reagirt und in Salzsäure gelöst mit Platinchlorid ein in langen Nadeln krystallisirendes Chloroplatinat liefert.

Beim Erhitzen von 2 Mol. Piperidin mit 1 Mol. p-Chlornitrobenzol auf 120° wird das p-Nitrophenylpiperidin $C_6H_{10}N.C_6H_4(NO_2)$ erhalten, welches sich aus seiner salzsauren Lösung auf Zusatz von Ammoniak als ein gelber krystallinischer Niederschlag abscheidet und aus Alkohol in grossen, gelben, bei 105° schmelzenden Blättern krystallisiert. Sein Platinsalz $[C_6H_{10}N.C_6H_4(NO_2)]_2, PtCl_5H_2$ ist krystallinisch. Diese Base liefert bei der Behandlung mit Zinnchlorür und Salzsäure nach kurzem Erhitzen das gut krystallisirende Zinndoppelsalz des Amidophenylpiperidins, aus welchem nach dem Entziehen salzsaures Amidophenylpiperidin $C_6H_{10}N.C_6H_4(NH_2)(HCl)_2 + H_2O$ in grossen farblosen, anscheinend rhombischen Krystallen erhältlich ist. Die wässrige Lösung desselben scheidet auf Zusatz von Alkali die Base als ein Oel ab, das zu einer krystallinischen, bei 40° schmelzenden Masse erstarrt.

In entsprechender Weise wie das Phenylpiperidin lässt sich bei Anwendung von o-p-Dinitrochlorbenzol Dinitrophenylpiperidin und von Nitro-p-dichlorbenzol Chlornitrophenylpiperidin gewinnen. Erstere Base krystallisiert aus Alkohol in orangefarbenen Nadeln von schwach blauem Reflex und vom Schmelzpunkt 92°, letztere in kleinen, rothen, bei 51° schmelzenden Blättchen²⁶⁾.

Benzylpiperidin $C_6H_{10}(C_7H_7)N$. Benzylchlorid wirkt heftig auf Piperidin ein; aus dem Reactionsprodukt scheidet Wasser das Benzylpiperidin ab, welches ein bei 245° siedendes Oel ist, leichter als Wasser und in diesem fast unlöslich. Seine Auflösung in verdünnter Salzsäure giebt mit Platinchlorid das in Wasser schwer lösliche Chloroplatinat $[C_6H_{10}(C_7H_7)N]_2, PtCl_5H_2$. Das Benzylpiperidin vereinigt sich unter Erwärmung mit Jodmethyl; das entstandene Jodid $C_6H_{10}(C_7H_7)N.CH_3J$ krystallisiert aus absolutem Alkohol in derben, bei 145° schmelzenden Prismen. Mit Silberoxyd in wässriger Lösung entjodet, giebt es das Hydroxyd und dieses, mit verdünnter Salzsäure gesättigt, mit Platinchlorid die schwer lösliche Verbindung $[C_6H_{10}(C_7H_7)N.CH_3]_2, PtCl_6$. Bei der Destillation zerfällt das Hydroxyd in Wasser und Methylbenzylpiperidin $C_6H_9(CH_3)(C_7H_7)N$, welches gegen 245° siedet und dem Benzylpiperidin vielfach gleicht. Sein gut krystallisirendes Chloroplatinat ist $[C_6H_9(CH_3)(C_7H_7)N]_2, PtCl_5H_2$. Das Methylbenzylpiperidin giebt mit Jodmethyl abermals eine Verbindung; dieselbe $C_6H_9(CH_3)(C_7H_7)N.CH_3J$ krystallisiert aus heissem Alkohol sehr leicht. Das aus diesem Jodid zu erhaltende Hydroxyd zersetzt sich in höherer Temperatur zum Theil in Piperylen und Benzyltrimethylamin, zum Theil in Methylbenzylpiperidin, Benzylalkohol und Aetherem¹⁸⁾.

Aethylendipiperidin $(C_6H_{10}N)_2:C_2H_4$. Piperidin (20g) wird mit Aethylenbromid (22g) gemischt; die Masse erhitzt sich stark und es bildet sich bromwasserstoffsäures Aethylendipiperidin $C_{12}H_{26}N_2Br_2$. Letzteres krystallisiert in kleinen, glänzenden, farblosen, rhombischen Tafeln, die bitter schmecken, geruchlos und sublimirbar sind. Die hieraus durch Kalihydrat abscheidbare Base ist ein farbloses, bei niedriger Temperatur krystallisirendes Oel von ammoniakalischem Geruch und bitterem, ätzendem Geschmack. Sein salzsaures Salz $(C_6H_{10}N)_2:C_2H_4, 2HCl$ bildet grosse Krystalle, denen des Salpeters ähnlich; sein krystallisiertes Platinsalz ist $C_6H_{10}N_2:C_2H_4, PtCl_5H_2$. Die Base verbindet sich abermals mit Aethylenbromid zu $(C_6H_{10}N)_2:C_2H_4, C_2H_4Br_2$, welche Verbindung

eine krystallinische Masse darstellt, in welcher das Bromid einer Ammoniumbase vorliegt. Das hieraus dargestellte Chloroplatinat $(C_5H_{10}N)_2 : C_2H_4, C_2H_4, PtCl_6$ ist ein orangefarbenes Pulver. Durch feuchtes Silberoxyd lässt sich aus dem Bromid das Brom leicht wegnehmen; das hierbei entstehende Dihydroxyd zersetzt sich bei der Destillation in der Art, dass sich Wasser und Aethylendipiperidin bilden³⁷⁾.

Oxäthylpiperidin, Oxäthenpiperidin, Piperäthylalkin $C_5H_{10}N, C_2H_5O$ ³⁸⁾. Durch Erwärmen von Piperidin mit Aethylenchlorhydrin auf 100° wird das salzsaure Salz dieser Oxybase erhalten, welches, in Wasser gelöst, auf Zusatz von Kalilauge die Base als ein farbloses Oel abscheidet, das bei 199° siedet, schwach alkalisch reagirt und sich mit Wasser unter Erwärmung mischt. Das salzsaure Salz liefert ein zerfließliches Platinsalz, sowie ein in hübschen Blättchen krystallisirendes, in kaltem Wasser nur wenig lösliches, bei 120° bis 130° schmelzendes Goldsalz $C_7H_{16}NO, AuCl_4H$.

Das Oxäthylpiperidin wird durch Chlorbenzoyl leicht benzoylirt und in salzsaures Benzoyloxyäthylpiperidin oder salzsaures Benzoylpiperäthylalkin $C_5H_{10}N, C_2H_4, OC_7H_5O, HCl$ übergeführt, welches eine krystallinische Masse ist und mit Platinchlorid ein Chloroplatinat $C_{14}H_{19}NO_2, PtCl_6H_2$ in seidenglänzenden, verfilzten Nadeln liefert. Sein jodwasserstoffsäures Salz $C_4H_{19}NO_2, HJ$ krystallisirt aus heissem Wasser in glänzenden Blättchen³⁹⁾.

Das Oxyäthylpiperidin giebt mit Bromwasserstoffsäure ein Salz, welches beim Verdunsten seiner wässrigen Lösung im Exsiccator in grossen, farblosen, zerfließlichen Krystallen erhalten wird. Dasselbe giebt beim Erhitzen mit molekularen Mengen Brom in geschlossenen Röhren erst auf 100°, dann auf 120° unter Entwicklung von viel Bromwasserstoffsäure die Verbindung $C_7H_{13}NBr_2$, welche Ladenburg für das Bromhydrat vom Bromvinylpiperidin $C_5H_{10}N, C_2H_3Br$ hält. Diese Substanz dürfte wohl als ein Bromid $C_5H_{10}N, C_2H_3Br, Br$ aufzufassen sein. Ihre wässrige Lösung mit Chlorsilber geschüttelt, enthält dann das Chlorhydrat des Bromvinylpiperidins (Chlorid der Ammoniumbase $C_5H_{10}N, C_2H_3Br, Cl$), das beim Verdunsten derselben in farblosen Krystallen anschiesst und das mit Platinchlorid ein lösliches, in orangefarbenen Prismen krystallisirendes Chloroplatinat $(C_7H_{13}NBrCl)_2, PtCl_4$ und mit Goldchlorid ein in hübschen Nadeln anschliessendes Goldsalz $C_7H_{13}NBrCl, AuCl_3$ liefert. Bei der Behandlung mit Silberoxyd wird aus dem Bromid sämmtliches Brom weggenommen, wobei jedoch mehrere noch nicht näher bekannte Körper entstehen. Wird es in Wasser suspendirt und Natriumamalgam hinzugebracht, so löst es sich rasch auf, während sich das Amalgam ohne wesentliche Wasserstoffentwicklung zersetzt. Dabei bilden sich Aethylpiperidin $C_5H_{10} (C_2H_5)N$ und Aethylendipiperidin $(C_5H_{10}N)_2 : C_2H_4$ ⁴⁰⁾.

Oxypropylpiperidin, Piperpropylalkin $C_8H_{17}NO = C_5H_{10}N, C_3H_7, OH$, aus Piperidin und Propylenchlorhydrin darzustellen, ist eine bei 194° siedende Flüssigkeit³⁸⁾. Diese Base löst sich unter Erwärmen in Wasser auf. Wird die concentrirte wässrige Lösung mit wenig Salzsäure vermischt, so scheidet sich ein Theil der Base ab, welcher jedoch durch überschüssige Säure gelöst werden kann. Das Goldsalz $C_8H_{17}NO, AuCl_4H$ bildet schöne Krystalle, besonders aber das Platinsalz $(C_8H_{17}NO)_2, PtCl_6H_2$ ⁴¹⁾.

Beim Erhitzen des Oxypropylpiperidins (1 Thl.) mit bei 0° gesättigter Jodwasserstoffsäure (14 bis 15 Thle.) und amorphem Phosphor (1 Thl.) einige Stunden auf 140° bis 150° erhitzt, wird es in jodwasserstoffsäures Jodpropylpiperidin $C_8H_{17}NJ_2 = C_5H_{10}N, C_3H_7J, HJ$ verwandelt, das in langen farblosen Prismen krystallisirt, die sich schwer in kaltem, leicht in heissem Wasser lösen. Chlorsilber entzieht dieser Verbindung in wässriger Lösung alles Jod. Die Lösung giebt dann mit Goldchlorid lang gestreckte Blätter $C_8H_{17}NCl_2, AuCl_3$. Erfolgt das Erhitzen des Oxypropylpiperidins mit Jodwasserstoffsäure und amorphem Phosphor auf 170° bis 180°, so bildet sich jodwasserstoffsäures Propylpiperidin. Wird hingegen das jodwasserstoffsäure Jodpropylpiperidin mit concentrirter Kalilauge destillirt, das Destillat mit Aether ausgeschüttelt und dieser verdunstet, so hinterbleibt ein in Wasser unlösliches gelbes Oel von Propylendipiperidin $C_{13}H_{26}N_2 = (C_5H_{10}N)_2 : C_3H_7$, welches, in verdünnter Salzsäure gelöst, mit Platinchlorid ein krystallisirbares Salz $C_{13}H_{26}N_2, PtCl_6H_2$ liefert, mit Goldchlorid $C_{13}H_{26}N_2, 2AuCl_4H$.

Das Oxypropylpiperidin verbindet sich unter starker Erwärmung mit Jodmethyl zu einem Producte, das eine farblose, etwas hygroscopische Krystallmasse darstellt, die nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol bei 142° schmilzt und nach $C_8H_{17}NO, CH_3J$ zusammengesetzt ist. Beim Schütteln desselben mit Wasser und Chlorsilber wird alles Jod durch Chlor ausgetauscht, mit Silberoxyd bildet sich

dagegen das betreffende Hydroxyd, welches beim Destilliren in Wasser und Methyloxypropylpiperidin $C_6H_9(CH_3)N \cdot C_3H_6OH$ zerfällt.

Oxypropylpiperidin giebt mit Benzoylchlorid salzsaures Benzoyloxypropylpiperidin $C_6H_{10}N \cdot C_6H_5OC_7H_5O, HCl$ als einen blendend weissen Niederschlag. Das Pikrat dieser Base $C_6H_{10}N \cdot C_3H_6OC_7H_5O, C_6H_5(NO_2)_3OH$ ist citrongelb, das Goldsalz $C_6H_{10}N \cdot C_3H_6OC_7H_5O, AuCl_4H$ ein leichtes, canariengelbes Krystallpulver.

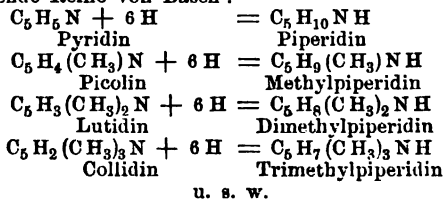
Brom wirkt lebhaft auf das Bromhydrat des Oxypropylpiperidins ein, wobei das Bromhydrat von Brompropylpiperidin $C_6H_{16}BrN, HBr$ entsteht. Dasselbe krystallisirt in rechtwinkeligen schönen Tafeln und Nadeln. Die gleiche Verbindung entsteht auch beim Erhitzen von bromwasserstoffsäurem Oxypropylpiperidin mit concentrirter Bromwasserstoffsäure auf 120° . Mit Chlorsilber tauscht dieselbe nur 1 At. Brom gegen Chlor aus ²⁶⁾.

Dioxypropylpiperidin, Piperpropylglycolin $C_8H_{17}NO_2$ ⁴²⁾. Gleiche Moleküle Piperidin und Monochlorhydrin (des Glycerins) werden im geschlossenen Rohre 6 bis 8 Stunden auf 100° erhitzt, wobei das Chlorhydrat dieser Base als eine blättrig krystallinische Masse resultirt. Die mittelst Alkali abgeschiedene Base wird mit Chloroform extrahirt, welches sie beim Verdunsten als einen braunen Syrup zurücklässt, der später krystallinisch erstarrt; leicht löslich in Wasser, Alkohol, Benzol, schwieriger in Aether. Aus Benzol krystallisirt es in seideglänzenden Nadeln. Das bromwasserstoffsäure Salz $C_8H_{17}NO_2, HBr$ krystallisirt in dicken, farblosen, in Wasser leicht löslichen Tafeln; das chlorwasserstoffsäure Salz, welches in Wasser leicht löslich ist, liefert mit Goldchlorid gelbe Nadeln $C_8H_{17}NO_2, AuCl_4H$. Mit Benzoyl- und Acetylchlorid geht diese Base Verbindungen ein.

Amylennitrolpiperidin $C_6H_{10}NO \cdot NC_5H_{10}$. Wasserfreies Piperidin wirkt auf Amylennitrosat $C_5H_{10}N_2O_4$ mit explosionsartiger Heftigkeit. Zur Darstellung der Verbindung verfährt man daher zweckmässig in der Art, dass man eine alkoholische oder wässrige Lösung von 2 Mol. Piperidin mit 1 Mol. Nitrosat in einem geräumigen Kolben zusammen erwärmt und die Masse nach einiger Zeit in Wasser giesst. Die sich dabei abscheidende Base krystallisirt aus Alkohol oder Aether in schönen Prismen, welche bei 95° bis 96° schmelzen, in Wasser und Natronlauge unlöslich sind; sie bildet mit Salzsäure ein öliges Salz, beim Kochen mit dieser Säure Hydroxylamin. Das Chloroplatinat $(C_{10}H_{20}N_2O)_2, PtCl_6H_2$ krystallisirt in schönen Prismen ⁴⁸⁾.

Terpinennitrolpiperidin $C_{10}H_{16}NO \cdot NC_5H_{10}$, aus Piperidin und Terpinennitrosat $C_{10}H_{16}N_2O_3$ entstehend, bildet schöne, bei 153° bis 154° schmelzende, in Alkalien unlösliche Krystalle. Seine Salze, von denen das Chlorhydrat ölförmig ist, lösen sich leicht in Wasser ⁴⁹⁾.
O. H.

Piperidinbasen werden im Allgemeinen die Hexahydride des Pyridins und der sich von letzterem ableitenden Alkylsubstitutionsproducte genannt. Dem entsprechend ergibt sich, wenn als Substituens zunächst das Methyl in Betracht gezogen wird, folgende Reihe von Basen:



u. s. w.

Da jedoch die Alkylgruppe bei Voraussetzung der Ringbindung der Kohlenstoffkette an fünf verschiedenen Kohlenstoffatomen angelagert sein kann, so ist zur näheren Bezeichnung dieser Basen noch die des Ortes nöthig, an welchem sich die Alkylgruppe befindet, was entweder durch Anfügen der arabischen Ziffern 1, 2, 3, 4, 5 oder der griechischen Zeichen $\alpha, \beta, \gamma, \beta', \alpha'$ geschieht. Hiernach hat man, wenn die Einlagerung, wie angenommen, Methyl ist, zwischen α, β - und γ -Methylpiperidin zu unterscheiden, ferner zwischen $\alpha\beta$ -, $\alpha\gamma$ -, $\beta\gamma$ -, $\alpha\alpha'$ -, $\alpha\beta'$ - und $\beta\beta'$ -Dimethylpiperidin u. s. w.

Ladenburg ¹⁾ machte den Vorschlag, man solle die Piperidinbasen, welche vom Methylpiperidin oder Picolin, vom Dinethylpiperidin oder Lutidin, vom

Piperidinbasen: ¹⁾ Ladenburg, Ber. 18, S. 920. — ²⁾ Oechsner de Koningk, Chem. Centr. 1886, S. 884. — ³⁾ Ladenburg u. Roth, Ber. 18, S. 918. —

Trimethylpiperidin oder Collidin etc. deriviren, um zugleich an ihre Abstammung zu erinnern, anstatt Methylpiperidin Pipecolin nennen, resp. anstatt Dimethylpiperidin Lupetidin u. s. w.; dann würde nur noch dem betreffenden Namen die Ortsbezeichnung beizufügen sein. Diejenigen Basen, welche sich als α - oder 1-, sowie β - oder 2-Substitute erweisen, scheinen wiederum in zwei optisch entgegengesetzt wirkende Basen zerlegt werden zu können, was vorerst für α -Methyl-, α -Äthyl- und α -Propylpiperidin nachgewiesen wurde. Als charakteristisch für die Piperidinbasen wird angesehen, dass sich deren Jodmethylate im Gegensatz zu denen der entsprechenden Pyridinbasen beim Erhitzen mit Kalihydrat nicht roth färben, überhaupt damit keine Farbenreaction geben ²⁾.

α -Methylpiperidin, α -Pipecolin $C_5H_9(CH_3)NH$, isomer zu dem aus Piperidin erhältlichen Methylpiperidin, ist durch Behandlung von α -Picolin in alkoholischer Lösung mit Natrium ⁷⁾ zu erhalten und am zweckmässigsten mittelst seiner Schwefelkohlenstoffverbindung zu reinigen, aus welcher es durch Einwirkung von Salzsäure unter Abscheidung von Schwefel als Chlorhydrat erhalten wird, aus dem Kalihydrat die freie Base abscheidet ¹²⁾. Es ist eine zwischen 118° und 119° siedende Flüssigkeit von durchdringendem Piperidingeruch, die ein spec. Gew. von 0,8601 bezogen auf Wasser von 0° besitzt, sich leicht in Wasser löst und mit Hilfe der (Rechts-) Weinsäureverbindung in optisch active Körper spalten lässt, von denen das Rechts- α -methylpiperidin (α)_D = + 21,8° zeigt ¹³⁾.

Das Chlorhydrat $C_6H_{13}N, HCl$ bildet ziemlich leicht lösliche, farblose, zarte, bei 189° schmelzende Nadeln. Dasselbe giebt mit Platinchlorid ein sehr leicht lösliches Doppelsalz, mit Quecksilberchlorid ein schwer lösliches, erst nach längerer Zeit in glänzenden zarten Blättchen ausfallendes Salz, mit Jod in Jodkalium ein öliges Perjodid.

Das Bromhydrat $C_6H_{13}N, HBr$ krystallisirt in seidenglänzenden Nadeln, die sich schwerer in Wasser lösen, als die des Chlorhydrats.

Die Base verbindet sich mit Schwefelkohlenstoff, damit α -methylpiperidylsulfocarbaminsäures α -Methylpiperidin $C_6H_{12}N, CS_2, H, C_6H_{13}N$ bildend. Diese in Wasser, Alkohol, Benzol und anderen leicht lösliche Substanz krystallisirt besonders schön aus Aether oder Schwefelkohlenstoff. Sie bildet farblose Nadeln, schmilzt bei 118° und sublimirt in höherer Temperatur ohne sich zu zersetzen, verflüchtigt sich indess schon etwas bei 100° ¹²⁾.

β -Methylpiperidin, β -Pipecolin, β -Picolinhexahydrür $C_5H_9(CH_3)NH$, in analoger Weise wie die vorige Base durch Reduction aus β -Picolin zu erhalten, ist ein farbloses, zwischen 124° und 126° siedendes Oel, welches einen dem Piperidin ähnlichen Geruch und das spec. Gew. von 0,8884 bezogen auf Wasser von 4°, oder 0,8698 bezogen auf Wasser von 0° besitzt. Es ist in Wasser leicht löslich und anscheinend in jedem Verhältniss damit mischbar ¹⁷⁾.

Das Jodhydrat $C_6H_{13}N + HJ$ bildet lange farblose Nadeln vom Schmelzpunkt 131°.

Die Jodcadmiumverbindung $(C_6H_{13}N, HJ)_2, CdJ_2$ ist ein weisser krystallinischer Niederschlag, der mit Wasser erhitzt ein Oel bildet, das sich allmählig löst. Beim Erkalten der Lösung scheidet sich dann die Verbindung in schönen weissen, bei 144° bis 145° schmelzenden Tafeln aus.

Das Chloroplatinat $(C_6H_{13}N)_2, PtCl_6H_2$ (bei 100° bis 110°) bildet orangefarbene Prismen, ist ziemlich leicht in Wasser löslich und verwittert schnell an der Luft.

Das Goldsalz $C_6H_{13}N, AuCl_4H$ ist gelb, krystallinisch, leicht in Wasser löslich und schmilzt bei 130° bis 131°.

Das Pikrat $C_6H_{13}N, C_6H_5(NO_2)_3OH$ ist ziemlich leicht in Wasser und Alkohol löslich und bildet hellgelbe, bei 136° bis 138° schmelzende Nadeln ¹⁴⁾.

Wird β -Methylpiperidin in methylalkoholischer Lösung mit einem kleinen Ueberschuss von Jodmethyl auf dem Wasserbad erhitzt, so entsteht das Jodmethyladditionsproduct des Methyl- β -methylpiperidins, Methyl- β -pipecolins

⁴⁾ E. Fischer, Ebend. 17, S. 1792. — ⁵⁾ Canzoneri u. Spica, Ebend. 18, Ref. S. 331. — ⁶⁾ Dürkopf, Ebend. 18, S. 920. — ⁷⁾ Ladenburg, Ebend. 17, S. 390; 18, S. 2962. — ⁸⁾ Wischnegradsky, Bull. soc. chim. 33, p. 533. — ⁹⁾ Ladenburg, Ber. 9, S. 439, 2578. — ¹⁰⁾ Ladenburg, Ebend. 18, S. 1588, 2964. — ¹¹⁾ Liebrecht, Ebend. 18, S. 2969; 19, S. 2587. — ¹²⁾ Ladenburg u. Roth, Ebend. 18, S. 47. — ¹³⁾ Ladenburg, Ebend. 19, S. 2584. — ¹⁴⁾ Hesekei, Ebend. 18, S. 910. — ¹⁵⁾ Hesekei, Ebend. 18, S. 3099. — ¹⁶⁾ Dürkopf, Ebend. 18, S. 3432; Dürkopf u. Schlaugk, Ebend. 20, S. 1660. — ¹⁷⁾ Stühr, Ebend. 20, S. 2765. — ¹⁸⁾ Schultz, Ebend. 20, S. 2720. — ¹⁹⁾ Bally, Ebend. 20, S. 2590. — ²⁰⁾ Paal u. Strasser, Ebend. 20, S. 2765.

$C_6H_9(CH_3)_2N \cdot CH_3J$, welches aus der alkalischen Lösung durch festes Kalihydrat abgeschieden werden kann und aus Wasser in weissen, bei $192,5^{\circ}$ schmelzenden Nadeln krystallisirt. Wird dasselbe mit Chlorsilber und Wasser digerirt und dann die Lösung mit Platinchlorid versetzt, so bildet sich das Chloroplatinat $(C_7H_{15}N \cdot CH_3)_2 \cdot PtCl_6$ als ein hellorangefarbener Niederschlag, der sich schwer in Wasser, nicht in Alkohol und Aether löst¹⁶⁾.

γ -Methylpiperidin $C_6H_{13}N$, wird durch Reduction des γ -Methylpyridins erhalten, ist jedoch noch nicht näher beschrieben worden⁷⁾.

α, α' -Dimethylpiperidin $C_8H_9(C_2H_5)_2N$ ist vielleicht das Hexahydrür, das aus dem aus käuflichem Picolin gewonnenen Lutidin erhalten wird. Dasselbe ist eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit von 0,8492 spec. Gew. bei 14° , löslich in jedem Verhältniss in Wasser, Alkohol und Aether, siedet bei 127° bis 130° und bildet mit den Säuren krystallisirbare Salze.

α, γ -Dimethylpiperidin, α, γ -Hydrolutidin, α, γ -Lupetidin $C_8H_9(CH_3)_2N$ wird durch Reduction des α, γ -Lutidins erhalten. Es siedet bei 140° bis 142° , ist in Wasser leicht löslich, besonders aber in Alkohol und Aether, reagirt stark alkalisch, besitzt bei 0° ein spec. Gew. von 0,8615 und bildet mit Schwefelkohlenstoff eine zähe, mit Benzoylchlorid eine krystallinische Masse. Das Chlorhydrat $C_7H_{15}N \cdot HCl$ krystallisirt in langen farblosen, bei 235° schmelzenden Nadeln; das Chloroplatinat $(C_7H_{15}N)_2 \cdot PtCl_6H_2$ in kleinen Nadeln; das Bromhydrat $C_7H_{15}N \cdot HBr$ in compacten kurzen Nadeln⁸⁾.

Trimethylpiperidin würde nach Ladenburg das Hydrocollidin sein, vorausgesetzt dass das Collidin drei Methylgruppen enthält (s. unten, vergl. auch¹⁶⁾).

Ein Jodtrimethylpiperidin $C_8H_{16}JN$ bildet sich beim Erhitzen von Vinylacetonin mit Jodwasserstoffsäure. Daselbe krystallisirt aus Aether in farblosen rectangulären Prismen, welche bei 60° schmelzen und in Wasser fast unlöslich sind. Das in Wasser sehr schwer lösliche jodwasserstoffsäure Salz ist nach $C_8H_{16}JN \cdot HJ$ zusammengesetzt⁴⁾.

Tetramethylpiperidin. Ein Jodderivat desselben $C_8H_{18}JN$ wird beim Erhitzen von Triacetonin mit Jodwasserstoffsäure erhalten. Die aus dem Jodhydrat durch Kalilauge abgeschiedene Base krystallisirt aus Aether in farblosen Tafeln, schmilzt bei 90° , ist in Wasser unlöslich, dagegen in Alkohol, Aether und Chloroform leicht löslich. Sein in Wasser sehr leicht lösliches Chlorhydrat wird in dieser Lösung durch Natriumamalgam entjodet, wobei vielleicht Tetramethylpiperidin entsteht⁴⁾.

Bei der Einwirkung von Natriumamalgam oder Natrium auf in absolutem Alkohol gelöstes Dehydrotriacetonin bildet sich eine Flüssigkeit von 152° Siedep., welche ein Gemenge von Di-, Tri- und Tetramethylpiperidin zu sein scheint⁶⁾.

α, β -Methyläthylpiperidin (?), Hydrocollidin, Copellidin $C_8H_{17}N$ ⁹⁾ wird durch Reduction aus Aldehydcollidin (das Methyläthylpyridin zu sein scheint) dargestellt. Dasselbe ist eine ölige, farblose, stark alkalisch reagirende Flüssigkeit, gegen Licht und Luft beständig und zwischen 162° bis 164° siedend. Bei 0° hat es ein spec. Gew. von 0,8553; bei $15^{\circ} = 0,8546$, bezogen auf Wasser von 4° ; es löst sich ziemlich schwer in Wasser und wirkt auf den Thierkörper ähnlich wie Coniin, jedoch weit schwächer. Seine Salze krystallisiren im Ganzen genommen schwierig. Das salzsaure Salz bildet farblose, bei 171° schmelzende Nadeln; das Bromhydrat $C_8H_{17}N \cdot HBr$ büschelförmig vereinigte, bei 165° schmelzende Nadeln; das Chloroplatinat $(C_8H_{17}N)_2 \cdot PtCl_6H_2$ gelbe Nadeln, die nach dem Trocknen (bei 105°) zwischen 145° bis 147° schmelzen; das in heissem Wasser lösliche Goldsalz $C_8H_{17}N \cdot AuCl_4H$ hübsche, anscheinend quadratische Prismen.

Das Nitrosocopellidin ist ein dunkelbraunes Oel, welches bei 80 mm Druck zwischen 166° und 168° siedet.

Das Copellidin bildet mit Benzoylchlorid bei gewöhnlicher Temperatur alsbald eine blendend weisse Krystallmasse, mit Essigsäureanhydrid auf 160° erhitzt das bei 254° siedende Acetylcopellidin $C_8H_{16}N \cdot C_2H_3O$. Letzteres ist eine schwach gelbliche, neutral reagirende und bezüglich des Geruches an Nicotin erinnernde Flüssigkeit.

Wird die Base in methylalkoholischer Lösung mit Jodmethyl zusammengebracht, so bildet sich Dimethyläthylpiperidinmethyljodid, Dimethylcopellidinmethyljodid $C_9H_{16}(CH_3)_2N \cdot CH_3J$, das in langen weissen Nadeln krystallisirt und sich leicht in Wasser löst, woraus es Natronlauge wieder abscheidet. Die aus diesem Jodid durch Destillation mit Kalilauge abgeschiedene Base ist das Dimethyläthylpiperidin, Methylcopellidin $C_8H_{16}(CH_3)_2N$, welches bei 164° bis 165° siedet und ein farbloses, stark alkalisch reagirendes, in Wasser wenig lösliches Oel ist. Sein bromwasserstoffsäures Salz krystallisirt in weissen, zu Warzen vereinigten, bei 151° schmelzenden Nadeln.

Behandelt man dagegen das Dimethylcopellidiniumjodid mit Chlorsilber, so resultirt das Chlorid, welches nun mit Platinchlorid ein Chloroplatinat $[C_8H_{16}(CH_3)_2NCH_3]_2PtCl_6$ in schönen gelben Octaëdern giebt. Das Quecksilbersalz $[C_8H_{16}(CH_3)_2N \cdot CH_2Cl]_2HgCl_2$ krystallisirt in weissen Nadeln. Wird ferner das Jodid durch feuchtes Silberoxyd in das Hydroxyd übergeführt und dieses erhitzt, so destillirt bei 171° bis 172° Dimethylcopellidin, Trimethyläthylpiperidin über, das eine farblose, stark alkalisch reagirende Flüssigkeit ist, von widerlichem, an Trimethylamin erinnerndem Geruch. Sein spec. Gew. ist bei $25^\circ = 0,7816$ (bezogen auf Wasser von 40°). Sein Chlorhydrat giebt mit Platinchlorid ein Doppelsalz $[C_8H_{15}(CH_3)_2N]_2PtCl_6H_2$ in gelben seideglänzenden Nadeln.

Mit Jodmethyl verbindet sich diese Base von Neuem, Trimethylcopellidiniumjodid, Trimethyläthylpiperidinmethyljodid bildend.

α -Aethylpiperidin $C_8H_{10}(C_2H_5)N$, durch Einwirkung von Natrium auf alkoholische α -Aethylpyridinlösung zu erhalten, ist eine farblose, bei 142° bis 144° siedende, nach rechts drehende Flüssigkeit, deren Geruch gleichzeitig an den des Coniins und Piperidins erinnert. Bei 0° ist sein spec. Gew. 0,8674. Sein Chlorhydrat bildet schöne luftbeständige Nadeln; sein Chloroplatinat $[C_8H_{10}(C_2H_5)N]_2PtCl_6H_2$ grosse, bei 178° schmelzende Blätter⁷⁾.

β -Aethylpiperidin dürfte wahrscheinlich aus dem von Wischnegradsky⁸⁾ aus Cinchonin erhaltenen Cincholutidin darstellbar sein.

γ -Aethylpiperidin $C_8H_{10}(C_2H_5)N$, aus dem γ -Aethylpyridin in entsprechender Weise wie die α -Verbindung aus dem α -Aethylpyridin darzustellen, ist flüssig, siedet bei 156° bei 158° , riecht unangenehm und löst sich wenig in Wasser, jedoch in kaltem leichter als in heissem. Bei 0° ist sein spec. Gew. 0,8759. Das in kaltem Wasser schwer lösliche Platinsalz $(C_7H_{15}N)_2PtCl_6H_2$ bildet gelbe Blättchen, welche bei 173° bis 174° schmelzen. Das Goldsalz $C_7H_{15}N, AuCl_4H$ fällt ölig nieder, erstarrt indess alsbald krystallinisch⁷⁾.

α, α' -Methyläthylpiperidin $C_8H_{17}N$, aus α -Methyl- α' -äthylpyridin durch Reduction mit Natrium zu gewinnen, ist ölig, siedet zwischen 147° und 151° , reagirt stark alkalisch, riecht stechend ammoniakalisch, an den Geruch von faulendem Heu erinnernd, raucht schwach an der Luft und bildet mit Salzsäure das in Wasser und Alkohol sehr leicht lösliche und in Nadeln krystallisirende Salz $C_8H_{17}N, HCl$ ¹⁸⁾.

α, γ -Methyläthylpiperidin $C_8H_{17}N$, aus dem entsprechenden Collidin zu erhalten, ist ölig, siedet bei 155° bis 160° und bildet mit Salzsäure in Alkohol und Wasser äusserst leicht lösliche Nadeln¹⁸⁾.

α -Propylpiperidin $C_8H_{10}(C_3H_7)N = C_5H_{10}N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$ wird durch Einwirkung von Natrium auf α -Allylpyridin in alkoholischer Lösung gewonnen. Das durch Destillation gereinigte, jedoch optisch inactive Product lässt sich in seiner Auflösung in Wasser als Chlorhydrat durch Einlegen von rechts weinsaurem Coniin in Rechts- α -propylpiperidin und Links- α -propylpiperidin zerlegen, wovon das erstere identisch mit Coniin ist. Die Trennung der beiden Basen scheint auch mittelst ihrer Jodcadmiumsalze möglich zu sein, wobei das Links- α -propylpiperidinsalz als das löslichere in der Mutterlauge des Coniinsalzes bleibt⁹⁾.

α -Isopropylpiperidin $C_8H_{17}N$ wird aus dem α -Isopropylpyridin und, wie es den Anschein hat, auch aus dem α -Propylpyridin durch Reduction gewonnen. Dasselbe siedet bei $159,5^\circ$ bis 160° und lässt sich anscheinend nicht in optisch active Isomere zerlegen. Sein Platindoppelsalz bildet monokline Prismen mit dem Axenverhältniss $a : b : c = 0,9769 : 1 : 1,3848$; sein Jodcadmiumsalz ebenfalls monokline Krystalle¹⁰⁾.

γ -Phenylpiperidin $C_6H_5 \cdot C_5H_{10}N$, durch Einwirkung von Natrium auf γ -Phenylpyridin in alkoholischer Lösung zu gewinnen, ist eine starke Base, in Wasser fast unlöslich, schmilzt bei $57,5^\circ$ bis 58° , siedet bei 255° bis 257° , zieht Kohlensäure aus der Luft an, bildet mit Salzsäure Nadeln, die, wie überhaupt die Salze dieser Base, leicht löslich sind. Das Platinsalz krystallisirt in orange-farbenen, bei 204° bis 207° schmelzenden Blättchen¹⁹⁾.

γ -Phenyldimethylpiperidin, γ -Phenylpiperidin $C_6H_5 \cdot C_5H_8(CH_3)_2N$, in analoger Weise wie die vorige Base zu erhalten, bildet ein farbloses, bei 274° unter 731 mm Druck siedendes und bei -16° noch nicht erstarrendes Oel von eigenartigem Geruch. Sein Chlorhydrat und Nitrat $C_{12}H_{19}N, NO_2H$ krystallisiren in schönen Prismen, sein Platinsalz $(C_{12}H_{19}N)_2PtCl_6H_2$ bildet goldfarbene, bei 237° schmelzende Blättchen¹⁹⁾.

α, α' -Diphenylpiperidin $C_{17}H_{19}N$, in entsprechender Weise aus α, α' -Diphenylpyridin dargestellt, ist ein gelblich gefärbtes, dickflüssiges Oel von schwach basischem Geruch, das unter geringer Zersetzung bei sehr hoher Temperatur destillirt. Das salzsaure Salz ist in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich und

krystallisirt daraus in weissen Nadeln. Gold- und Platinchlorid erzeugen in der wässerigen Lösung des Chlorhydrats ölige, bald erstarrende Doppelsalze. In ähnlicher Form scheidet sich auch die Nitrosoverbindung aus²⁰⁾.

Dipiperidin, Dipiperidyl $C_{10}H_{20}N_2$ ¹¹⁾.

Diese Base wird durch Einwirkung von Natrium auf Nicotin in alkoholischer Lösung erhalten und von dem noch unveränderten Nicotin durch Fällen mit Platinchlorid getrennt, wobei das Dipiperidin gelöst bleibt. Es ist eine farblose Flüssigkeit von eigenthümlichem, an Piperidin erinnerndem Geruch. Sein specif. Gewicht auf Wasser von 4° bezogen ist 0,9561. Es ist für sich linksdrehend, wird bei — 20° noch nicht fest, erstarrt indess in einer Mischung von Kohlensäure und Aether zu einer amorphen Masse. Mit den Wasserdämpfen verflüchtigt es sich schwer, siedet jedoch für sich unzersetzt. In Wasser, Alkohol und Aether löst es sich leicht und färbt sich am Licht unter dem gleichzeitigen Einfluss der Luft gelb.

Das Dipiperidin zeigt stark basische Eigenschaften; es bläut rothes Lackmuspapier und bräunt Curcumpapier. Seine einfachen Salze sind in Wasser sehr leicht löslich und schwer krystallisirbar, seine Doppelsalze krystallisiren indess zum Theil gut. Mit Jodwasserstoffsäure und Jod bildet es ein in schönen braunen Nadeln krystallisirendes Superjodid $C_{10}H_{20}N_2 \cdot 2(HJ_3)$. Das salzsaure Salz krystallisirt aus absolutem Alkohol, ist jedoch zerfliesslich. Das aus ganz concentrirter Lösung erhaltene Platinsalz $C_{10}H_{20}N_2 \cdot PtCl_6H_2$ bildet dunkelrothe, bei 202° schmelzende Krystalle, das aus verdünnter Lösung erhaltene Goldsalz $C_{10}H_{20}N_2 \cdot 2AuCl_4H$ gelbe, bei 131° bis 132° schmelzende Blättchen. Mit Quecksilberchlorid giebt das Chlorhydrat je nach der Concentration der Lösung und der etwa angewandten Menge freier Säure verschiedene Salze. Mit Schwefelkohlenstoff verbindet es sich mit Heftigkeit; das sich leicht verharzende Product löst sich gut in Wasser und Alkohol, weniger in Benzol, nicht in Aether.

Das Dipiperidin ist eine secundäre Base; mit Natriumnitrit giebt es Dinitrosodipiperidin $C_{10}H_{18}N_2(NO)_2$, das sich in Aether und Benzol unvollständig löst, mit Essigsäureanhydrid beim Erhitzen auf 170° Diacetyldipiperidin $C_{10}H_{18}N_2(C_2H_3O)_2$. Letzteres, durch Destillation gereinigt, ist ein schwer flüchtiges braunes Oel, das in salzsaurer Lösung mit Platinchlorid einen braunen amorphen Niederschlag giebt.

Dipiperidin verbindet sich mit Jodmethyl; dabei entstehen anscheinend das jodwasserstoffsäure Salz des Dimethyldipiperidins und Dimethyldipiperidinjodid. Das mit Silberoxyd entjodete Product giebt bei der Destillation ausser Dipiperidin Dimethyldipiperidin und Trimethylpiperidin, welch letztere durch Quecksilberchlorid abgeschieden werden können. Das aus dem betreffenden salzsauren Salze durch Natronlauge abgeschiedene Gemenge lässt sich dann durch Wasser in seine beiden Bestandtheile zerlegen.

Das Dimethyldipiperidin ist ein ziemlich leicht flüssiges, zwischen 230° und 235° siedendes Oel, das sich in Wasser in allen Verhältnissen löst und mit Wasserdämpfen sehr schwer flüchtig ist. Seine Salze sind mit Ausnahme der Quecksilberverbindung sehr leicht löslich und können kaum krystallisirt erhalten werden. Das Quecksilbersalz $C_{10}H_{18}(CH_3)_2N_2 \cdot 2HCl \cdot 2HgCl_2$ bildet undeutliche Krystalle; es ist in heissem Wasser ziemlich leicht löslich. Das Platinsalz $C_{10}H_{18}(CH_3)_2N_2 \cdot PtCl_6H_2$ bildet kleine dunkelrothe Krystalle.

Die Trimethylverbindung ist ein bei 205° bis 212° siedendes gelbes Oel von widerlichem, an Trimethylamin erinnerndem Geruch, unlöslich in Wasser, auch mit den Wasserdämpfen nicht flüchtig. Ihre Salze sind sehr leicht löslich und nicht krystallisirbar. Das Platinsalz $C_{10}H_{17}(CH_3)_3N_2 \cdot PtCl_6H_2$ ist gelbroth, in Wasser sehr leicht löslich, dagegen unlöslich in Alkohol und Aether. O. H.

Piperidincarbonsäuren sind bis jetzt, im engeren Sinne des Wortes, noch nicht dargestellt worden, wohl aber ist ein Phenylderivat einer derselben bekannt, nämlich die α, α' -Diphenylpiperidin- γ -carbonsäure $C_{18}H_{19}NO_4$. Dieselbe entsteht beim Erhitzen von Diphenacetylmalonsäure und Diphenacylessigsäure mit alkoholischem Ammoniak im Einschlussrohre. Wird diese Lösung alledann mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, so scheidet sich α, α' -Diphenylpiperidincarbonsäure ab; darauf wird die Lösung mit Soda schwach alkalisch gemacht und tropfenweise mit verdünnter Essigsäure versetzt, so lange noch ein Niederschlag erfolgt. Die sich hierbei abscheidende Diphenylpiperidincarbonsäure lässt sich in kleinen weissen, ziemlich gut ausgebildeten Krystallen erhalten, die sich in Wasser und den gebräuchlichsten Lösungsmitteln fast gar nicht lösen, leicht dagegen in freiem und kohlensaurem Alkali, verdünnten Mineralsäuren und verdünnter Essigsäure. Ihre Verbindungen mit flüchtigen Säuren werden beim Eindampfen der

wässerigen Lösungen dissociirt, die mit Kalium oder Natrium aus diesen Lösungen durch concentrirtes Alkali als Oel abgeschieden.

Die Nitrosoverbindung $C_5H_7N \cdot NO \cdot (C_6H_5)_2 \cdot CO_2H$ krystallisirt in glänzenden Nadeln, welche sich in Aether, Alkohol und Eisessig leicht lösen, bei 159° schmelzen und in höherer Temperatur sublimiren^{*)}. O. H.

Piperidyl, Piperyl wird das zweiwerthige Radical C_5H_{10} des Piperidins genannt, Dipiperidyl der in Folge des Austritts von je 1 At. Wasserstoff aus zwei solcher Beste entstandene Atomencomplex $C_5H_9 - C_5H_9$. Indess bezeichnet Liebrecht mit dem letzteren Namen, conform dem Dipyridyl, eine Base, keineswegs das Radical derselben; zweckmässig ist jedoch diese Base Dipiperidin zu nennen, unter welchem Namen sie auch hier (s. den Art. Piperidinbasen) beschrieben wurde. O. H.

Piperilenaminphthaläin und Piperilenphthalaminsäure syn. Phталylpiperidid und Piperidylphthalaminsäure s. unter Piperidin (S. 617).

Piperin $C_{17}H_{19}NO_3 = C_6H_{10}N \cdot C_{11}H_9O_3$, ein amidartig als Alkaloid angesprochener Körper, 1819 von Oerstedt¹⁾ entdeckt. Das Piperin ist in den verschiedenen Sorten Pfeffer enthalten, und zwar in dem schwarzen Pfeffer aus Ostindien, den nicht völlig reifen, getrockneten Beeren von *Piper nigrum* L. und in dem weissen Pfeffer von dort, den präparirten reifen oder reiferen Früchten der gleichen Pflanzenspecies, in dem schwarzen Pfeffer oder den Guinea-Cubeben aus Westafrika²⁾, den Früchten von *Cubeba Clusii* Miqu. s. *Piper Afzelianum* und in dem langen Pfeffer (*Piper longum*), den weiblichen Kolben von *Chavica officinarum* (holländische) und *Chavica Roxburghii* (bengalische oder englische lange Pfeffer).

Zur Darstellung des Piperins wird der schwarze Pfeffer mit Alkohol extrahirt, letzterer dann durch Destillation beseitigt und der Rückstand erst mit Wasser abgewaschen, dann mit Aether behandelt, so lange dieser sich noch färbt, wodurch hauptsächlich eine amorphe Substanz, das Chavicin beseitigt wird, hierauf mit etwas Kalilauge abgespült und endlich aus Alkohol oder Petroläther umkrystallisirt³⁾. Oder der zerkleinerte Pfeffer wird mit dem doppelten Gewicht Kalkhydrat und mit so viel Wasser, um die Masse gut kochen zu können, vermischt, dann, nachdem dies Kochen kurze Zeit gedauert hat, die Masse zur Trockne verdampft und der Rückstand mit Aether extrahirt. Nachdem letzterer zum Theil abdestillirt ist, wird die restliche Lösung der freiwilligen Verdunstung überlassen, wobei sich das Piperin in Krystallen abscheidet, das durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol rein erhalten werden kann. Das Chavicin bleibt hierbei in den betreffenden Mutterlaugen. Cazeuue und Caillol⁴⁾ fanden, indem sie das Aetherextract zur Trockne brachten, in dem Pfeffer von Sumatra im Mittel 8,10 Proc. Rohpiperin, in dem schwarzen Pfeffer von Singapore 7,15 Proc., in dem weissen Pfeffer von ebendaher 9,15 Proc. und in dem Pfeffer von Penang 5,24 Proc. Nach Buchheim soll das nach seinem Verfahren erhaltene Rohpiperin fast bis zur Hälfte aus Chavicin bestehen.

Synthetisch ist das Piperin durch Einwirkung von Piperinylchlorid auf Piperidin erhalten worden⁵⁾.

Das Piperin krystallisirt aus heissem Weingeist in grossen farblosen, nach Schabus monoklinen, nach Anderen rhombischen Prismen, die bei 100° oder darüber zu einem blassgelben Oel schmelzen, das beim Erkalten amorph erstarrt. Das specif. Gewicht dieser amorphen Masse ist bei 18° 1,1931 (Wackenroder). Nach Rügheimer schmilzt das Piperin bei 128° bis $129,5^{\circ}$ und erstarrt beim Erkalten krystallinisch. Für sich ist es fast geschmacklos, allein seine alkoholische Lösung schmeckt scharf pfefferartig. Es löst sich in 30 Thln. kaltem, gleichen Theilen kochendem Weingeist (Wittstein), in 60 Thln. (Merck), 100 Thln. kaltem Aether, leichter in warmem, ferner in Beuzol, in Petroläther und

^{*)} Paal u. Strasser, Ber. 20, S. 2762.

Piperin: ¹⁾ Oerstedt, Gmelin's Handb. d. org. Chem. 7, S. 490. — ²⁾ Stenhouse, Ann. Chem. 95, S. 106. — ³⁾ Buchheim, Pharm. J. Trans. [3] 7, p. 315. — ⁴⁾ Cazeuue u. Caillol, Bull. soc. chim. 27, p. 290. — ⁵⁾ Rügheimer, Ber. 15, S. 1391. — ⁶⁾ Hlasiwetz u. Rochleder, Wien. Acad. Ber. 5, S. 447. — ⁷⁾ Dragendorff, Unters. aus d. pharmakol. Institut in Dorpat 1871, S. 284. — ⁸⁾ v. Babo u. Keller, J. pr. Chem. 72, S. 53; Strecker, Ann. Chem. 105, S. 317; Foster, Ebend. 124, S. 115; Fittig u. Mielck, Ebend. 152, S. 25. — ⁹⁾ Wanklyn u. Chapman, JB. 1868, S. 296. — ¹⁰⁾ Jörgensen, Ber. 2, S. 463. — ¹¹⁾ Varrentrapp u. Will, Ann. Chem. 39, S. 283. — ¹²⁾ Galetly, Chem. Centr. 1856, S. 606. — ¹³⁾ Hinterberger, Ann. Chem. 77, S. 204.

anderen flüchtigen Oelen. In seinen Lösungen übt es keine Wirkung auf die Ebene des polarisirten Lichtes aus (Bouchardat). Von dem elektrischen Strome wird es lebhaft angegriffen⁶⁾, von concentrirter Salpetersäure in ein orangerotheres Harz übergeführt, von concentrirter Schwefelsäure mit hellgelber Farbe gelöst⁷⁾, welche Lösung nach und nach braun und olivengrün wird, in alkoholischer Lösung durch Kalihydrat zu Piperidin und Piperinsäure verseift⁸⁾. Beim Erhitzen mit Kali- oder Natronkalk entbindet es Piperidin, beim Erhitzen mit Kalihydrat schliesslich unter Wasserstoffentwicklung auch etwas Ammoniak (Gerhardt). Kaliumpermanganat reducirt es sowohl in saurer wie in alkalischer Lösung, wobei im letzteren Falle fast sämmtlicher Stickstoff in Form von Ammoniak erhalten wird⁹⁾. Mit Brom giebt es ein eigenthümliches amorphes Product (Gerhardt), mit 2 At. Jod in Jodkalium gelöst in alkoholischer Lösung stahlblaue Nadeln ($C_{17}H_{19}NO_3$)₂.HJ₃¹⁰⁾.

Das Piperin löst sich nicht merklich in verdünnten Säuren und vermag daher in solcher Weise keine Salze zu bilden. Eine Verbindung mit Salzsäure $C_{17}H_{19}NO_3$.HCl wird jedoch erhalten, wenn die Substanz mit trockenem Salzsäuregas, zuletzt bei etwa 100°, behandelt wird. Die geschmolzene Masse erstarrt alsdann beim Erkalten¹¹⁾ krystallinisch; Wasser zersetzt indess diese Verbindung sofort in Piperin und Salzsäure. Es reagirt entsprechend anderen Amidn vollkommen neutral. Wie jene so giebt auch das Piperin mit Metallchloriden Verbindungen, so mit Chlorcadmium¹²⁾ in salzsaurer Lösung strohgelbe Nadeln $2(C_{17}H_{19}NO_3.HCl) + 4\frac{1}{2}CdCl_2 + 3H_2O$, mit Quecksilberchlorid¹³⁾ gelbe glänzende Krystalle $(C_{17}H_{19}NO_3)_2.HCl.HgCl_2$, nicht in Wasser, schwer in concentrirter Salzsäure und kaltem Weingeist, leichter in heissem Weingeist löslich, mit Platinchlorid grosse, morgenrothe, rhombische Krystalle $(C_{17}H_{19}NO_3)_2.PtCl_6H_2$, die etwas über 100° schmelzen, sich wenig in Wasser lösen und damit theilweise in Piperin und Chlorplatinwasserstoffsäure zerfallen¹¹⁾. O. H.

Piperinid nennt Fittig das den aus Piperinsäuretetraabromid erhaltenen Bromverbindungen $C_{12}H_8Br_2O_4$ und $C_{12}H_8Br(OH)O_4$ zu Grunde liegende Anhydrid $C_{12}H_{10}O_4$ (s. unter Piperinsäure, S. 634).

Piperinsäure $C_{12}H_{10}O_4$ ¹⁾ = $C_6H_3:(O_2CH_2).(CH:CH.CH:CH.CO_2H)$, von v. Babo und Keller²⁾ zuerst dargestellt, entsteht beim Verseifen des Piperins in alkoholischer Lösung. Dabei verfährt man zweckmässig in der Art, dass man 100 g Piperin und 100 g Kalihydrat mit der zur Lösung hinreichenden Menge Alkohol in geschlossenen Gefässen 5 bis 6 Stunden auf 100° erhitzt³⁾ oder 1 Thl. fein geriebenes Piperin und 1 Thl. Kalihydrat mit der fünffachen Menge gewöhnlichen Alkohols 24 Stunden lang am Rückflusskühler kocht⁴⁾. Das sich hierbei bildende Kaliumsalz der Piperinsäure scheidet sich in kleinen Blättchen ab; durch wiederholte Krystallisation aus möglichst wenig heissem Wasser unter Beigabe von etwas Thierkohle wird es vollkommen rein erhalten. Aus diesem Salze wird alsdann die Piperinsäure durch Schwefel-, Salz- oder Essigsäure als ein voluminöser, gallertartiger, jedoch krystallinischer Niederschlag erhalten, welche durch Umkrystallisiren aus kochendem Alkohol gereinigt werden kann.

Die Piperinsäure bildet fast farblose, haarfeine, verfilzte Nadeln, ist in Wasser beinahe unlöslich, schwer löslich in kaltem Alkohol (1 Thl. Säure erfordert 275 Thle. absoluten Alkohol zur Lösung), leicht in kochendem Alkohol, schwer löslich in Aether und Benzol, unlöslich in Schwefelkohlenstoff und Petroleum. Sie schmilzt bei 212° bis 213°, sublimirt wenige Grade darüber erhitzt, wobei ein brauner Rückstand bleibt, während das Sublimat deutlich nach Piperonal riecht. Mit reinem Wasser lässt sie sich tagelang auf 230° erhitzen, ohne sich merklich zu zersetzen, bei 235° bis 240° erleidet sie aber eine tiefgreifende Zersetzung, wobei Kohlensäure entsteht und sich ein dunkelbrauner, aus verschiedenen Substanzen bestehender Harzkuchen absetzt. Wasser, dem eine sehr geringe Menge Salzsäure beigeigt ist, bewirkt anscheinend diese Zersetzung schon unter 160°, concentrirte Salzsäure selbst unter 100°. Mit Salpetersäure in Berührung, auch wenn dieselbe sehr schwach ist, geht sie in einen orangefarbenen Körper über, welcher, mit Kaliumhydroxyd erhitzt, Piperonal entbindet. Bei Anwendung von $\frac{1}{2}$ Volum Salpetersäure von 1,4 spec. Gew. auf die heisse verdünnte Lösung des piperin-

Piperinsäure: 1) Strecker, Ann. Chem. 105, S. 317. — 2) v. Babo u. Keller, J. pr. Chem. 72, S. 53. — 3) Foster, Ann. Chem. 124, S. 115. — 4) Fittig u. Mielck, Ebend. 152, S. 25. — 5) Strecker, Ebend. 118, S. 280. — 6) Fittig u. Buri, Ebend. 216, S. 171. — 7) Regel, Ber. 20, S. 414. — 8) Fittig u. Mielck, Ann. Chem. 172, S. 151. — 9) Weinstein, Ebend. 227, S. 41. — 10) Berthelot, Chem. Centr. 1885, S. 854.

sauen Kaliums entsteht unter stürmischer Entwicklung von rothen Dämpfen ausser Piperonal ein rother, lockerer, amorpher Körper, der in Wasser, Alkohol, Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Benzol nur spurenweise löslich ist, beim längeren Kochen mit verdünnter Salpetersäure indess gelöst wird, wobei der Geruch nach Blausäure auftritt, während die Lösung Oxalsäure enthält. Durch concentrirte Schwefelsäure wird Piperinsäure zersetzt, wobei anfänglich blutrothe Färbung der Lösung statthat, auf welche Verkohlung folgt. Durch Brom wird je nach dem eingehaltenen Modus Monobrompiperonal oder ein Derivat der Piperhydronsäure gebildet. Durch Phosphorpentachlorid wird die Säure alsbald zersetzt; nach kurzer Zeit wird die vorher feste Masse unter Bildung von Phosphoroxychlorid flüssig, während sich nun zinnoberrothe Krystalle abscheiden. Nach Rügheimer entsteht bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Piperinsäure unter Anderem etwas Piperinylchlorid. Piperinsäure (1 g) wird ferner beim Kochen mit chromsaurem Kalium (10 g) und concentrirter Schwefelsäure (15 g), die vor dem Zufügen mit dem vierfachen Volum Wasser verdünnt wurde, fast vollständig zu Kohlensäure verbrannt, beim Kochen des Kaliumsalzes mit Kaliumpermanganat zu Piperonal, Piperonyl-, Oxal- und Kohlensäure oxydirt.

Beim Schmelzen mit Kalihydrat bildet sich unter Wasserstoffentwicklung Protocatechusäure, Oxalsäure und Kohlensäure: $C_{12}H_{10}O_4 + 8H_2O = C_7H_6O_4 + C_2H_4O_2 + C_2O_4H_2 + CO_2 + 14H^+$. Durch Jodwasserstoffsäure wird sie beim Erhitzen zersetzt, keineswegs zu einer Hydrosäure reducirt; durch Natriumamalgam dagegen in α -Hydropiperinsäure übergeführt, unter Umständen auch in β -Hydropiperinsäure⁶⁾.

Die Piperinsäure entwickelt mit 1 Mol. NaOH bei 16° 2,54 Calorien¹⁰⁾; sie ist eine schwache einbasische Säure, die in ihrer alkoholischen Lösung Lackmus kaum röthet, gleichwohl mit den Basen meist gut krystallisirende Salze bildet.

Piperinsaures Kalium $C_{12}H_9O_4K$ krystallisirt in rhombischen Blättchen, die sich leicht in kochendem, weniger in kaltem Wasser lösen, schwer in Alkohol, nicht in Aether.

Piperinsaures Natrium ist ein weisses Krystallpulver, schwer löslich in kaltem, leicht in heissem Wasser.

Piperinsaures Ammonium $C_{12}H_9O_4 \cdot NH_4$, prächtige, atlasglänzende, rhombische Schuppen.

Piperinsaures Barium $(C_{12}H_9O_4)_2Ba$, ein lockeres, aus mikroskopischen Nadeln bestehendes weisses Pulver, schwer löslich in heissem Wasser, jedoch leichter als in kaltem Wasser.

Piperinsaures Kupfer, äusserst feine, sternförmig gruppirte, himmelblaue Nadeln, durch Vermischen von piperinsaurem Kalium, schwefelsaurem Kupfer und einigen Tropfen Ammoniak zu erhalten; anscheinend ein basisches Salz.

Piperinsaures Silber $C_{12}H_9O_4Ag$ ist ein farbloses, kaum krystallinisches Pulver.

Piperinsaures Aethyl $C_{12}H_9O_4 \cdot C_2H_5$, durch Einwirkung von Jodäthyl auf das Kaliumsalz zu erhalten, bildet farblose, bei 70° bis 72°²⁾, 77° bis 78°⁴⁾ schmelzende Krystallschuppen. Es zersetzt sich in der Hitze mit Acroleingeruch, scheint daher nicht flüchtig zu sein.

α - und β -Hydropiperinsäure⁶⁾.

Beide Säuren bilden sich bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf piperinsaures Kalium, jedoch die β -Säure nur dann, wenn die Lösung stark alkalisch geworden ist.

Die α -Hydropiperinsäure $C_{12}H_{12}O_4$ wurde zuerst von Foster dargestellt, dann namentlich von Fittig und seinen Mitarbeitern näher untersucht. Sie krystallisirt aus Alkohol in langen, bei 64°⁶⁾, 70,5° bis 71,5°⁹⁾, 78°⁷⁾ schmelzenden farblosen Nadeln, löst sich wenig in kaltem, etwas mehr in heissem Wasser, in letzterem Falle eine stark sauer reagirende Lösung gebend. In Alkohol löst sich die Säure in jedem Verhältniss, auch sehr leicht in Aether, woraus sie beim Verdunsten in derben monoklinen Krystallen anschiesst.

Concentrirte Schwefel- und Salpetersäure lösen die Säure mit rother Farbe. Salpetersäure, die mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt ist, wirkt beim Erwärmen heftig auf sie ein unter Bildung einer Lösung, aus welcher Wasser eine halbflüssige Nitrosäure abscheidet, während etwas Oxalsäure gelöst bleibt. Jodwasserstoffsäure schwärzt die Hydrosäure und zersetzt sie vollständig. Von einem Gemisch von chromsaurem Kalium und verdünnter Schwefelsäure wird sie rasch oxydirt, wobei sich Kohlensäure und etwas Essigsäure bildet, nicht minder leicht von Kaliumpermanganat; in letzterem Falle entsteht Piperonal, Piperonylsäure und Oxypiperhydrolacton. Auch gegen Brom verhält sich die α -Hydrosäure

genau wie Piperinsäure; ingeleichen entsteht beim Schmelzen mit Kalihydrat unter Wasserstoffentwicklung Protocatechusäure. Wird dagegen die alkalische Lösung der α -Säure längere Zeit im Wasserbade erwärmt, so geht diese Säure vollständig in β -Hydropiperinsäure über. Die α -Hydropiperinsäure ist einbasisch.

Das Kaliumsalz $C_{12}H_{11}O_4K + C_{12}H_{12}O_4$ wird beim Kochen einer Lösung von α -Hydropiperinsäure in nahezu absolutem Alkohol mit trockenem Kaliumcarbonat erhalten. Es krystallisirt in strahlig geordneten Nadeln und wird durch Wasser in das neutrale Kaliumsalz $C_{12}H_{11}O_4K$ und freie Säure zersetzt.

Das Ammoniumsalz $C_{12}H_{11}O_4 \cdot NH_4$ krystallisirt aus Wasser in kleinen glänzenden Blättchen.

Das Bariumsalz $(C_{12}H_{11}O_4)_2 \cdot Ba$ bildet kleine, in Wasser wenig lösliche Nadeln.

Das Calciumsalz $(C_{12}H_{11}O_4)_2Ca + (2H_2O?)$, durch Kochen der Säure mit Kalkmilch, Filtriren der noch heissen Flüssigkeit und Ausscheiden des überschüssigen Kalkes mittelst Kohlensäure erhalten, oder auch durch Fälln einer ziemlich concentrirten Lösung von α -hydropiperinsaurem Ammonium mit Chlorcalcium, bildet kleine Nadeln, die sich sehr wenig in Wasser lösen und an der Luft verwittern.

Das Silbersalz $C_{12}H_{11}O_4Ag$ ist ein krystallinischer, in kaltem Wasser fast unlöslicher Niederschlag.

Der Aethylester entsteht nach Foster, wenn eine Lösung von α -Hydropiperinsäure in wasserfreiem Alkohol mit Chlorwasserstoffgas gesättigt und einige Stunden auf 130° erhitzt wird. Derselbe ist eine neutrale braune Flüssigkeit, schwerer als Wasser und darin unlöslich. Seine ätherische Lösung giebt bei dem Sättigen mit Ammoniakgas eine halbfeste Masse, wahrscheinlich das α -Hydropiperamid⁵⁾.

β -Hydropiperinsäure $C_{12}H_{12}O_4$ entsteht leicht aus der α -Säure, wenn 1 Thl. derselben in 10 Thln. 10 proc. Natronlauge gelöst und auf dem Wasserbade längere Zeit erwärmt wird. Aus starkem Alkohol krystallisirt die β -Säure in farblosen, dünnen, bei 130° bis 131° schmelzenden Nadeln; sie ist in allen üblichen Lösungsmitteln schwerer löslich als die α -Säure und bildet mit Calcium ein in kaltem und heissem Wasser schwer lösliches, in feinen farblosen Nadeln krystallisirendes Salz, mit Ammoniak sehr dünne Nadeln, die beträchtlich leichter löslich in Wasser sind als die des entsprechenden Salzes der α -Säure. Brom verwandelt die β -Säure leicht in Brom- β -hydropiperinsäure $C_{12}H_{11}BrO_4$, welche aus heissem Benzol in weissen gestreiften, bei 170° bis 171° schmelzenden Blättchen krystallisirt, sich sehr leicht in kohlensaurem Natrium löst und bei der Behandlung mit Natriumamalgam in Piperhydronsäure übergeht.

Die Brom- β -hydropiperinsäure bildet gut charakterisirte Salze. Davon krystallisirt beispielsweise das Calciumsalz $(C_{12}H_{10}BrO_4)_2Ca$ in hübschen glänzenden Nadeln.

Die alkalische Lösung der β -Säure giebt mit Kaliumpermanganat Monobrompiperonal und als Nebenproduct Monobrompiperonylsäure, Brommethylenhydrocaffeesäure $C_{10}H_9BrO_4$ und Oxalsäure. Die Bildung der Brommethylenhydrocaffeesäure aus Brom- β -hydropiperinsäure lässt sich durch die folgende Gleichung ausdrücken: $C_{12}H_{11}BrO_4 + 4O = C_{10}H_9BrO_4 + C_2O_4H_2$.

Piperhydronsäure⁶⁾.

Diese Säure $C_{12}H_{14}O_4 = CH_2 \begin{smallmatrix} O \\ \diagup \quad \diagdown \end{smallmatrix} C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ entsteht sowohl direct aus β -Hydropiperinsäure als auch aus ihrem Monobromsubstitutionsproduct beim Behandeln derselben mit Natriumamalgam in der Wärme, nicht jedoch aus α -Hydropiperinsäure. Sie krystallisirt aus verdünntem Alkohol in kleinen, dünnen, farblosen Tafeln, schmilzt bei 90° und löst sich in denselben Lösungsmitteln, in welchen sich die beiden Hydropiperinsäuren lösen. Ihr Calciumsalz $(C_{12}H_{13}O_4)_2Ca + H_2O$ krystallisirt aus heissem Wasser in weissen, sehr kleinen, schlecht ausgebildeten Krystallen, die sich schwer in kaltem, leichter in heissem Wasser lösen.

Dibrompiperhydronsäure $C_{12}H_{12}Br_2O_4$ ⁸⁾ bildet sich, wenn zur gut gekühlten Lösung von α -Hydropiperinsäure in Schwefelkohlenstoff langsam 2 At. Brom in dem gleichen Lösungsmittel gelöst hinzugebracht werden. Dabei scheidet sich die Säure in kleinen weissen Krystallkörnern aus, die unlöslich in Wasser, fast unlöslich in kaltem, schwer löslich in warmem Schwefelkohlenstoff sind. Aus Aether, worin sie sich leicht löst, scheidet sie sich beim Verdunsten desselben in Drusen ab, welche aus kleinen, farblosen Krystallen bestehen, die bei 135° bis 136° schmelzen; jedoch steigt der Schmelzpunkt der Säure nach mehrmaligem Um-

krystallisiren bis auf 140°. In kaltem Alkohol ist die fragliche Säure scheinbar unlöslich. Beim Erwärmen löst sie sich aber darin, ohne indess beim Erkalten sich vollständig wieder auszuscheiden. Beim Verdunsten der Lösung hinterbleibt alsdann ein dickflüssiges gelbes, von festen Partikelchen durchsetztes Magma, welches sich in kaltem, kohlen-saurem Natrium nur theilweise löst. Wird die Säure mit überschüssiger Natronlauge gekocht, so verwandelt sie sich in Piperinsäure, während wenn 1 Thl. Dibrompiperhydronsäure mit 1 Thl. wasserfreiem, kohlen-saurem Natrium und 10 Thln. Wasser so lange gekocht wird, bis sich erstere vollständig gelöst hat, Salzsäure alsdann aus der Lösung

Piperoketonsäure $C_{12}H_{12}O_5$ ausfällt⁹⁾. Ein Theil der Ketonsäure bleibt übrigens gelöst, welcher durch Ausschütteln mit Aether gewonnen werden kann. Die aus Schwefelkohlenstoff umkrystallisirte Ketonsäure schmilzt bei 84°. In heissem Wasser ist sie leichter löslich als in kaltem, in Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol sehr leicht löslich, sehr wenig dagegen in Ligroin. Sie ist einbasisch.

Das Calciumsalz $(C_{12}H_{11}O_5)_2Ca$ wird in strahlig gruppirten krystallinischen Aggregaten erhalten.

Das Silbersalz $C_{12}H_{11}O_5Ag$ ist ein weisser Niederschlag, welcher durch Kochen mit Wasser rasch zersetzt wird, trocken sich jedoch gegen Licht und Wärme unempfindlich zeigt.

Der Aethylester, durch Einleiten von Salzsäuregas in die gesättigte alkoholische Lösung der Piperoketonsäure bei 0° zu erhalten, ist ein schwach gefärbtes, in Kältemischung nicht erstarrendes Oel.

Piperhydrolacton $C_{12}H_{12}O_4$ ⁹⁾. 5 g Ketonsäure werden mit 50 ccm Wasser übergossen, auf dem Wasserbad erwärmt und allmählig mit der zehnfachen der theoretisch berechneten Menge Natriumamalgams zusammengebracht. Nach Beendigung der Reaction wird die Lösung mit Salzsäure bis zur sauren Reaction versetzt, kurze Zeit gekocht, erkalten gelassen, mit Soda schwach alkalisch gemacht und mit Aether extrahirt. Der Aether hinterlässt nun bei der Destillation das Lacton als ein hellgelbes, nicht unzersetzt siedendes Oel. Dasselbe geht beim Behandeln mit Basen in die Salze der Oxy-piperhydronsäure $C_{12}H_{13}(OH)O_4$ über, aus welchen es durch Säuren wieder regenerirt werden kann. Immerhin ist die Oxy-piperhydronsäure nicht ganz unbeständig. Wird nämlich die Lösung des Bariumsalzes gut mit Eiswasser abgekühlt und mit Salzsäure vermischt, so fällt die Oxy-säure als ein weisses Krystallpulver nieder, welches aus einem Gemisch von Aether und Ligroin in glänzenden, bei 95° schmelzenden Krystallen anschießt. Bei 110° zersetzt sich jedoch die Säure, indem sie unter Aufschäumen Wasser abgiebt. Auch wenn dieselbe im Exsiccator längere Zeit aufbewahrt bleibt, giebt sie Wasser ab und geht in das flüssige Lacton über; diese Umwandlung erfolgt leicht und rasch beim Kochen mit Wasser. Von den Salzen der Oxy-säure bildet das Bariumsalz $(C_{12}H_{13}O_5)_2Ba$ eine glasige, amorphe Masse, das Silbersalz $C_{12}H_{13}O_5Ag$ einen flockigen Niederschlag⁹⁾.

Oxy-piperhydrolacton $C_{12}H_{12}O_5$, erhältlich bei der Oxydation der α -Hydro-piperinsäure mit Kaliumpermanganat, scheidet sich aus heisser wässriger Lösung bei langsamer Abkühlung derselben in glänzenden langen Nadeln ab, beim schnellen Abkühlen in öligen Tropfen, die allmählig krystallinisch erstarren. Es schmilzt bei 104,5°, löst sich leicht in Kalilauge, in Alkohol, Benzol und Chloroform, nicht in Schwefelkohlenstoff. Brom scheidet aus dem in Chloroform gelösten Oxy-lacton unter Entwicklung von Bromwasserstoff einen Körper in glänzenden Nadeln ab. Wird die Auflösung des Oxy-lactons in concentrirter Kalilauge stark abgekühlt und dann mit Schwefelsäure versetzt, so scheidet sich Dioxypiperhydronsäure $C_{12}H_{14}O_6$ in Form feiner weisser Krystalle ab, die bei 123° schmelzen, deren Bariumsalz $(C_{12}H_{13}O_5)_2Ba$ sich in weissen kugelförmigen, verschiedenartig aggregirten Körnern ausscheidet und deren Silbersalz $C_{12}H_{13}O_5Ag$ weisse Nadeln bildet. Wird diese Säure vorsichtig bis zum Schmelzen erhitzt, so spaltet sie sich in Wasser und Oxy-piperhydrolacton.

Verschieden von dieser Säure ist die durch Kaliumpermanganat aus β -Hydro-piperinsäure erhältliche Dioxypiperhydronsäure, welche bei 185° schmilzt, sich in Alkohol und heissem Wasser leicht löst, sehr schwer dagegen in kaltem Wasser, in Benzol, Schwefelkohlenstoff, Ligroin, Chloroform und Aether. Aus Aether krystallisirt sie in farblosen Nadeln. Ihr Calciumsalz $(C_{12}H_{13}O_6)_2Ca + H_2O$ bildet kleine kugelförmige Körner, ihr Silbersalz $C_{12}H_{13}O_6Ag$ farblose glänzende Schuppen⁷⁾.

Tetrabrompiperhydronsäure, Piperinsäure-tetrabromid $C_{12}H_{10}Br_4O_4$ bildet sich in analoger Art wie die Dibromsäure. Die Tetrabrompiperhydronsäure ist ein weisses, körnig krystallinisches Pulver, welches bei 100° sich schwach

genau wie Piperinsäure; ingeleichen entsteht beim Schmelzen mit Kalihydrat unter Wasserstoffentwicklung Protocatechusäure. Wird dagegen die alkalische Lösung der α -Säure längere Zeit im Wasserbade erwärmt, so geht diese Säure vollständig in β -Hydropiperinsäure über. Die α -Hydropiperinsäure ist einbasisch.

Das Kaliumsalz $C_{12}H_{11}O_4K + C_{12}H_{12}O_4$ wird beim Kochen einer Lösung von α -Hydropiperinsäure in nahezu absolutem Alkohol mit trockenem Kaliumcarbonat erhalten. Es krystallisirt in strahlig geordneten Nadeln und wird durch Wasser in das neutrale Kaliumsalz $C_{12}H_{11}O_4K$ und freie Säure zersetzt.

Das Ammoniumsalz $C_{12}H_{11}O_4 \cdot NH_4$ krystallisirt aus Wasser in kleinen glänzenden Blättchen.

Das Bariumsalz $(C_{12}H_{11}O_4)_2 \cdot Ba$ bildet kleine, in Wasser wenig lösliche Nadeln.

Das Calciumsalz $(C_{12}H_{11}O_4)_2Ca + (2H_2O?)$, durch Kochen der Säure mit Kalkmilch, Filtriren der noch heissen Flüssigkeit und Ausscheiden des überschüssigen Kalkes mittelst Kohlensäure erhalten, oder auch durch Fälln einer ziemlich concentrirten Lösung von α -hydropiperinsaurem Ammonium mit Chlorcalcium, bildet kleine Nadeln, die sich sehr wenig in Wasser lösen und an der Luft verwittern.

Das Silbersalz $C_{12}H_{11}O_4Ag$ ist ein krystallinischer, in kaltem Wasser fast unlöslicher Niederschlag.

Der Aethylester entsteht nach Foster, wenn eine Lösung von α -Hydropiperinsäure in wasserfreiem Alkohol mit Chlorwasserstoffgas gesättigt und einige Stunden auf 130° erhitzt wird. Derselbe ist eine neutrale braune Flüssigkeit, schwerer als Wasser und darin unlöslich. Seine ätherische Lösung giebt bei dem Sättigen mit Ammoniakgas eine halbfeste Masse, wahrscheinlich das α -Hydropiperamid⁵⁾.

β -Hydropiperinsäure $C_{12}H_{12}O_4$ entsteht leicht aus der α -Säure, wenn 1 Thl. derselben in 10 Thln. 10 proc. Natronlauge gelöst und auf dem Wasserbade längere Zeit erwärmt wird. Aus starkem Alkohol krystallisirt die β -Säure in farblosen, dünnen, bei 130° bis 131° schmelzenden Nadeln; sie ist in allen üblichen Lösungsmitteln schwerer löslich als die α -Säure und bildet mit Calcium ein in kaltem und heissem Wasser schwer lösliches, in feinen farblosen Nadeln krystallisirendes Salz, mit Ammoniak sehr dünne Nadeln, die beträchtlich leichter löslich in Wasser sind als die des entsprechenden Salzes der α -Säure. Brom verwandelt die β -Säure leicht in Brom- β -hydropiperinsäure $C_{12}H_{11}BrO_4$, welche aus heissem Benzol in weissen gestreiften, bei 170° bis 171° schmelzenden Blättchen krystallisirt, sich sehr leicht in kohlensaurem Natrium löst und bei der Behandlung mit Natriumamalgam in Piperhydronsäure übergeht.

Die Brom- β -hydropiperinsäure bildet gut charakterisirte Salze. Davon krystallisirt beispielsweise das Calciumsalz $(C_{12}H_{10}BrO_4)_2Ca$ in hübschen glänzenden Nadeln.

Die alkalische Lösung der β -Säure giebt mit Kaliumpermanganat Monobrompiperonal und als Nebenproduct Monobrompiperonylsäure, Brommethylenhydrocafeesäure $C_{10}H_9BrO_4$ und Oxalsäure. Die Bildung der Brommethylenhydrocafeesäure aus Brom- β -hydropiperinsäure lässt sich durch die folgende Gleichung ausdrücken: $C_{12}H_{11}BrO_4 + 4O = C_{10}H_9BrO_4 + C_2O_4H_2$.

Piperhydronsäure⁶⁾.

Diese Säure $C_{12}H_{14}O_4 = CH_2 \begin{smallmatrix} \diagup O \diagdown \\ \diagdown O \diagup \end{smallmatrix} C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ entsteht sowohl direct aus β -Hydropiperinsäure als auch aus ihrem Monobromsubstitutionsproduct beim Behandeln derselben mit Natriumamalgam in der Wärme, nicht jedoch aus α -Hydropiperinsäure. Sie krystallisirt aus verdünntem Alkohol in kleinen, dünnen, farblosen Tafeln, schmilzt bei 90° und löst sich in denselben Lösungsmitteln, in welchen sich die beiden Hydropiperinsäuren lösen. Ihr Calciumsalz $(C_{12}H_{13}O_4)_2Ca + H_2O$ krystallisirt aus heissem Wasser in weissen, sehr kleinen, schlecht ausgebildeten Krystallen, die sich schwer in kaltem, leichter in heissem Wasser lösen.

Dibrompiperhydronsäure $C_{12}H_{12}Br_2O_4$ ⁸⁾ bildet sich, wenn zur gut gekühlten Lösung von α -Hydropiperinsäure in Schwefelkohlenstoff langsam 2 At. Brom in dem gleichen Lösungsmittel gelöst hinzugebracht werden. Dabei scheidet sich die Säure in kleinen weissen Krystallkörnern aus, die unlöslich in Wasser, fast unlöslich in kaltem, schwer löslich in warmem Schwefelkohlenstoff sind. Aus Aether, worin sie sich leicht löst, scheidet sie sich beim Verdunsten desselben in Drusen ab, welche aus kleinen, farblosen Krystallen bestehen, die bei 135° bis 136° schmelzen; jedoch steigt der Schmelzpunkt der Säure nach mehrmaligem Um-

krystallisiren bis auf 140° . In kaltem Alkohol ist die fragliche Säure scheinbar unlöslich. Beim Erwärmen löst sie sich aber darin, ohne indess beim Erkalten sich vollständig wieder auszuscheiden. Beim Verdunsten der Lösung hinterbleibt alsdann ein dickflüssiges gelbes, von festen Partikeln durchsetztes Magma, welches sich in kaltem, kohlensaurem Natrium nur theilweise löst. Wird die Säure mit überschüssiger Natronlauge gekocht, so verwandelt sie sich in Piperinsäure, während wenn 1 Thl. Dibrompiperhydronsäure mit 1 Thl. wasserfreiem, kohlensaurem Natrium und 10 Thln. Wasser so lange gekocht wird, bis sich erstere vollständig gelöst hat, Salzsäure alsdann aus der Lösung

Piperoketonsäure $C_{12}H_{12}O_5$ ausfällt⁹⁾. Ein Theil der Ketonsäure bleibt übrigens gelöst, welcher durch Ausschütteln mit Aether gewonnen werden kann. Die aus Schwefelkohlenstoff umkrystallisirte Ketonsäure schmilzt bei 84° . In heissem Wasser ist sie leichter löslich als in kaltem, in Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol sehr leicht löslich, sehr wenig dagegen in Ligroin. Sie ist einbasch.

Das Calciumsalz $(C_{12}H_{11}O_5)_2Ca$ wird in strahlig gruppirten krystallinischen Aggregaten erhalten.

Das Silbersalz $C_{12}H_{11}O_5Ag$ ist ein weisser Niederschlag, welcher durch Kochen mit Wasser rasch zersetzt wird, trocken sich jedoch gegen Licht und Wärme unempfindlich zeigt.

Der Aethylester, durch Einleiten von Salzsäuregas in die gesättigte alkoholische Lösung der Piperoketonsäure bei 0° zu erhalten, ist ein schwach gefärbtes, in Kältemischung nicht erstarrendes Oel.

Piperhydrolacton $C_{12}H_{12}O_4$ ⁹⁾. 5 g Ketonsäure werden mit 50 ccm Wasser übergossen, auf dem Wasserbad erwärmt und allmählich mit der zehnfachen der theoretisch berechneten Menge Natriumamalgams zusammengebracht. Nach Beendigung der Reaction wird die Lösung mit Salzsäure bis zur sauren Reaction versetzt, kurze Zeit gekocht, erkalten gelassen, mit Soda schwach alkalisch gemacht und mit Aether extrahirt. Der Aether hinterlässt nun bei der Destillation das Lacton als ein hellgelbes, nicht unzersetzt siedendes Oel. Dasselbe geht beim Behandeln mit Basen in die Salze der Oxypperhydronsäure $C_{12}H_{13}(OH)O_4$ über, aus welchen es durch Säuren wieder regenerirt werden kann. Immerhin ist die Oxypperhydronsäure nicht ganz unbeständig. Wird nämlich die Lösung des Bariumsalzes gut mit Eiswasser abgekühlt und mit Salzsäure vermischt, so fällt die Oxyssäure als ein weisses Krystallpulver nieder, welches aus einem Gemisch von Aether und Ligroin in glänzenden, bei 95° schmelzenden Krystallen anschießt. Bei 110° zersetzt sich jedoch die Säure, indem sie unter Aufschäumen Wasser abgibt. Auch wenn dieselbe im Exsiccator längere Zeit aufbewahrt bleibt, giebt sie Wasser ab und geht in das flüssige Lacton über; diese Umwandlung erfolgt leicht und rasch beim Kochen mit Wasser. Von den Salzen der Oxyssäure bildet das Bariumsalz $(C_{12}H_{13}O_5)_2Br$ eine glasige, amorphe Masse, das Silbersalz $C_{12}H_{13}O_5Ag$ einen flockigen Niederschlag⁹⁾.

Oxypperhydrolacton $C_{12}H_{12}O_5$, erhältlich bei der Oxydation der α -Hydropiperinsäure mit Kaliumpermanganat, scheidet sich aus heisser wässriger Lösung bei langsamer Abkühlung derselben in glänzenden langen Nadeln ab, beim schnellen Abkühlen in öligen Tropfen, die allmählich krystallinisch erstarren. Es schmilzt bei $104,5^{\circ}$, löst sich leicht in Kalilauge, in Alkohol, Benzol und Chloroform, nicht in Schwefelkohlenstoff. Brom scheidet aus dem in Chloroform gelösten Oxlacton unter Entwicklung von Bromwasserstoff einen Körper in glänzenden Nadeln ab. Wird die Auflösung des Oxlactons in concentrirter Kalilauge stark abgekühlt und dann mit Schwefelsäure versetzt, so scheidet sich Dioxypiperhydronsäure $C_{12}H_{14}O_6$ in Form feiner weisser Krystalle ab, die bei 123° schmelzen, deren Bariumsalz $(C_{12}H_{13}O_6)_2Ba$ sich in weissen kugelförmigen, verschiedenartig aggregirten Körnern ausscheidet und deren Silbersalz $C_{12}H_{13}O_6Ag$ weisse Nadeln bildet. Wird diese Säure vorsichtig bis zum Schmelzen erhitzt, so spaltet sie sich in Wasser und Oxypperhydrolacton.

Verschieden von dieser Säure ist die durch Kaliumpermanganat aus β -Hydropiperinsäure erhältliche Dioxypiperhydronsäure, welche bei 165° schmilzt, sich in Alkohol und heissem Wasser leicht löst, sehr schwer dagegen in kaltem Wasser, in Benzol, Schwefelkohlenstoff, Ligroin, Chloroform und Aether. Aus Aether krystallisirt sie in farblosen Nadeln. Ihr Calciumsalz $(C_{12}H_{13}O_6)_2Ca + H_2O$ bildet kleine kugelförmige Körner, ihr Silbersalz $C_{12}H_{13}O_6Ag$ farblose glänzende Schuppen⁷⁾.

Tetrabrompiperhydronsäure, Piperinsäuretetrahydrid $C_{12}H_{10}Br_4O_4$ bildet sich in analoger Art wie die Dibromsäure. Die Tetrabrompiperhydronsäure ist ein weisses, körnig krystallinisches Pulver, welches bei 100° sich schwach

genau wie Piperinsäure; ingeleichen entsteht beim Schmelzen mit Kalihydrat unter Wasserstoffentwicklung Protocatechusäure. Wird dagegen die alkalische Lösung der α -Säure längere Zeit im Wasserbade erwärmt, so geht diese Säure vollständig in β -Hydropiperinsäure über. Die α -Hydropiperinsäure ist einbasisch.

Das Kaliumsalz $C_{12}H_{11}O_4K + C_{12}H_{12}O_4$ wird beim Kochen einer Lösung von α -Hydropiperinsäure in nahezu absolutem Alkohol mit trockenem Kaliumcarbonat erhalten. Es krystallisirt in strahlig geordneten Nadeln und wird durch Wasser in das neutrale Kaliumsalz $C_{12}H_{11}O_4K$ und freie Säure zersetzt.

Das Ammoniumsalz $C_{12}H_{11}O_4 \cdot NH_4$ krystallisirt aus Wasser in kleinen glänzenden Blättchen.

Das Bariumsalz $(C_{12}H_{11}O_4)_2 \cdot Ba$ bildet kleine, in Wasser wenig lösliche Nadeln.

Das Calciumsalz $(C_{12}H_{11}O_4)_2Ca + (2H_2O?)$, durch Kochen der Säure mit Kalkmilch, Filtriren der noch heissen Flüssigkeit und Ausscheiden des überschüssigen Kalkes mittelst Kohlensäure erhalten, oder auch durch Füllen einer ziemlich concentrirten Lösung von α -hydropiperinsaurem Ammonium mit Chlorcalcium, bildet kleine Nadeln, die sich sehr wenig in Wasser lösen und an der Luft verwittern.

Das Silbersalz $C_{12}H_{11}O_4Ag$ ist ein krystallinischer, in kaltem Wasser fast unlöslicher Niederschlag.

Der Aethylester entsteht nach Foster, wenn eine Lösung von α -Hydropiperinsäure in wasserfreiem Alkohol mit Chlorwasserstoffgas gesättigt und einige Stunden auf 130° erhitzt wird. Derselbe ist eine neutrale braune Flüssigkeit, schwerer als Wasser und darin unlöslich. Seine ätherische Lösung giebt bei dem Sättigen mit Ammoniakgas eine halbfeste Masse, wahrscheinlich das α -Hydropiperamid³⁾.

β -Hydropiperinsäure $C_{12}H_{12}O_4$ entsteht leicht aus der α -Säure, wenn 1 Thl. derselben in 10 Thln. 10 proc. Natronlauge gelöst und auf dem Wasserbade längere Zeit erwärmt wird. Aus starkem Alkohol krystallisirt die β -Säure in farblosen, dünnen, bei 130° bis 131° schmelzenden Nadeln; sie ist in allen üblichen Lösungsmitteln schwerer löslich als die α -Säure und bildet mit Calcium ein in kaltem und heissem Wasser schwer lösliches, in feinen farblosen Nadeln krystallisirendes Salz, mit Ammoniak sehr dünne Nadeln, die beträchtlich leichter löslich in Wasser sind als die des entsprechenden Salzes der α -Säure. Brom verwandelt die β -Säure leicht in Brom- β -hydropiperinsäure $C_{12}H_{11}BrO_4$, welche aus heissem Benzol in weissen gestreiften, bei 170° bis 171° schmelzenden Blättchen krystallisirt, sich sehr leicht in kohlensaurem Natrium löst und bei der Behandlung mit Natriumamalgam in Piperhydronsäure übergeht.

Die Brom- β -hydropiperinsäure bildet gut charakterisirte Salze. Davon krystallisirt beispielsweise das Calciumsalz $(C_{12}H_{10}BrO_4)_2Ca$ in hübschen glänzenden Nadeln.

Die alkalische Lösung der β -Säure giebt mit Kaliumpermanganat Monobrompiperonal und als Nebenproduct Monobrompiperonylsäure, Brommethylenhydrocaffeesäure $C_{10}H_9BrO_4$ und Oxalsäure. Die Bildung der Brommethylenhydrocaffeesäure aus Brom- β -hydropiperinsäure lässt sich durch die folgende Gleichung ausdrücken: $C_{12}H_{11}BrO_4 + 4O = C_{10}H_9BrO_4 + C_2O_4H_2$.

Piperhydronsäure⁶⁾.

Diese Säure $C_{12}H_{14}O_4 = CH_2 \begin{smallmatrix} \diagup O \diagdown \\ \diagdown O \diagup \end{smallmatrix} C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ entsteht sowohl direct aus β -Hydropiperinsäure als auch aus ihrem Monobromsubstitutionsproduct beim Behandeln derselben mit Natriumamalgam in der Wärme, nicht jedoch aus α -Hydropiperinsäure. Sie krystallisirt aus verdünntem Alkohol in kleinen, dünnen, farblosen Tafeln, schmilzt bei 90° und löst sich in denselben Lösungsmitteln, in welchen sich die beiden Hydropiperinsäuren lösen. Ihr Calciumsalz $(C_{12}H_{13}O_4)_2Ca + H_2O$ krystallisirt aus heissem Wasser in weissen, sehr kleinen, schlecht ausgebildeten Krystallen, die sich schwer in kaltem, leichter in heissem Wasser lösen.

Dibrompiperhydronsäure $C_{12}H_{12}Br_2O_4$ ⁸⁾ bildet sich, wenn zur gut gekühlten Lösung von α -Hydropiperinsäure in Schwefelkohlenstoff langsam 2 At. Brom in dem gleichen Lösungsmittel gelöst hinzugebracht werden. Dabei scheidet sich die Säure in kleinen weissen Krystallkörnern aus, die unlöslich in Wasser, fast unlöslich in kaltem, schwer löslich in warmem Schwefelkohlenstoff sind. Aus Aether, worin sie sich leicht löst, scheidet sie sich beim Verdunsten desselben in Drusen ab, welche aus kleinen, farblosen Krystallen bestehen, die bei 135° bis 136° schmelzen; jedoch steigt der Schmelzpunkt der Säure nach mehrmaligem Um-

krystallisiren bis auf 140° . In kaltem Alkohol ist die fragliche Säure scheinbar unlöslich. Beim Erwärmen löst sie sich aber darin, ohne indess beim Erkalten sich vollständig wieder auszuscheiden. Beim Verdunsten der Lösung hinterbleibt alsdann ein dickflüssiges gelbes, von festen Partikeln durchsetztes Magma, welches sich in kaltem, kohlensaurem Natrium nur theilweise löst. Wird die Säure mit überschüssiger Natronlauge gekocht, so verwandelt sie sich in Piperinsäure, während wenn 1 Thl. Dibrompiperhydronsäure mit 1 Thl. wasserfreiem, kohlensaurem Natrium und 10 Thln. Wasser so lange gekocht wird, bis sich erstere vollständig gelöst hat, Salzsäure alsdann aus der Lösung

Piperoketonsäure $C_{12}H_{12}O_5$ ausfällt⁹⁾. Ein Theil der Ketonsäure bleibt übrigens gelöst, welcher durch Ausschütteln mit Aether gewonnen werden kann. Die aus Schwefelkohlenstoff umkrystallisirte Ketonsäure schmilzt bei 84° . In heissem Wasser ist sie leichter löslich als in kaltem, in Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol sehr leicht löslich, sehr wenig dagegen in Ligroin. Sie ist einbasisch.

Das Calciumsalz $(C_{12}H_{11}O_6)_2Ca$ wird in strahlig gruppirten krystallinischen Aggregaten erhalten.

Das Silbersalz $C_{12}H_{11}O_6Ag$ ist ein weisser Niederschlag, welcher durch Kochen mit Wasser rasch zersetzt wird, trocken sich jedoch gegen Licht und Wärme unempfindlich zeigt.

Der Aethylester, durch Einleiten von Salzsäuregas in die gesättigte alkoholische Lösung der Piperoketonsäure bei 0° zu erhalten, ist ein schwach gefärbtes, in Kältemischung nicht erstarrendes Oel.

Piperhydrolacton $C_{12}H_{12}O_4$ ⁹⁾. 5 g Ketonsäure werden mit 50 ccm Wasser übergossen, auf dem Wasserbad erwärmt und allmählich mit der zehnfachen der theoretisch berechneten Menge Natriumamalgams zusammengebracht. Nach Beendigung der Reaction wird die Lösung mit Salzsäure bis zur sauren Reaction versetzt, kurze Zeit gekocht, erkalten gelassen, mit Soda schwach alkalisch gemacht und mit Aether extrahirt. Der Aether hinterlässt nun bei der Destillation das Lacton als ein hellgelbes, nicht unzersetzt siedendes Oel. Dasselbe geht beim Behandeln mit Basen in die Salze der Oxypiperhydronsäure $C_{12}H_{13}(OH)O_4$ über, aus welchen es durch Säuren wieder regenerirt werden kann. Immerhin ist die Oxypiperhydronsäure nicht ganz unbeständig. Wird nämlich die Lösung des Bariumsalzes gut mit Eiswasser abgekühlt und mit Salzsäure vermischt, so fällt die Oxyssäure als ein weisses Krystallpulver nieder, welches aus einem Gemisch von Aether und Ligroin in glänzenden, bei 95° schmelzenden Krystallen anschießt. Bei 110° zersetzt sich jedoch die Säure, indem sie unter Aufschäumen Wasser abgibt. Auch wenn dieselbe im Exsiccator längere Zeit aufbewahrt bleibt, giebt sie Wasser ab und geht in das flüssige Lacton über; diese Umwandlung erfolgt leicht und rasch beim Kochen mit Wasser. Von den Salzen der Oxyssäure bildet das Bariumsalz $(C_{12}H_{13}O_6)_2Br$ eine glasige, amorphe Masse, das Silbersalz $C_{12}H_{13}O_6Ag$ einen flockigen Niederschlag⁶⁾.

Oxypiperhydrolacton $C_{12}H_{12}O_5$, erhältlich bei der Oxydation der α -Hydropiperinsäure mit Kaliumpermanganat, scheidet sich aus heisser wässriger Lösung bei langsamer Abkühlung derselben in glänzenden langen Nadeln ab, beim schnellen Abkühlen in öligen Tropfen, die allmählich krystallinisch erstarren. Es schmilzt bei $104,5^{\circ}$, löst sich leicht in Kalilauge, in Alkohol, Benzol und Chloroform, nicht in Schwefelkohlenstoff. Brom scheidet aus dem in Chloroform gelösten Oxlacton unter Entwicklung von Bromwasserstoff einen Körper in glänzenden Nadeln ab. Wird die Auflösung des Oxlactons in concentrirter Kalilauge stark abgekühlt und dann mit Schwefelsäure versetzt, so scheidet sich Dioxypiperhydronsäure $C_{12}H_{14}O_6$ in Form feiner weisser Krystalle ab, die bei 123° schmelzen, deren Bariumsalz $(C_{12}H_{13}O_6)_2Ba$ sich in weissen kugelförmigen, verschiedenartig aggregirten Körnern ausscheidet und deren Silbersalz $C_{12}H_{13}O_6Ag$ weisse Nadeln bildet. Wird diese Säure vorsichtig bis zum Schmelzen erhitzt, so spaltet sie sich in Wasser und Oxypiperhydrolacton.

Verschieden von dieser Säure ist die durch Kaliumpermanganat aus β -Hydropiperinsäure erhältliche Dioxypiperhydronsäure, welche bei 165° schmilzt, sich in Alkohol und heissem Wasser leicht löst, sehr schwer dagegen in kaltem Wasser, in Benzol, Schwefelkohlenstoff, Ligroin, Chloroform und Aether. Aus Aether krystallisirt sie in farblosen Nadeln. Ihr Calciumsalz $(C_{12}H_{13}O_6)_2Ca + H_2O$ bildet kleine kugelförmige Körner, ihr Silbersalz $C_{12}H_{13}O_6Ag$ farblose glänzende Schuppen⁷⁾.

Tetrabrompiperhydronsäure, Piperinsäuretetra-bromid $C_{12}H_{10}Br_4O_4$ bildet sich in analoger Art wie die Dibromsäure. Die Tetrabrompiperhydronsäure ist ein weisses, körnig krystallinisches Pulver, welches bei 100° sich schwach

gelblich färbt und zwischen 160° und 165° unter Zersetzung und stürmischer Gasentwicklung schmilzt. In Aether und Alkohol löst es sich schon in der Kälte auf, doch kann es daraus nicht umkrystallisirt werden. Beim Verdunsten der alkoholischen Lösung wird die ursprüngliche Verbindung nicht wieder erhalten, sondern wahrscheinlich der Ester oder ein Zersetzungsproduct derselben. Wird die Säure mit Wasser gekocht oder auch in der Kälte mit Natriumcarbonat behandelt, so bildet sich Dibrompiperinid $C_{12}H_5Br_2O_4$, das aus Alkohol in schönen farblosen, bei 136° schmelzenden Prismen krystallisirt. Dasselbe ist in überschüssigem kohlensaurem Natrium unlöslich. Der gleiche Körper lässt sich auch direct aus Piperinsäure durch successive Einwirkung von Brom und kohlensaurem Natrium bei Gegenwart von Wasser und Aether erhalten ⁴⁾. Concentrirte Kalilauge lässt die Verbindung in der Kälte ganz unverändert, beim gelinden Erwärmen tritt ebenso wie beim Kochen mit einer Lösung von kohlensaurem Natrium vollständige Spaltung der Verbindung unter Bildung von Piperonal ein. Wird jedoch diese Verbindung (4 g) mit Wasser (250 g) zum Sieden erhitzt, und dazu eine siedend heisse 25 proc. Sodalösung (50 ccm) gegeben, die Flüssigkeit dann noch 2 Minuten im Sieden erhalten und hierauf rasch abgekühlt, so enthält sie einen Körper, der sich nach dem Ansäuern der Lösung allmählig in kleinen Krystallen abscheidet. Diese Substanz ist das Bromoxypiperinid $C_{12}H_5BrO_5$. Dasselbe krystallisirt aus Alkohol in farblosen oder schwach gelblichen, durchsichtigen Prismen, welche bei $131,5^{\circ}$ bis 132° schmelzen, fast unlöslich sind in kaltem, schwer löslich in heissem Wasser, sehr leicht in Alkohol, dagegen erst in 100 Thln. Aether. Die Krystalle sind nach Reusch monoklin und zeigen das Axenverhältniss $a : b : c = 0,8005 : 1 : 1,1954$ und den Winkel zwischen den in der Symmetrieebene gelegenen Axen a und $c = 119^{\circ} 16'$.

Das Bromoxypiperinid besitzt ebenfalls keine sauren Eigenschaften. Kohlensaures Natrium lässt es in der Kälte unverändert; auch gegen Natronlauge verhält es sich anfänglich indifferent, später aber zersetzt es sich unter Bildung von Piperonal.

Tetrabromoxypiperhydnronsäure $C_{12}H_{10}Br_4O_5$. Zu ihrer Darstellung werden 8 g Piperinsäure in 150 ccm Wasser fein zertheilt, dazu auf einmal eine Lösung von 25 g Br in 25 g Aether zugesetzt und dann nach dem Schütteln mit 350 ccm einer bei 10° gesättigten wässerigen Sodalösung behandelt. Als bald bilden sich farblose Blättchen des Natriumsalzes der fraglichen gebromten Säure, aus welchem diese durch Salzsäure als ein flockiger, bald krystallinisch werdender Niederschlag abgeschieden werden kann.

Die Tetrabromoxypiperhydnronsäure ist in Wasser fast unlöslich, in Alkohol leicht löslich. Aus verdünntem Alkohol scheidet sie sich in kleinen, jedoch gut ausgebildeten Krystallen ab, welche bei 155° unter Aufschäumen schmelzen, wobei vollständige Zersetzung der Säure statthat. Beim Uebergiessen mit Sodalösung giebt sie augenblicklich das schwer lösliche krystallinische Natriumsalz $C_{12}H_5Br_4O_5Na + 1\frac{1}{2}H_2O$, das sich beim Kochen mit Sodalösung unter Bildung von Monobrompiperonal und Dibromoxypiperinid zersetzt. Das Bariumsalz $(C_{12}H_5Br_4O_5)_2Ba + 3H_2O$ und Calciumsalz $(C_{12}H_5Br_4O_5)_2Ca + H_2O$ werden als aus kleinen Blättchen bestehende Niederschläge erhalten. Das fragliche Dibromoxypiperinid $C_{12}H_5Br_2O_5$, von welchem aus 100 Thln. Natriumsalz etwa 20 Thle. erhalten werden, ist in Wasser unlöslich, in kaltem Alkohol und Aether schwer löslich. Aus heissem Alkohol, worin es sich etwas leichter löst, scheidet es sich in kleinen Krystallen ab, aus Aether beim freiwilligen Verdunsten desselben jedoch in grösseren Prismen, welche bei 181° bis $182,5^{\circ}$ schmelzen. Von kohlensaurem Natrium wird es in der Kälte nicht verändert, dagegen beim Erwärmen damit als auch mit Natronlauge, wobei Monobrompiperonal entsteht.

O. H.

Piperoid nannte Berol*) ein beim Extrahiren der Ingwerwurzel erhaltenes scharfes, mit einem pfefferartig brennenden, flüchtigen Oel gemengtes Harz.

Piperoketonsäure $C_{12}H_{12}O_5$, Zersetzungsproduct der Dibrompiperhydnronsäure (s. S. 633).

Piperonal, Methylenprotocatechualdehyd $C_8H_6O_3$
 $= CH_2 < \overset{O}{\parallel} C_6H_3 - COH$ entsteht bei der Einwirkung von Kaliumpermanganat auf piperinsaures Kalium ¹⁾. Zu seiner Darstellung löst man zweckmässig 1 Thl. piperinsaures Kalium in 24 Thln. heissen Wassers und fügt unter Umrühren in

*) Journ. Chem. med. (1834) 10, S. 289.

Piperonal: ¹⁾ Fittig u. Mielek, Ann. Chem. 152, S. 35. — ²⁾ Friedemann,

langsamem Strome eine Lösung von 2 Thln. Kaliumpermanganat in 40 Thln. Wasser hinzu. Der hierbei entstehende schwarzbraune Niederschlag wird abfiltrirt, mit kochendem Wasser ausgewaschen und nun die gesammte Flüssigkeit der Destillation unterworfen. Das erhaltene Destillat, in verschiedener Portion aufgefangen, wird alsdann an einem kühlen Orte stehen gelassen, wobei sich das Piperonal in schönen grossen Krystallen abscheidet. Durch Ausschütteln der Mutterlaugen mit Aether gewinnt man noch mehr davon.

Das Piperonal löst sich in 500 bis 600 Thln. kalten Wassers, leichter in heissem Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether. Aus sehr concentrirter, unter Wasser befindlicher ätherischer Lösung krystallisirt es allmählig in derben schiefwinkligen Tafeln, aus Wasser in langgestreckten Blättern. Es riecht sehr angenehm, schmilzt bei 37° und siedet bei 237° ohne Zersetzung. Sein Geruch erinnert bei grosser Verdünnung lebhaft an den des Heliothrops, als künstliches Heliothropin dient es deshalb zu Parfümeriezwecken. Auch antiseptisch wirkt es; eine 0,02 proc. wässrige Lösung vermag die Fäulnis um mehrere Tage zu verzögern, sowie die Pankreasverdauung gänzlich aufzuheben²⁾.

Das Piperonal, das durch Erhitzen mit Salzsäure auf 170° in Kohle und Protocatechinaldehyd zerlegt wird, besitzt selbst den scharf ausgeprägten Charakter eines Aldehyds; bei der Oxydation liefert es unter Aufnahme von 1 At. Sauerstoff Piperonylsäure und vermag sich mit schwefligsauren Alkalien zu verbinden. Von letzteren Verbindungen krystallisirt das schwefligsaure Piperonal-Natrium in weissen, perlmutterglänzenden Schüppchen, die sich wenig in Wasser und Alkohol lösen, und beim Erwärmen mit einer Lösung von kohlensaurem Natrium, mit Alkalien oder Säuren Piperonal abscheiden³⁾. Mit einer durch schweflige Säure entfärbten Rosanilinlösung giebt es einen tiefgelben Farbstoff, der sich aber in sehr kurzer Zeit durch immer dunkler werdende Nuancen in einen dunkelrothen verwandelt⁴⁾. Durch Schwefelwasserstoff wird es in ein Sulfoderivat übergeführt, das den widerlichen Geruch der Sulfaldehyde besitzt. Bei der Einwirkung von 2 Mol. Phenylmercaptan auf 1 Mol. Piperonal und Behandlung dieser Mischung mit trockenem Salzsäuregas bildet sich das Phenylmercaptal des Piperonals $C_3H_4O_2(S C_6H_5)_2$, welches sich aus Aceton nach einiger Zeit in krystallinischen, bei 48° schmelzenden Massen abscheidet⁵⁾.

Von Natronlauge wird das Piperonal nicht gelöst, noch davon angegriffen, von Natriumamalgam jedoch in alkoholischer Lösung zersetzt, wobei ein krystallinischer Niederschlag von Hydriperoin entsteht, während in der Lösung ausser einem Rückhalt von diesem noch Isohydriperoin und Piperonylalkohol enthalten sind.

Hydriperoin $C_{16}H_{14}O_6$.

Diese durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigte Verbindung, welche in der oben angegebenen Weise entsteht, bildet kleine farblose oder sehr schwach gelblich gefärbte, harte, glänzende Prismen, welche in Wasser und kaltem Alkohol fast unlöslich, in kochendem Alkohol sehr schwer löslich sind und bei 202° schmelzen. In höherer Temperatur zersetzt es sich, jedoch vermag es mit den Wasserdämpfen unzersetzt überzugehen. Concentrirte Kalilauge wirkt selbst nicht bei Siedehitze darauf ein, dagegen verwandelt Chloracetyl es beim Erhitzen in Hydriperoinchlorid $C_{16}H_{12}O_4Cl_2$, das eine zusammenhängende, in siedendem Alkohol und Wasser ganz unlösliche, undeutlich krystallinische Masse darstellt, welche jedoch durch längeres Kochen mit Wasser zersetzt wird. Dasselbe färbt sich bei 150° schwach gelb und schmilzt schliesslich bei 198° . Concentrirte Salpetersäure verwandelt es in Mononitriperoin⁶⁾.

Isohydriperoin $C_{16}H_{14}O_6$.

Entsteht bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf Piperonal, und zwar in derselben Menge wie sein Isomeres. Von diesem unterscheidet es sich insbesondere dadurch, dass es in Alkohol und Wasser viel löslicher ist. Aus Alkohol krystallisirt es in farblosen, seidenglänzenden, zu Büscheln vereinigten weichen Nadeln, welche bei 135° schmelzen. Es ist weder sublimirbar, noch mit den Wasserdämpfen flüchtig. Mit überschüssigem Chloracetyl tritt es leicht in Reaction, wobei sich grosse, sehr gut ausgebildete Krystalle von Hydriperoinchlorid bilden. Auch bei der Behandlung des Isohydriperoins mit concentrirter Salpeter-

Chem. Centr. 1883, S. 642. — ³⁾ Fittig u. Remsen, Ann. Chem. 159, S. 130. —

⁴⁾ Lorenz, Ber. 13, S. 756; 14, S. 785. — ⁵⁾ Baumann, Ebend. 18, S. 886. —

⁶⁾ Nuth, Ebend. 18, S. 575. — ⁷⁾ Lorenz, Ebend. 14, S. 791. — ⁸⁾ Weinstein, Ann. Chem. 227, S. 44.

säure bildet sich dasselbe Product wie aus Hydropiperoin, nämlich Mononitropiperonal⁵⁾.

Piperonylalkohol $C_8H_8O_3$ ³⁾.

Wenn Piperonal mit festem Natriumamalgam und ziemlich viel Wasser am Rückflusskühler gekocht wird, bis ersteres verschwunden ist, so bilden sich dann beim Erkalten nadelförmige Krystalle, die im Wesentlichen aus Isohydropiperoin bestehen; in der alkalischen Lösung bleibt dagegen der Piperonylalkohol gelöst, welcher derselben durch Aether entzogen werden kann. Auch bei der Behandlung der alkoholischen Piperonallösung mit Natriumamalgam entsteht dieser Alkohol; hierbei scheidet sich das Hydropiperoin aus und bleibt dagegen das Isohydropiperoin gelöst, welches nach der Beseitigung des Alkohols ausfällt, während der Piperonylalkohol in dem alkalischen Rückstande gelöst bleibt und diesem durch Aether zu entziehen ist. Der Piperonylalkohol bleibt beim Verdunsten des Aethers als ein über Schwefelsäure allmähig erstarrendes Oel zurück. Aus Alkohol krystallisirt derselbe in langen farblosen, bei 51° schmelzenden Nadeln, welche sich in jedem Verhältniss in Aether und Alkohol lösen, ziemlich leicht auch in heissem Wasser, schwer in kaltem Wasser. Der Alkohol ist nicht flüchtig; mit Chlorbenzoyl und Chloracetyl giebt er dickflüssige Ester.

Substitutionsproducte des Piperonals.

Dichlorpiperonal $C_8H_4Cl_2O_3$. Bei der Einwirkung von 3 Mol. Phosphor-pentachlorid auf 1 Mol. Piperonal entsteht unter Bildung von Phosphoroxychlorid anscheinend erst Piperonalchlorid $C_8H_5O_2 \cdot CHCl_2$, später, indem sich Salzsäure und Phosphorchlorür bilden, Dichlorpiperonalchlorid $C_7H_3Cl_2O_3 \cdot CHCl_2$, welches sich dann mit Wasser in Salzsäure und Dichlorpiperonal zersetzt. Letzteres scheint aus Alkohol oder Wasser noch mit $\frac{1}{2}$ Mol. H_2O zu krystallisiren. Aus Toluol und Alkohol scheidet es sich in farblosen Nadeln, die vollkommen entwässert bei 90° schmelzen. Beim Erhitzen mit Wasser, am besten in geschlossenen Röhren, zerfällt es in Kohlensäure, Salzsäure und Protocatechualdehyd $C_8H_4Cl_2O_3 + 2 H_2O = C_7H_6O_3 + CO_2 + 2 HCl$.

Monobrompiperonal $C_8H_5BrO_3$. Zu seiner Darstellung wird 1 Mol. Piperinsäure mit wenig Wasser zu einem Brei zusammengerieben und dann unter beständigem Reiben der Masse 2 bis 3 Mol. Brom hinzugebracht. Das Product wird dann in heissem Alkohol gelöst, nach dem Erkalten die abgeschiedene Piperinsäure beseitigt, die Lösung nun verdunstet und der mit kohlensaurem Natrium versetzte Rückstand so lange mit Wasser destillirt, bis sich im Kühlrohre keine Krystalle mehr bilden. Das Monobrompiperonal wird dabei sofort rein erhalten. Es ist unlöslich in kaltem, etwas löslich in kochendem Wasser, leicht in heissem Alkohol, wenig in kaltem. Aus Alkohol krystallisirt es in langen, glänzenden Nadeln, aus Benzol in harten Tafeln; es schmilzt bei 129°, verflüchtigt sich indess schon etwas bei 70°, leicht jedoch mit den Wasserdämpfen. In rauchender Salpetersäure löst es sich bei guter Abkühlung mit rother Farbe; wird diese Lösung in Wasser eingetragen, so scheidet sich eine bei 173° schmelzende Nitroverbindung ab, welche aus Alkohol in langen, spröden, goldgelben Nadeln krystallisirt¹⁾. Durch Natriumamalgam wird es zunächst in Piperonal verwandelt.

Mononitropiperonal $C_8H_5(NO_2)O_3$ entsteht bei der Einwirkung von concentrirter Salpetersäure auf Piperonal, Hydropiperoin und Isohydropiperoin. Es krystallisirt in langen farblosen Nadeln, die sich am Licht gelb färben, bei 95,5° schmelzen, sich leicht lösen in siedendem Wasser und Alkohol, kaum in kaltem Wasser. Es ist für sich nicht flüchtig, scheint sich aber mit Piperonal etwas verflüchtigen zu können.

Condensationsproducte aus Piperonal und Basen.

1) Wenn Piperonal mit alkoholischem Ammoniak bei Gegenwart von etwas Blausäure digerirt wird, so scheiden sich gut ausgebildete, bei 213° schmelzende Prismen der Verbindung $C_{24}H_{18}N_4O_6 = 3 C_8H_6O_3 + 2 NH_3 - 3 H_2O$ aus, welche in Alkohol, Aether und Eisessig unlöslich sind, und sich gegen Säuren und Basen indifferent verhalten⁷⁾.

2) Digerirt man Piperonal mit gesättigter alkoholischer Ammoniaklösung mehrere Stunden im geschlossenen Gefässe, schliesslich unter Zusatz von etwas Aether bei 60° bis 70°, so scheiden sich beim Erkalten gelbe Krystalle $C_{24}H_{18}N_2O_4$ aus, welche in Wasser und Aether unlöslich, in heissem Alkohol löslich sind und bei 172° schmelzen. Aus Alkohol krystallisirt diese Verbindung in langen Nadeln⁸⁾.

3) Piperonal wird mit Anilin erwärmt, bis dass ersteres anfängt zu sublimiren. Die erkaltete homogene Lösung scheidet nach einiger Zeit strahlenförmig gruppirte Krystalle $C_{14}H_{11}NO_2 = C_8H_6O_3 + C_6H_7N - H_2O$ ab, die am besten durch Umlösen aus Ligroin zu reinigen sind. Diese Verbindung bildet farblose, bei 65° schmelzende Nadeln; sie wird durch Säuren unter Gelbfärbung zersetzt⁶⁾.

4) Piperonylidenamidodimethylanilin $C_{16}H_{16}N_2O_2$
 $= CH_2 < \overset{O}{\underset{O}{\text{C}}} > C_6H_5 - CH:N.C_6H_4N(CH_3)_2$. Piperonal und p-Amidodimethylanilin vereinigen sich in alkoholischer Lösung mit einander unter Austritt von 1 Mol. H_2O , die genannte Substanz gebend, welche sich als ein krystallinisches Pulver abscheidet, aus heissem Alkohol indess in kleinen gelblichen Nadeln krystallisirt, die bei 110° schmelzen⁶⁾.

Condensationsproducte aus Piperonal und Säuren und Derivate derselben⁴⁾.

1) Methylencaffeesäure, Methylendioxyphenylacrylsäure $C_{10}H_8O_4$
 $= CH_2 < \overset{O}{\underset{O}{\text{C}}} > C_6H_5 - CH:CH.CO_2H$. Ein Gemisch von 5 Thln. Piperonal, 3 Thln. Natriumacetat und 6 Thln. Essigsäureanhydrid wird am Rückflusskühler 6 Stunden lang gekocht, und dann die entstandene Säure mit Aether ausgeschüttelt. Dieselbe ist fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Aether und Alkohol, und in feinen mikroskopischen, bei 232° schmelzenden Krystallen erhältlich. Von concentrirter Schwefelsäure wird sie beim Erwärmen mit ziegelrother Farbe gelöst. Das Silbersalz $C_{10}H_7O_4Ag$ stellt eine weisse käsige Masse dar.

2) Methylenhydrocaffeesäure, Methylendioxyphenylpropionsäure, Piperopropionsäure $C_{10}H_{10}O_4 = CH_2 < \overset{O}{\underset{O}{\text{C}}} > C_6H_5 - CH_2.CH_2.CO_2H$. Bildet sich bei der Oxydation der β -Hydropiperinsäure mit Kaliumpermanganat, sowie bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf vorige Säure, wenn diese in wenig Wasser vertheilt wird. Die in letzterem Falle angesäuerte und durch Filtriren geklärte Lösung giebt an Aether die Hydrosäure ab, welche sich beim Verdunsten desselben in grossen farblosen Krystallen abscheidet. Diese schmelzen bei 84° bis 85° und lösen sich in concentrirter Schwefelsäure mit kirschrother Farbe. Das Silber-, Blei-, Kupfer- und Zinksalz sind in Wasser schwer löslich und krystallisirbar. Das Silbersalz ist nach $C_{10}H_9O_4Ag$ zusammengesetzt, das in heissem Wasser leicht lösliche Calciumsalz nach $(C_{10}H_9O_4)_2Ca + H_2O$.

Brommethylenhydrocaffeesäure, Brompiperopropionsäure $C_{10}H_9BrO_4$. Zur Darstellung dieser Säure wird 1 Thl. β -Hydropiperinsäure in stark alkalischer Lösung mit 2 Thln. Kaliumpermanganat oxydirt, und die alsdann angesäuerte Lösung mit Aether extrahirt. Die aus dem Aether erhaltene und durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigte Säure schmilzt bei $139,5^\circ$, und ist in Wasser nur wenig löslich, leicht jedoch in Alkohol und Aether. Ihr Calciumsalz $(C_{10}H_9BrO_4)_2Ca$ krystallisirt aus heisser wässriger Lösung in langen Nadeln⁸⁾.

3) Methylenalphahomocaffeesäure, Methylendioxyphenylmethacrylsäure $C_{11}H_{10}O_4 = CH_2 < \overset{O}{\underset{O}{\text{C}}} > C_6H_5 - CH:C(CH_3).CO_2H$ ist in entsprechender Weise wie die unter 1) angeführte Säure mittelst Propionsäureanhydrid zu erhalten. Dieselbe ist in Wasser unlöslich, in Alkohol und Aether löslich, krystallisirt in kleinen Prismen, schmilzt bei 192° bis 194° und wird durch Schwefelsäure beim Erwärmen braun gefärbt. Die neutral reagirende Lösung des Ammoniaksalzes giebt mit Kupfersulfat einen blauen, beim Erwärmen grün werdenden Niederschlag, mit Bleiacetat weisse flockige, mit Zinksulfat weisse dichte Fällung, mit Chlorcalcium krystallinischen Niederschlag, mit Silbersalpeter die Fällung $C_{11}H_9O_4Ag$.

4) Methylenalphahomohydrocaffeesäure, Methylendioxyphenylisobuttersäure $C_{11}H_{12}O_4 = CH_2 < \overset{O}{\underset{O}{\text{C}}} > C_6H_5.CH_2.CH(CH_3).CO_2H$, aus Methylenalphahomocaffeesäure in gleicher Weise wie die Methylenhydrocaffeesäure aus Methylencaffeesäure zu erhalten, krystallisirt aus verdünntem Alkohol in dicken, gelblich gefärbten Prismen, welche bei 77° schmelzen und durch concentrirte Schwefelsäure beim Erwärmen kirschroth gefärbt werden, ohne sich jedoch ganz zu lösen. Ihr Ammoniaksalz giebt mit Kupfersulfat, Zinksulfat, Silbernitrat und anderen Metallsalzen amorphe Fällungen.

5) Methylendioxyphenylangelicasäure $C_{12}H_{12}O_4$

$= CH_2 < \begin{smallmatrix} O \\ \diagup \diagdown \end{smallmatrix} > C_6H_5 - C_4H_6 \cdot CO_2H$. Entsteht beim sechsstündigen Kochen von 5 Thln. Piperonal, 3 Thln. Natriumacetat und 8 Thln. Buttersäureanhydrid am Rückflusskühler, und ist der Masse durch Aether zu entziehen. Diese Säure ist in Wasser schwer, in Alkohol und Aether leicht löslich; sie krystallisirt aus verdünntem Alkohol in langen Nadeln, die über 120° schmelzen. Ihr Silbersalz ist $C_{12}H_{11}O_4Ag$. Durch Behandlung mit Natriumamalgam in alkoholischer Lösung geht sie in Methylendioxyphenylvaleriansäure über, welche ein Oel von stark sauren Eigenschaften ist.

6) Methylendioxymandelsäure, Methylendioxyphenylglycolsäure

$C_9H_8O_5 = CH_2 < \begin{smallmatrix} O \\ \diagup \diagdown \end{smallmatrix} > C_6H_5 - CH(OH) \cdot CO_2H$. Zu ihrer Darstellung werden 5 Thle. Piperonal mit 5,3 Thln. 17proc. Blausäure 6 Stunden lang bei 60° bis 70° digerirt; das entstandene Cyanhydrin wird dann in alkoholischer Lösung durch Salzsäure zersetzt und die organische Säure mit Aether extrahirt. Die Aetherauszüge hinterlassen beim Verdunsten eine braune schmierige Masse, welche beim Erwärmen mit Wasser die Säure an dasselbe unter Zurücklassung eines braunen Harzes abgibt. Diese Säure bildet schwach roth gefärbte, bei 152° schmelzende Krystalle und verharzt beim Kochen der wässrigen Lösung. In concentrirter Schwefelsäure löst sie sich mit violetter Farbe und verkohlt allmählig, namentlich rasch, wenn man etwas Wasser zur Lösung hinzubringt.

In ihrer mit Ammoniak, neutralisirten wässrigen Lösung bringen Chlorbarium, Chlorcalcium, Bleiacetat und Kupfersulfat keine Niederschläge hervor, dagegen erzeugen Zinksulfat und Silbersalpeter weisse Fällungen.

7) Methylendioxyphenylamidoessigsäure $C_9H_9NO_4$

$= CH_2 < \begin{smallmatrix} O \\ \diagup \diagdown \end{smallmatrix} > C_6H_5 - OH(NH_2) \cdot CO_2H$. Zu dem Reactionsproducte von alkoholischem Ammoniak auf die äquivalente Menge von Cyanhydrin des Piperonals wird so lange verdünnte Salzsäure hinzugebracht, bis dadurch keine dauernde Trübung mehr entsteht, nachher der Alkohol entfernt, der Rückstand nach Beseitigung von etwas Harz in etwas Salzsäure aufgenommen und die Lösung mit Ammoniak ausgefällt. Die gereinigte Säure bildet weisse Nadeln, welche bei 210° schmelzen und sich in heissem Wasser schwer, in Alkohol und Aether kaum lösen, leicht aber in Säuren und Basen. In concentrirter Schwefelsäure löst sie sich mit fleischrother Farbe, beim Erhitzen sich bräunend. Die Auflösung der Säure in überschüssigem Ammoniak giebt mit Chlorbarium, Chlorcalcium, Zink- und Kupfersulfat, mit Eisenoxydul- und -oxydsalz amorphe Niederschläge. O. H.

Piperonylalkohol s. unter Piperonal.

Piperonylsäure, Methylenprotocatechusäure $C_8H_6O_4$

$= CH_2 < \begin{smallmatrix} O \\ \diagup \diagdown \end{smallmatrix} > C_6H_3 \cdot CO_2H$. Wurde zuerst von Fittig und Mielck¹⁾ bei der Oxydation von Piperinsäure mit Kaliumpermanganat erhalten, dann von Jobst und Hesse in den Cotorinden aufgefunden. Namentlich ist sie in der Paracotorinde enthalten. Wird letztere nach der Extraction mit Aether mit verdünnter Kalkmilch ausgekocht, die erhaltene Lösung mit Salzsäure übersättigt und mit Aether ausgeschüttelt, so bleibt bei der Destillation des Aethers unreine Piperonylsäure zurück. Diese wird zunächst mit Alkohol aufgekocht, wobei sie in der Hauptsache ungelöst bleibt, hierauf in das Kaliumsalz übergeführt und dieses durch Umkrystallisiren gereinigt. Salzsäure fällt dann aus dem farblosen Kaliumsalze die organische Säure. Als Nebenproduct wird die Piperonylsäure bei der Darstellung des Piperonals erhalten, aus diesem selbst, wenn zu dessen erwärmter wässriger Lösung so lange eine Lösung von Kaliumpermanganat hinzugefügt wird, bis der charakteristische Geruch des Piperonals verschwunden ist, dann wird die Lösung abfiltrirt, eingedampft und schliesslich die Piperonylsäure durch Salzsäure abgeschieden. In ähnlicher Weise ist sie auch aus Safröl⁶⁾ und Cubebin⁵⁾ erhältlich. Sie bildet sich auch beim Kochen von Piperonal mit alkoholischem Kali, sowie beim Erhitzen von 1 Mol. Protocatechusäure mit 3 Mol. Kalihydrat und $1\frac{1}{2}$ Mol. Methylenjodid³⁾.

Piperonylsäure: ¹⁾ Fittig u. Mielck, Ann. Chem. 152, S. 40. — ²⁾ Jobst u. Hesse, Ebend. 199, S. 63. — ³⁾ Fittig u. Remsen, Ebend. 168, S. 94. — ⁴⁾ Fittig u. Remsen, Ebend. 172, S. 158. — ⁵⁾ Hesse, Ebend. 199, S. 341. — ⁶⁾ Eykman, Ber. 18, Ref. S. 281. — ⁷⁾ Berthelot, Chem. Centr. 1885, S. 854. — ⁸⁾ Pomeranz, Monatsh. Chem. 8, S. 466.

Aus den Lösungen ihrer Salze wird die Piperonylsäure durch Salzsäure als ein weisses, kaum krystallinisches Pulver gefällt. Sie ist in kaltem Wasser fast unlöslich, löst sich jedoch in kochendem Wasser, in Alkohol und Aether reichlicher, gut in Chloroform. Sie schmilzt bei $227,5^{\circ}$ bis $228,5^{\circ}$ ¹⁾, 229° ²⁾, sublimirt indess schon unter dieser Temperatur und wird, wenn die Sublimation zwischen Uhrgläsern erfolgt, in grossen derben, anscheinend monoklinen Prismen erhalten. Sie entwickelt mit 2 Mol. NaOH bei $16,1^{\circ}$ 4,2 Cal. ⁷⁾. Gegen eine Mischung von chromsaurem Kalium und Schwefelsäure verhält sie sich wie die Piperinsäure. Verdünnte Salpetersäure verwandelt sie in Nitropiperonylsäure, wobei sich indess etwas Kohlensäure entwickelt und dementsprechend Monomethylenbrenzcatechin entsteht; nach Fittig und Mielck bildet sich auch etwas Oxalsäure. Bei Anwendung von rauchender Salpetersäure entsteht jedoch ausser Nitropiperonylsäure unter Entwicklung von Kohlensäure Dinitromethylenbrenzcatechin. Natriumamalgam lässt die Säure, wenn es auf die wässrige Lösung des Kaliumsalzes wirkt, nahezu unverändert. Von schmelzendem Kalihydrat wird sie nicht angegriffen. Salzsäure verwandelt sie beim Erhitzen auf 170° in eine kohlige Masse, wobei auch etwas Protocatechusäure entsteht. Beim Erwärmen der Piperonylsäure mit Phosphorpentachlorid bildet sich Salzsäure, Phosphorchlorür und Phosphoroxychlorid, welche abdestilliren, und eine farblose, beim Erkalten nicht erstarrende Flüssigkeit, die zurückbleibt; letztere wird durch kaltes Wasser sehr rasch in Salzsäure und eine weisse, in kaltem Wasser wenig lösliche chlorhaltige Säure zersetzt, die ihrerseits beim Erwärmen mit Wasser unter Entwicklung von Kohlensäure in Salzsäure und Protocatechusäure zerfällt. Brom lässt die in Chloroform gelöste Säure intact. Concentrirte Schwefelsäure löst die Säure mit gelber Farbe, welche letztere sich mehr und mehr verdunkelt, insbesondere beim schwachen Erwärmen; Wasser scheidet aus der gelben oder dunkelgelben Lösung einen gelben amorphen Niederschlag ab, während sich in der Lösung Protocatechusäure befindet. Die Piperonylsäure ist einbasisch.

Das Kaliumsalz $C_8H_5O_4K + H_2O$ krystallisirt aus Wasser in langen Nadeln.

Das Natriumsalz $C_8H_5O_4Na + H_2O$ bildet weisse krystallinische Krusten und ist leicht löslich in kaltem Wasser. Beim Erhitzen im Wasserstoffstrom geht ein gelbliches Oel über, vielleicht Methylenbrenzcatechin.

Das Ammoniumsalz krystallisirt in farblosen, in kaltem Wasser sich leicht lösenden Nadeln.

Das Bariumsalz $(C_8H_5O_4)_2Ba + H_2O$ krystallisirt in glänzenden weissen Blättchen oder harten Prismen.

Das Calciumsalz $(C_8H_5O_4)_2Ca + 3H_2O$ bildet seideglänzende Nadeln, welche sich bis 18° in 161 Thln. Wasser lösen.

Das Bleisalz $(C_8H_5O_4)_2Pb + H_2O$ bildet kleine weisse Nadeln. Werden die wässrigen Lösungen von Kaliumsalz und Bleiacetat vor ihrem Vermischen erwärmt, so resultirt das Bleisalz als weisser krystallinischer Niederschlag.

Das Kupfersalz $(C_8H_5O_4)_2Cu + H_2O$, durch Wechselsersetzung des Kaliumsalzes mit Kupfervitriol in erwärmter wässriger Lösung zu erhalten, ist ein schön grüner Niederschlag. Es ist nahezu unlöslich in kochendem Wasser und Alkohol, wird indess von letzterem beim längeren Kochen in Piperonylsäure und das basische Salz $(C_8H_5O_4)_2Cu + CuH_2O_2$ (bei 120°) zersetzt.

Das Silbersalz $C_8H_5O_4Ag$ wird als ein weisses krystallinisches Pulver erhalten.

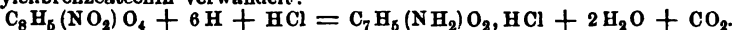
Das Chininsalz, das hier angereicht werden mag, ist nach $C_{20}H_{24}N_2O_2, C_8H_5O_4 + H_2O$ zusammengesetzt; es bildet kleine weisse Nadeln, welche sich bei 12° in 733 Thln. Wasser lösen.

Der Aethylester $C_8H_5O_4 \cdot C_2H_5$, durch Einleiten von Salzsäuregas in die alkoholische Lösung der Säure zu erhalten, ist eine leicht bewegliche, das Licht stark brechende Flüssigkeit von äusserst angenehmem, fruchtätherartigem Geruch, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol. Er ist für sich schwer flüchtig, leicht jedoch mit den Wasserdämpfen.

Brompiperonylsäure $C_8H_5BrO_4$. Brom- β -hydropiperinsäure wird mit Natronlauge neutralisirt und in verdünnter Lösung mit dem gleichen Gewicht Kaliumpermanganat, in der 50fachen Menge Wasser gelöst, oxydirt. Dabei bilden sich Monobrompiperonal, welches abdestillirt werden kann, und die fragliche Säure, die gelöst bleibt und auf Zusatz von Salzsäure gemischt mit einer anderen Substanz niederfällt. Bei der Behandlung des Niederschlages mit Aether bleibt die Monobrompiperonylsäure ungelöst, welche dann durch Umkrystallisiren aus kochendem Alkohol zu reinigen ist. Sie schmilzt bei 204° und sublimirt beim vorsichtigen Erhitzen ⁴⁾.

Nitropiperonylsäure $C_8H_5(NO_2)O_4$. Salpetersäure von 1,18 spec. Gew.

löst die Piperonylsäure beim Erwärmen auf und verwandelt sie in Nitropiperonylsäure. Gleichzeitig entsteht Kohlensäure und etwas Monomethylenbrenzcatechin. Die gleiche Säure bildet sich, wenn die Piperonylsäure in kleinen Mengen in mit Eis abgekühlter rauchender Salpetersäure eingetragen wird; als Nebenproduct entsteht hier Dinitromethylenbrenzcatechin. Wird nicht für hinlängliche Abkühlung gesorgt, so bildet sich auch etwas Oxalsäure. Wird das Rohproduct mit einem kleinen Ueberschuss von Kaliumdicarbonat behandelt, so bleiben die erwähnten Brenzcatechine ungelöst zurück. Aus dem beim Verdunsten der Lösung erhaltenen Kaliumsalze wird die Säure durch Salzsäure abgeschieden. Sie krystallisirt aus verdünnter Lösung in hübschen blassgelben Nadeln, löst sich etwas in kochendem Wasser, leicht in Alkohol und Aether, und schmilzt bei 172°. Wird die Säure mit einem Ueberschuss von Kalilauge gekocht, so färbt sich die anfänglich gelbe Lösung purpurroth und scheidet alsdann auf Zusatz von Salzsäure ausser noch unveränderter Nitrosäure kleine sechsseitige Blättchen einer nicht näher untersuchten Substanz aus. Von Zinn und Salzsäure wird sie in salzsaures Amidomethylenbrenzcatechin verwandelt:



Die Nitropiperonylsäure reagirt in wässriger und alkoholischer Lösung sauer und neutralisirt die Alkalien vollständig.

Das Kaliumsalz $\text{C}_8\text{H}_4(\text{NO}_2)_4\text{K} + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ krystallisirt in blassgelben Nadeln, die sich sehr leicht in kaltem, noch leichter in heissem Wasser lösen.

Das Kupfersalz $[\text{C}_8\text{H}_4(\text{NO}_2)_4]_2\text{Cu} + 4\text{H}_2\text{O}$ ist ein krystallinischer, aus apfelgrünen glänzenden Blättchen bestehender Niederschlag.

Das Bleisalz $[\text{C}_8\text{H}_4(\text{NO}_2)_4]_2\text{Pb} + \text{H}_2\text{O}$ wird aus heisser wässriger Lösung in gelben glänzenden Blättchen erhalten.

Das Silbersalz $\text{C}_8\text{H}_4(\text{NO}_2)_4\text{Ag}$ bildet kurze gelbe Nadeln oder schöne gelbe Blättchen, letztere dann, wenn die Fällung des Salzes aus sehr verdünnter Lösung stattfand.

Anhang.

Mononitromethylenbrenzcatechin $\text{C}_7\text{H}_5(\text{NO}_2)_2$ bleibt bei der Behandlung der Rohnitropiperonylsäure, wenn solche mittelst Salpetersäure von 1,18 spec. Gew. erhalten wurde, mit mässig verdünnter Kaliumdicarbonatlösung ungelöst und lässt sich durch Umkrystallisiren aus kochendem Wasser reinigen. Es krystallisirt in zarten gelben Nadeln, schmilzt bei 148°, verflüchtigt sich aber schon etwas bei 80° bis 90°, dabei einen an Nitrobenzol erinnernden Geruch verbreitend, ist sublimirbar, löst sich leicht in heissem Wasser, in Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform, wenig in Petrolbenzin, gut in Kali- und Natronlauge. Die mit Aetzlauge bereitete Lösung färbt sich beim Erhitzen blutroth. Von Zinn- und Salzsäure wird es, wie auch direct die Nitropiperonylsäure, in salzsaures Amidomethylenbrenzcatechin $\text{C}_7\text{H}_7\text{NO}_2$, HCl übergeführt, welches in farblosen Blättchen und platten Nadeln krystallisirt, die sich in Wasser und Weingeist leicht lösen und mit Eisenchlorid kirschroth färben. Die aus dem Salze durch Natronlauge abgeschiedene Base ist ein bräunlich gefärbtes Oel, das sich leicht in Alkohol und Chloroform löst. Auch mit Oxal- und Schwefelsäure bildet es krystallisirbare Salze.

Dinitromethylenbrenzcatechin $\text{C}_7\text{H}_4(\text{NO}_2)_2\text{O}_2$ entsteht neben Nitropiperonylsäure bei der Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf Piperonylsäure und ist in der Weise wie die vorige Nitroverbindung aus dem Rohproduct abzuscheiden und zu reinigen. Es krystallisirt in gelben, bei 101° schmelzenden Blättchen, löst sich gut in kochendem Wasser, wenig in kaltem Wasser und Alkohol, leicht in Aether und Chloroform. Von Zinn und Salzsäure wird es in salzsaures Diamidomethylenbrenzcatechin übergeführt, das in weissen Blättchen krystallisirt und dessen wässrige Lösung sich mit Platinchlorid dunkel braunroth, mit Eisenchlorid intensiv grün färbt. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich mit brauner Farbe, auf Zusatz von wenig Wasser prächtig blau werdend. Die Base selbst löst sich leicht in Aether und krystallisirt daraus; sie ist jedoch in freiem Zustande ziemlich unbeständig. O. H.

Piperylen C_6H_8 entsteht bei der Destillation von Dimethylpiperidinmethoxyd unter Abspaltung von Wasser und Trimethylamin: $\text{C}_6\text{H}_9(\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{CH}_2\text{OH} = (\text{CH}_3)_3\text{N} + \text{C}_6\text{H}_8 + \text{H}_2\text{O}$. Dasselbe ist eine leicht bewegliche, auf Wasser schwimmende Flüssigkeit, welche bei 42° siedet und mit Brom sehr heftig in Reaction tritt, wobei in vorwiegender Menge ein festes Tetrabromid $\text{C}_6\text{H}_8\text{Br}_4$ entsteht. Dieses Tetrabromid krystallisirt aus Alkohol in perlmutter-

glänzenden Prismen, die bei 114,5° schmelzen; stärker erhitzt verflüchtigt es sich ohne Zersetzung ^{1) 2)}.

Das Piperylen lässt ammoniakalische Silber- oder Kupferlösung unverändert und könnte daher nach Hofmann ¹⁾ mit Valerylen (CH₃)₂C.C:CH₂ identisch sein, während Ladenburg ³⁾ für dasselbe die Formel CH₂:CH.CH₂.CH:CH₂ für wahrscheinlich hält. Letztere lässt die Bildung von einem Tetrabromid gut erklären; indess findet Magnanini ⁴⁾, dass bei der Einwirkung von Brom auf Piperylen ausser dem festen Tetrabromid noch ein flüssiges entsteht. Dasselbe ist ein farbloses, in Petroläther lösliches Oel, welches bei einem Druck von 4 mm zwischen 115° und 118° siedet.

O. H.

Pipetten s. Analyse, volumetrische (Bd. I, S. 522).

Pipitzahoinsäure, Perezon (Mylius) C₁₅H₂₀O₃. Diese zur Klasse der Oxychinone gehörende Substanz wurde 1855 von Rio de la Loza aus „Raiz del Pipitzahuac“ (*Radix Pereziae*), den Wurzeln einer mexikanischen Composite *Trixis Pipitzahuac* Schaffner isolirt, und von Weld ¹⁾ und Vigenier und vor Kurzem von Anschütz ²⁾ und Leather ³⁾ sowie von Mylius ⁴⁾ näher untersucht. Nach Schimper ist dieselbe in grossen röhrenförmigen Secretbehältern enthalten, welche auf die Phloemtheile der Gefässbündel beschränkt sind. Die Wurzel von *Trixis Pipitzahuac* ist ziemlich reich an Glycose; die Parenchymzellen enthalten glashelle eckige Körper, die schwach doppelbrechend sind, aber nicht krystallinisch zu sein scheinen. Durchschnittlich enthält die Wurzel 3,6 Proc. Pipitzahoinsäure. Man extrahirt die fein gepulverten Wurzeln mit Alkohol und giest den concentrirten klaren alkoholischen Auszug in 50° warmes Wasser, wobei sich die Pipitzahoinsäure in goldgelben Blättchen abscheidet. Durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol oder Benzol wird sie rein erhalten, und stellt dann prächtig glänzende, goldgelbe, flache Blättchen dar, welche bei 103° bis 104° (Anschütz), 106° bis 107° (Mylius) schmelzen. Aus Aether wird sie in kleinen glänzenden, schiefer rhombischen Tafeln mit den Basiswinkeln 84° und 96° und der Neigung der Basis zur Prismenfläche 94° erhalten ¹⁾. Sie sublimirt leicht und ist auch mit Wasserdämpfen flüchtig, wird aber durch andauerndes Kochen mit Wasser zersetzt. In Alkohol, Aether, Benzol, Eisessig und Chloroform ist sie leicht löslich, auch in Petroleumäther ist sie beträchtlich löslich. Mit Brom giebt sie ein Dibromid ³⁾.

In Alkalien löst sie sich mit tief violetter, der Chamäleonlösung ähnlicher Farbe auf, unter Bildung von Salzen, welche leicht in Wasser löslich sind ¹⁾. Das Barytsalz scheidet sich auf Zusatz von Barytwasser zur alkoholischen Lösung der Säure als dunkel purpurfarbige körnige Masse aus, welche in Alkohol und sehr wenig in Wasser löslich ist ¹⁾. — Das Bleisalz ist schwer rein zu erhalten. Es wird wie das Barium- und Calciumsalz durch Kohlensäure zersetzt. — Das Kupfersalz (C₁₅H₁₉O₃)₂Cu ist ein dunkelgrünlich-brauner Niederschlag, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether ¹⁾. — Das Silbersalz giebt mit Aethyljodid nur harzige Reactionsproducte; mit Bromäthyl erhält man eine dunkelrothe Flüssigkeit, aus welcher sich ein weisser, bei 141° schmelzender Körper abschied, dessen Zusammensetzung jedoch nicht ermittelt werden konnte.

Acetylpiipitzahoinsäure C₁₅H₁₉O₃(C₂H₅O) entsteht beim längeren Erhitzen mit dem zwei- bis dreifachen Gewichte Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbade. Gut ausgebildete farblose, bei 115° schmelzende Prismen, nach Hintze rhombisch a:b:c = 0,6293:1:0,8451; beobachtete Flächen 0 P, ∞ P, ∞ P₂, P_∞, 1/2 P_∞. Durch Kalilauge wird eine gegen 113° schmelzende Verbindung zurückgewonnen, so dass es noch nicht entschieden ist, ob wirklich die Acetylverbindung der Pipitzahoinsäure vorlag.

Reductionsmittel wie schweflige Säure, Eisessig und Zinkstaub, Zinnchlorür und Salzsäure entfärben die Lösung der Pipitzahoinsäure; beim Concentriren der entfärbten Lösung unter vermindertem Druck in einer Kohlensäureatmosphäre werden farblose ölige Tropfen einer Hydropipitzahoinsäure ausgeschieden, die sich bei weiterer Destillation gelb färbten und verharzten. Bei der Destillation mit Zinkstaub wird ein öliges Destillat ohne constanten Siedepunkt erhalten.

Concentrirte Schwefelsäure wirkt verkohlend auf die Pipitzahoinsäure ein.

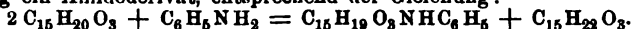
Piperylen: ¹⁾ Hofmann, Ber. 14, S. 496, 664. — ²⁾ Schotten, Ebend. 15, S. 424.

— ³⁾ Ladenburg, Ebend. 16, S. 2058. — ⁴⁾ Magnanini, Ebend. 20, Ref. S. 103.

Pipitzahoinsäure: ¹⁾ Weld, Ann. Chem. 95, S. 188. — ²⁾ Anschütz, Ber. 18, S. 709. — ³⁾ Anschütz u. Leather, Ber. 18, S. 715; Ann. Chem. 237, S. 90. —

⁴⁾ Mylius, Ber. 18, S. 480, 936.

Aminbasen geben unter Reduction von 1 Mol. Pipitzahöinsäure zu einer Hydroverbindung ein Amidoderivat, entsprechend der Gleichung:



Hydroxylamin giebt Amidopipitzahöinsäure. Salzsäures Hydroxylamin einen rothen krystallinischen Körper nebst einer harzartigen Substanz, welche beide noch nicht rein erhalten wurden. Phenylhydrazin wirkt auf die alkoholische Lösung unter Stickstoffentwicklung und Bildung eines Harzes. Salzsäures Phenylhydrazin giebt gleichfalls ein verharztes Product.

Pipitzahöinsäuredibromid $\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{O}_3\text{Br}_2$ bildet sich auf Zusatz von Brom zu der Chloroformlösung der freien Säure, als canariengelbes zwischen 106° bis 109° schmelzendes Pulver, das sich nicht umkrystallisiren lässt, da es Bromwasserstoff abspaltet.

Anilidopipitzahöinsäure $\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{O}_3(\text{OH})\text{NHC}_6\text{H}_5$. Beim Versetzen der eisessigsauren Lösung der Säure mit überschüssigem Anilin färbt sich die Flüssigkeit tief violettroth und beim Abkühlen erstarrt dieselbe zu einem Krystallmagma kleiner violetter Nadelchen, welche aus Alkohol umkrystallisirt werden können und in stablilaunen Nadeln unzersetzt destilliren. Schmelzpunkt 133° ²⁾, 138° bis 139° ⁴⁾. Beim Behandeln der eisessigsauren Lösung mit Zink tritt Entfärbung ein, die verdünnte farblose Lösung scheidet an der Luft wieder violette Flocken der ursprünglichen Verbindung ab.

o-Toluidopipitzahöinsäure $\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{O}_3(\text{OH})\text{NH}(2)\text{C}_6\text{H}_4(1)\text{CH}_3$ entsteht analog aus o-Toluidin und Pipitzahöinsäure, und krystallisirt aus Alkohol in violetten, bei 109° bis 111° ³⁾, 135° bis 136° ⁴⁾ schmelzenden Nadelchen, leicht löslich in Aether, Alkohol, Benzol, Chloroform und Eisessig.

p-Toluidopipitzahöinsäure $\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{O}_3(\text{OH})\text{NH}(4)\text{C}_6\text{H}_4(1)\text{CH}_3$ bildet lange blaue Nadeln ohne Metallglanz, Schmelzpunkt 136° ³⁾, 133° bis 135° ⁴⁾. Löslichkeit wie die der vorigen Verbindung.

Mit Säuren erhitzt bildet sich Oxypipitzahöinsäure unter Abspaltung der Salze der Aminbasen. In concentrirter Schwefelsäure lösen sie sich mit blauer Farbe, beim Verdünnen mit Wasser entstehen purpurrothe Flüssigkeiten. In Alkalien lösen sie sich nur schwierig. Beim Erhitzen mit Ammoniak wird der Anilin- resp. Toluidinrest durch die Amidogruppe ersetzt unter Bildung von

Amidopipitzahöinsäure $\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{O}_3(\text{OH})\text{NH}_2$, welche auch bei der Einwirkung von Hydroxylamin auf Pipitzahöinsäure entsteht ³⁾ und für Perezonoxim ⁴⁾ gehalten wurde. Aus Alkohol krystallisirt bildet sie braunrothe glänzende Krystallnadelchen vom Schmelzpunkt 151° ³⁾, 153° bis 154° ⁴⁾. Löst sich nicht in Wasser, leicht in Alkohol und Aether, in Ammoniak und Alkalien mit tiefblauer Farbe. Das Ammoniumsalz wird beim Kochen mit Wasser zerlegt unter Abscheidung der freien Säure. Auch durch Reductionsmittel wird sie leicht in Lösung gebracht. Beim Stehen an der Luft oder Hindurchleiten von Luft wird wieder die unveränderte Amidosäure abgeschieden. In concentrirter Schwefelsäure löst sie sich in der Kälte zu einer rothbraunen Lösung auf. Mit verdünnter Schwefelsäure in Alkohol gekocht geht sie in Oxypipitzahöinsäure über ³⁾.

Methylamidopipitzahöinsäure $\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{O}_3(\text{OH})\text{NHCH}_3$ bildet sich bei der Einwirkung von Methylamin auf Pipitzahöinsäure. Kornblumenblaue Nadeln vom Schmelzpunkt 112° bis 114° .

Oxypipitzahöinsäure ³⁾, Oxyperezon ⁴⁾ $\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{O}_4$ entsteht beim Kochen der Amido- oder Anilidopipitzahöinsäure mit Schwefelsäure, indem wie bei allen Chinonamiden die am Benzolkern stehende NR'R"-Gruppe durch Hydroxyl ersetzt wird. Auf Zusatz von Wasser entsteht ein rother, homogen aussehender Niederschlag, der sich leicht mit Aether ausschütteln lässt und aus diesem Lösungsmittel beim Verdunsten prachtvoll krystallisirt. Dieselbe ist meistens mit einem gelben, in Benzol schwer löslichen Körper verunreinigt, der bei Anwendung der gerade genügenden Menge Schwefelsäure nicht entsteht.

Die aus Benzol umkrystallisirte Oxypipitzahöinsäure schmilzt bei 138° , löst sich leicht in Aether, Chloroform, Eisessig, Benzol und warmem Alkohol, wenig in Schwefelkohlenstoff und Petroläther. Mit Alkalien giebt sie Salze, deren Lösungen purpurfarbig sind. Mit Barytwasser entsteht ein grüner, in Alkohol leicht löslicher Niederschlag. Mit Anilin reagirt dieselbe nicht; Reductionsmittel entfärben die alkoholische Lösung. Mit Brom entsteht Oxypipitzahöinsäuredibromid $\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{O}_4\text{Br}_2$ als rothe amorphe Masse, welche in Alkohol, Aether, Chloroform und Eisessig leicht, in Petroläther und Schwefelkohlenstoff weniger löslich ist, sich aber aus keinem dieser Lösungsmittel krystallinisch erhalten lässt. Es schmilzt zwischen 140° und 146° .

Perozinon $\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{O}_3 = \text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Erwärmt man die kirschrothe

Lösung der Oxypipitzahönsäure mit concentrirter Schwefelsäure auf 60° bis 80°, so erhält man eine dunkelgelbe Flüssigkeit, aus der beim Verdünnen mit Wasser sich blassgelbe prismatische Krystalle absetzen. Blassgelbe Nadeln (aus Alkohol) oder compactere Prismen mit glänzenden Flächen (aus Petroleumäther) vom Schmelzpunkt 143° bis 144°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol und Aether, noch leichter in Benzol und Chloroform. Wird durch Reductionsmittel entfärbt. Mit Millon'schem Reagens (Mischung von Mercurio- mit Mercurinitrat färbt es sich granatroth, was auf das Vorhandensein von nur einem OH im Benzolkern hindeutet. Mit Basen liefert es Salze. — Das Natriumsalz $C_{15}H_{17}O_3Na$ scheidet sich in goldgelben, schiefwinkligen Tafeln ab. — Kalium- und Ammoniumsalz verhalten sich ähnlich. — Das Blei-, Kupfer- und Silbersalz bilden amorphe gelbe Niederschläge. — Das Bariumsalz ist krystallinisch, mehr bräunlich gefärbt*).

Die Constitution der Pipitzahönsäure ist allem Anschein nach die eines Oxychinons des Benzols, in welchem noch 1 H, das durch Amidogruppen ersetzbar ist, vorkommt, während zwei Seitenketten vorhanden sind, von denen die eine ein der Formel C_nH_{2n+1} , die andere ein der Formel C_nH_{2n-1} zusammengesetztes Radical enthält.

C. H.

Pipiwurzel stammt nach Chem. Zeitg. 1887, S. 348 von *Petiveria hexaglochin* Fischer, Familie der Phytolaccaceen, ab, nach Richard von *P. alliacea* L., nach Martius von *P. tetrandra* Gomez, wird innerlich und äusserlich angewandt und soll schweisstreibend, stimulierend, fieberwidrig etc. wirken. Sie riecht nach Knoblauch und enthält in ihrer Rinde viel oxalsauren Kalk*).

O. H.

Pipmenthol nannte Maisch¹⁾ den aus dem amerikanischen Pfefferminzöl (von *Mentha piperita*) sich abscheidenden Campher. Dasselbe krystallisirt in kleinen weissen, bei 40° schmelzenden Prismen und besitzt einen von dem des Bd. IV, S. 320 beschriebenen Menthol's etwas abweichenden Geruch^{2) 3)}. Die Differenzen beider Körper sind vielleicht nur durch den ungleichen Grad der Reinheit derselben bedingt.

O. H.

Pirylen C_8H_8 entsteht neben Trimethylamin bei der Destillation des Dimethylpiperideimethyljodids mit Kalinatron. Es ist eine bei 60° siedende Flüssigkeit von eigenthümlichem Geruche, unlöslich in Wasser und leichter als dasselbe, löst ammoniakalische Kupferlösung unverändert und ist daher bestimmt verschieden vom Valylen**).

O. H.

Pisanit, aus der Türkei stammend, stalaktitisch mit kleinen Krystallen in Drusen, welche nach A. Des Cloizeaux¹⁾ isomorph mit Melantherit sind, wenig in den Winkeln abweichen und zum Theil ziemlich complicirte Combinationen bilden. Das Mineral ist deutlich basisch spaltbar und die Basisflächen bilden mit dem Prisma ∞P (83° 38') die Combinationsecken = 100° 10' und 79° 50', ist blau wie Chalkanthit, wird aber an der Luft an der Oberfläche ockergelb, ist in Wasser vollständig löslich und enthält nach F. Pisanit²⁾ 15,58 Kupferoxyd, 10,98 Eisenoxydul, 29,90 Schwefelsäure und 43,56 Wasser. In einem ähnlichen Vorkommen von der Grube Fenice bei Massa maritima in Toskana, welches nur die Combination $\infty P. 0P$ zeigt, fand C. Hintze³⁾ 10,07 Kupferoxyd und 28,48 Schwefelsäure. Kf.

Piscidin $C_{29}H_{24}O_8$. Das wirksame Princip des Jamaica-Kornelkirschbaumes (*Piscidia erythrina*), dessen Extract neuerdings als Arzneimittel verwendet wird, wurde von E. Hart***) untersucht. Der flüssige Extract der Wurzelrinde dieser Pflanze wird mit Kalkbrei gemischt, $\frac{1}{2}$ Stunde an einem warmen Orte stehen gelassen, filtrirt und der Rückstand ausgepresst. Das Filtrat versetzt man bis zur beginnenden Trübung mit Wasser, worauf sich nach 2 bis 3 Tagen das Piscidin krystallinisch abscheidet, und durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt wird.

Kleine, fast farblose, vier- bis sechsseitige Prismen, welche bei 192° schmelzen. Unlöslich in Wasser, ziemlich leicht löslich in heissem Alkohol, wenig löslich in Aether, leicht löslich in Benzol und Chloroform. Concentrirte Salzsäure oder

¹⁾ Am. J. Pharm. 59, p. 428.

Pipmenthol: ¹⁾ Maisch, Am. J. Pharm. 56, p. 345. — ²⁾ Trimble, Ebend. p. 405.

— ³⁾ Pharm. J. Trans. [3] 14, p. 966, 1056; 15, p. 162; 16, p. 289.

***) Ladenburg, Ber. 15, S. 1024.

Pisanit: ¹⁾ Dessen nouv. recherches. p. 157. — ²⁾ Compt. rend. 48, p. 807. — ³⁾ Zeitschr. Kryst. 2, S. 309.

***) Am. Chem. J. 5, p. 39; JB. 1883, S. 1418.

Schwefelsäure lösen es unverändert auf; Wasser scheidet es wieder ab. Durch Kochen mit verdünnten Säuren entsteht kein Zucker. C. H.

Pisolith syn. Erbsenstein.

Pissasphalt syn. Bergtheer.

Pissophan, amorph, stalaktitisch und derb, pistazien-, spargel-, olivengrün bis leberbraun, glas- bis wachsglänzend, durchsichtig bis durchscheinend, mit grünlichweissem bis hellgelbem Strich, $H = 1,5$ bis $2,0$ und spec. Gew. $= 1,92$ bis $1,98$, wenig milde, leicht zersprengbar, im Wasser ruhig in scharfkantige Stücke zerfallend. Vor dem Löthrohre schwarz werdend, unschmelzbar und in Salzsäure leicht löslich. Nach Erdmann's*) Analysen des von Gernsdorf bei Saalfeld in Thüringen sind eigentlich zwei ähnliche Minerale verbunden, von denen das braune wesentlich auf $2 Fe_2O_3$, $1 SO_3$ und $15 H_2O$ führt mit etwas Thonerde, das grüne auf $2 Al_2O_3$, $5 SO_3$ und $30 H_2O$ mit etwas Eisenoxyd. Kt.

Pistacia. Von dieser Gattung der *Anacardiaceae* sind in chemischer Hinsicht untersucht: 1) *Pistacia Lentiscus* L., deren Harz die in Bd. IV, S. 279 Mastiche ist. 2) *P. Terebinthus* L. Der Harzsaft dieses Baumes, der Terpenthin von Chios oder Cypern, ist zuerst mit dem Namen Terpenthin belegt worden, welchen man später auf die entsprechenden Producte der Pinusarten übertragen hat. Der cyprische Terpenthin enthält in reichlicher Menge ein rechtsdrehendes Terpën; sein Harz ist amorph¹⁾. Der gleiche Baum liefert auch Gallen²⁾ von zweierlei Art³⁾, welche, vermuthlich durch verschiedene Blattläuse veranlasst, auf den Blattrippen und Knospen entstehen. 3) *Pistacia vera* L. Die grünen, in einer rothen Haut steckenden Samen, die „Pistacien“ des Handels, sind reich an fettem Oel und Eiweissstoffen, und schmecken angenehm mandelartig. F. A. F.

Pistazit syn. Epidot.

Pistia stratiotes. Die durch Auslaugen der Asche dieser Wasserpflanze gewonnene Salzmasse, welche in Bengalen und Hindostan als „páná salt“ bezeichnet wird, enthält nach Warden**):

Chlorkalium	73,0916	Magnesiumsulfat	0,2574
Kaliumsulfat	22,6130	Eisenoxyd u. Thonerde	0,0982
Kaliumcarbonat	Spuren	Sand u. Kieselsäure	0,3673
Chlornatrium	0,4727	Organische Substanz	0,3575
Calciumsulfat	0,5874	Wasser	1,8674

Nitrate, Nitrite, Phosphate, Brom- und Jodmetalle enthält die Asche nicht. Die bei 130° getrocknete Pflanze liefert 31,4583 Proc. Asche, davon in Wasser löslich 6,1426 Proc., unlöslich 25,3463 Proc. C. H.

Pistomesit s. Mesitin.

Pisum sativum s. Bd. III, S. 33.

Pitayorinde, früher irrtümlich auch Pitoyarinde genannt, ist die Rinde einer in den Wäldern von Pitayo — einem Indianerdorfe östlich von Popayan — einheimischen Cinchone, welche Weddell *Cinchona Pitayensis* genannt hat. Dieselbe enthält die den Cinchonarinden eigenthümlichen Bestandtheile, insbesondere Chinin und Conchinin.

Mit dieser Rinde wurde 1825 von v. Bergen¹⁾, später von Kunze¹⁾, Peretti²⁾ und Anderen die *China bicolor*, auch *Ch. bicolorata* und *Ch. Tecamez* (richtiger *Ch. Atacamez*) genannt, verwechselt, welche bei Atacamez am Westabhange des Cotacacha in Ecuador gesammelt wird und nach Karsten¹⁾ wahrscheinlich von einer *Pinkneya* stammt, während Hodgkin³⁾ glaubt, dass die Stammpflanze dieser Rinde eine *Remijia* sei. Pelletier und Petroz⁴⁾ prüften diese Rinde mit negativem Resultate auf einen Gehalt von Chinin; sie fanden ausser 1,35 Proc. Harz

*) Schweigg. J. 62, S. 104.

Pistacia: ¹⁾ Flückiger und Hanbury, Pharmacographia, London 1879, S. 167; Flückiger, Pharmaceutical Journ. 11 (London 1880), p. 309. — ²⁾ Flückiger, Pharmacognosie. Berlin 1883, S. 244; Pharmacographia p. 598. — ³⁾ Abbildungen in Guibourt, Histoire naturelle des drogues simples 3 (1876), p. 501, 502.

**) Chem. News 47, p. 133; JB. 1883, S. 1417.

Pitayorinde: ¹⁾ Karsten, Die medicinischen Chinarinden Neu-Granadas 1858, S. 28. — ²⁾ Peretti, Berzel. Lebrb. d. Chem. 6, S. 366 (1837). — ³⁾ Hodgkin, Pharm. J. Trans. [3] 15, p. 217. — ⁴⁾ Pelletier u. Petroz, J. pharm. 11, p. 453. — ⁵⁾ Vauquelin, Ebend. 11, p. 458. — ⁶⁾ Hesse, Ann. Chem. 234, S. 380.

nur einen gelben Bitterstoff, welcher nicht fällbar war durch Säuren und angeblich auch nicht durch Alkalien, wohl aber durch Bleiessig, während derselbe nach Vauquelin⁵⁾ auch durch Goldchlorür und Galläpfelauszug gefällt wird. Peretti²⁾, welcher diese Rinde 1837 unter dem Namen *China pitoya* erhielt, fand darin zwar ebenfalls kein Chinin, dagegen ein besonderes Alkaloid, Pitoyin, welches in feinen Prismen sublimiren und mit Schwefelsäure ein krystallisirbares Salz bilden soll, ferner zwei an Gerbstoff gebundene gelbe Farbstoffe, Gummi, Harz und gallussäuren Kalk. Nach Hodgkin³⁾ soll diese Rinde wirklich kleine Mengen von Chinin, Conchinin, Cinchonin und amorphem Alkaloid enthalten. Hesse⁶⁾ stellt indess die Existenz des Pitoyins sowohl wie das Vorkommen von Chinin und damit verwandten in dieser Rinde bestimmt in Abrede. Dagegen war es ihm möglich, aus fraglicher Rinde gegen 0,1 Proc. eines gelben amorphem Alkaloids, von ihm Pitoyamin genannt, zu gewinnen, das grosse Aehnlichkeit mit einem in der Rinde von *Remijia Purdieana* enthaltenen Alkaloid hat, vielleicht damit identisch ist. Dasselbe giebt in salzsaurer Lösung mit Platin- und Goldchlorid schmutzig braune Niederschläge, wird auch von Gerbsäure gefällt, löst sich in Aether und Chloroform und färbt concentrirte Salpetersäure bläulichgrün. Wahrscheinlich liegt in Peretti's gelben Farbstoffen und in dem gelben Bitterstoff von Pelletier und Petroz Pitoyamin in verschiedenem Grade seiner Reinheit vor.

O. H.

Pitkürandit (Pitkärantit) ist Amphibol von Pitkäranda in Finnland, analysirt von Frankenhauser und R. Richter⁴⁾.

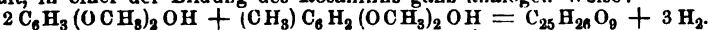
Pitoyamin, Pitoyarinde, Pitoyin s. unter Pitayorinde.

Pittakal, von *πίττα*, Pech und *καλός*, Schönheit, nannte Reichenbach den in dem schwersten und am wenigsten flüchtigen Theile des Buchholztheeres enthaltenen Bestandtheil, welcher nach dem Sättigen mit Kalihydrat und Versetzen mit Barytwasser sich intensiv indigblau färbt. Bezüglich der Eigenschaften macht Reichenbach folgende Angaben. Aus seinen Auflösungen gefällt oder durch Abdunsten erhalten, vereinigt es sich zu einer dunkelblauen, spröden, abfärbenden Masse, welche, wie andere dunkelblaue Farben, kupferrothen Strich annimmt. Gut gereinigt geht die Farbe des Striches in das messinggelbe über, und ein verdünnter Ueberzug davon reflectirt das Licht wie eine Vergoldung. Geschmack- und geruchlos, nicht flüchtig, verkohlt bei der Destillation ohne Ammoniakentwicklung. In Wasser, Alkohol und Aether ist es unlöslich, in verdünnten Mineralsäuren löst es sich ohne Zersetzung. Durch Salpetersäure wird es zersetzt. In Alkalien ist es absolut unlöslich. Es lässt sich mittelst Thonerde und Zinnsalzbeizen auf Baumwolle und Leinen fixiren und ertheilt diesen Stoffen eine dauerhafte blaue Farbe.

Nach Liebermann, welcher eine dem Pittakal nahe stehende und von Grätzel aus dem Holztheer abgeschiedene und Violacein bezeichnete Substanz näher untersuchte, besteht das Pittakal von Reichenbach wahrscheinlich aus Salzen des Eupittons oder der Eupittonsäure, welche nach A. W. Hofmann als

sechsfach-methoxylirte Rosolsäure $C_{25}H_{26}O_9 = C \begin{array}{l} \text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_2\text{OH} \\ \text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_2\text{OH} \\ \text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_2\text{O} \end{array}$ betrachtet

werden muss. Die Pittakalsäure oder Eupittonsäure entsteht durch Oxydation des im Buchenholztheer enthaltenen Gemisches der Dimethyläther der Pyrogallussäure und der Methylpyrogallussäure bei Gegenwart von Alkalien durch den Sauerstoff der Luft, in einer der Bildung des Rosanilins ganz analogen Weise:



Die Eigenschaften der Eupittonsäure (Eupitton) sind schon Bd. III, S. 173 angegeben. Nachträglich mögen hier noch folgende Angaben Platz finden.

Das Natriumsalz $\text{C}_{25}\text{H}_{24}\text{O}_9\text{Na}_2$ erhält man beim Fällen einer alkoholischen Lösung der Säure mit Natronhydrat. Der anfänglich amorphe, flockige, blaue Niederschlag verwandelt sich in Berührung mit der Flüssigkeit in ein Haufwerk kleiner prismatischer Krystalle von grünem Reflex. Löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol und Aether. — Das Kaliumsalz gleicht dem Natriumsalze und wird auch ähnlich dargestellt, zeigt aber geringe Neigung zum Krystallisiren. — Das

¹⁾ N. v. Kokscharow, Min. Russl. 8, S. 210.

Pittakal: ¹⁾ Reichenbach, Schweigg. J. 68, S. 1; JB. Berzel. 14, S. 358. —

²⁾ Liebermann, Ber. 9, S. 334. — ³⁾ Grätzel, JB. Wagn. 1878, S. 940. Vergl. Bemerkung von Liebermann, Ber. 11, S. 1104 und von Grätzel, Ebend. S. 2085. —

⁴⁾ A. W. Hofmann, Ber. 11, S. 1455; 12, S. 1371, 2216.

Ammoniumsalz ist Anfangs amorph, gallertartig und geht in dünne verfilzte Nadeln über. Die Lösung zersetzt sich sehr leicht in die freie Säure. — Das Bariumsalz $C_{25}H_{24}O_9 \cdot Ba$ wird in schönen Nadeln erhalten, wenn man in eine ammoniakalische Chlorbariumlösung die krystallisierte Säure einträgt. — Das Calcium- und Strontiumsalz lassen sich auf ähnliche Weise krystallisirt erhalten. — Das Kupfer-, Kobalt- und Nickelsalz sind schwer lösliche dunkelblaue Krystallnadeln. — Das Bleisalz bildet helle röthliche Nadeln. — Das Zinksalz ist ein nur schwach krystallinischer Niederschlag. — Ein Silbersalz liess sich nicht erhalten.

Eine Diacetylverbindung $C_{25}H_{24}O_9 (C_2H_3O)_2$ bildet sich beim Erhitzen der Eupittonsäure oder besser ihres Natriumsalzes mit Essigsäureanhydrid. Krystallisiert aus Alkohol in schönen gelben Nadeln, die unter Zersetzung und Entwicklung violetter Dämpfe bei etwa 265° schmelzen. Beim Erhitzen der freien Eupittonsäure mit Essigsäureanhydrid bildet sich noch eine gelbe amorphe Verbindung, welche unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Aether und Eisessig ist, und die sich nicht mehr in Eupittonsäure zurückverwandeln lässt. In Natron und Ammoniak löst sie sich auf, und wird aus diesen Lösungen durch Salzsäure wieder gefällt. In concentrirter Schwefelsäure ist sie mit blauer Farbe löslich, und scheidet sich aus Wasser wieder unverändert aus.

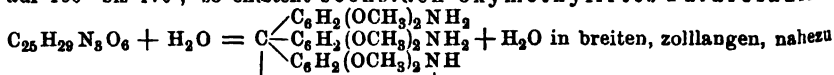
Die Benzoylverbindung $C_{25}H_{24}O_9 (C_7H_5O)_2$ entsteht bei der Einwirkung von Benzoesäureanhydrid auf das Natriumsalz der Eupittonsäure, und bleibt beim Behandeln mit Alkohol als gelbes Pulver zurück. Aus ihrer Chloroformlösung scheidet sie sich auf Zusatz von Alkohol in kleinen goldgelben Nadeln vom Schmelzpunkt 232° ab. Chlorbenzoyl erzeugt mit Eupittonsäure ein weisses, unter dem Mikroskope krystallinisch erscheinendes Pulver, das sich in concentrirter Schwefelsäure langsam zu einer blauen Flüssigkeit auflöst.

Der Methyläther der Eupittonsäure $C_{25}H_{24}O_9 (CH_3)_2$ entsteht durch dreibis vierstündige Digestion des Natronsalzes mit Jodmethyl bei 100° . Goldgelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 242° .

Der Aethyläther ist dem vorigen sehr ähnlich, nur schmilzt er schon bei 201° bis 202° . Versetzt man eine eisessigsäure Lösung der Eupittonsäure mit Brom, so bildet sich ein krystallinischer Niederschlag eines Additionsproductes, das schon an der Luft in seine Componenten zerfällt. Mit einer alkoholischen Jodlösung wird aus der Lösung der Säure in Eisessig eine Jodverbindung $C_{25}H_{26}O_9 J_4$ in schönen, braunen, glänzenden Prismen ausgeschieden. Bei 100° geht im Vacuum etwas Jod fort; bei starkem Erhitzen verkohlt sie unter Entwicklung von Joddämpfen. Starke Säuren und Alkalien bilden Eupittonsäure zurück. Wird die alkoholische Lösung mit schwefliger Säure vermischt, so wird Eupittonsäure und Jodwasserstoff gebildet; erhitzt man jedoch die Flüssigkeit, so wird die Jodverbindung zurückgebildet, indem sich Jodwasserstoff und schweflige Säure zu Schwefel, Wasser und Jod umsetzen.

Beim Erhitzen mit Wasser auf 260° bis 270° wird die Eupittonsäure vollständig zersetzt. Neben öligen Producten, wesentlich aus dem Dimethyläther der Pyrogallussäure bestehend, bilden sich feine Nadeln, die aus verdünnten Alkalien umkrystallisirt werden können und noch nicht näher untersucht sind. Mit concentrirter Salzsäure auf 100° erhitzt, wird sie in Chlormethyl und Pyrogallussäure gespalten.

Erhitzt man die Eupittonsäure einige Stunden mit alkoholischem Ammoniak auf 160° bis 170° , so entsteht sechsfach-oxy-methylirtes Pararosanilin



weissen Nadeln, welche sich leicht in Säuren mit blauer Farbe lösen. Besonders tiefblau gefärbt ist das Acetat. Geschwefelte Wolle nimmt den Farbstoff mit Leichtigkeit auf. Baumwolle muss mit Tannin gebeizt werden. Seide färbt man am besten in weinsaurer Lösung. Die Farbtöne sind sehr rein und von erheblicher Beständigkeit. Beim Erhitzen mit Wasser wird das Triamin wieder in Eupittonsäure zurückverwandelt. Beim Kochen mit Anilin wird es nicht verändert.

Dimethoxyltetraäthoxylrosolsäure bildet sich nach Hofmann bei der Oxydation eines Gemisches von Pyrogallussäurediäthyläther mit Methylpyrogallussäuredimethyläther in ganz ähnlicher Weise wie die Eupittonsäure. Man zersetzt das blaue Natriumsalz mit Salzsäure, schüttelt mit Aether aus, und fällt die Aetherlösung mit alkoholischem Ammoniak, wobei sich das Ammoniumsalz der neuen Säure als blaugrüner Niederschlag abscheidet, der, mit Wasser

gekocht, die freie Säure in ziegelrothen Prismen hinterlässt. Die Eigenschaften stimmen mit denen der Eupittonsäure nahe überein. Eigenthümlich ist die Löslichkeit in Aether, die noch leichtere Zersetzbarkeit ihres Ammonsalzes und die geringe Neigung, aus Alkohol zu krystallisiren. Beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak auf 180° wird es in ein Triamin übergeführt, das sich aus der alkoholischen Lösung auf Zusatz von Wasser in schwach krystallinischen Flocken abscheidet. Dieselben bläuen sich an der Luft und lösen sich in Essigsäure mit rein blauer Farbe.

C. H.

Pittasphalt syn. Bergtheer.

Pittinerz s. Uranin.

Pittinit s. Eliasit.

Pittizit, unkrystallinisch, dicht, stalaktitisch, nierenförmig mit krummschaliger Absonderung und muscheligen Brüche, grün, gelb bis braun, die Farben schichtenweise wechselnd, wachs- bis glasglänzend, mehr oder weniger durchscheinend, spröde und zerbrechlich, hat $H. = 2,5$ bis $3,0$ und spec. Gew. $= 2,3$ bis $2,5$.

Nach den Analysen des von der Grube Christbescheerung bei Freiberg in Sachsen nach Stromeyer¹⁾, Laugier²⁾ und Klaproth³⁾, des von der Grube Junge hohe Birke bei Freiberg nach A. Frenzel⁴⁾, des von der Grube Stamm Asser bei Schwarzenberg in Sachsen und von Radhausberg bei Gastein nach C. Rammelsberg⁵⁾ wesentlich ein wasserhaltiges Arseniat des Eisenoxyds, welchem ein wasserhaltiges Sulfat desselben wechselnd beigemengt ist. Entwickelt von der Löthrohre Arsendämpfe, und die Schwefelsäure wird durch Kochen in Wasser grösstentheils ausgezogen.

Kt.

Pituri, ein in Neu-Süd-Wales und West-Australien, hauptsächlich zwischen dem 23. und 24. Grade südl. Breite und 138 Grad östl. Länge (von Greenwich) einheimischer Busch, *Duboisia Hopwoodii* F. v. Müller, Familie der Solanaceae. Seine Blätter werden von den Eingeborenen in ähnlicher Weise als Stimulans gekaut, wie diejenigen des *Erythroxylon Coca* in den südamerikanischen Cordilleren (vergl. Bd. II, S. 752). Die Pituripflanze, 1861 durch Ferdinand v. Müller entdeckt, wurde 1877¹⁾ von diesem erkannt als Inhalt der Pituri-Taschen oder -Körbchen aus Flechtwerk²⁾, in welchen die Australier die Pituriblätter mit sich führen. Das von Gerrard zuerst aus den letzteren abgeschiedene Alkaloid ist nach Petit³⁾ Nicotin. Liversidge, welcher gegen $2\frac{1}{2}$ Proc. desselben erhielt, fand in dem Alkaloid 76,56 Proc. Kohlenstoff, 8,48 Wasserstoff und 14,94 Stickstoff, woraus er die Formel C_8H_8N berechnet⁴⁾.

F. A. F.

Pityxylonsäure $C_{26}H_{40}O_8$ wird nach Wittstein^{*)} erhalten, wenn man den wässerigen Auszug von fein geraspeltem Kiefernholz nach Zusatz von Bariumcarbonat bis auf ein geringes Volumen verdunstet, den filtrirten Rückstand mit Aether auszieht, und dann mit warmem Alkohol behandelt. Dieser hinterlässt beim Verdunsten eine braungelbe, amorphe, hygroskopische Masse von saurer Reaction und stark bitterem Geschmack, schwer in kaltem, leicht in kochendem Wasser löslich.

C. H.

Piuri, indisches Gelb. Ein unangenehm riechender gelber Farbstoff, der in Indien vielfach zum Anstreichen von Thüren, Wänden, Gittern etc., seltener zum Färben von Tuchen benutzt wird. Man unterscheidet mineralisches Piuri, das von London billig eingeführt wird, und animalisches Piuri, das zu Monghyr in Bengalen aus dem Harn von Kühen bereitet wird, die als Futter ausschliesslich Mangoblätter und Wasser erhalten. Eine Kuh mittlerer Grösse liefert pro Tag ca. 4,5 Liter Harn, aus dem durchschnittlich 57 g Piuri gewonnen werden. Der während des Tages gesammelte Harn wird in irdenen Gefässen über freiem Feuer erhitzt, wobei sich der gelbe Farbstoff niederschlägt. Derselbe wird abfiltrirt und in Kugeln geformt, welche zuerst über Kohlenfeuer, dann an der Sonne getrocknet werden^{**)}.

C. H.

Pittizit: ¹⁾ Gilb. Ann. 61, S. 181. — ²⁾ Ann. ch. phys. 30, p. 325. — ³⁾ Dessen Beitr. 5, S. 217. — ⁴⁾ N. J. f. Min. 1873, S. 787. — ⁵⁾ Pogg. Ann. 62, S. 139.

Pituri: ¹⁾ F. v. Müller, The Australian medical Journal, Febr. 1877. — ²⁾ Abbildung bei Bancroft, „Pituri and Duboisia“, Paper read before the Queensland philosophical Society. Brisbane Oct. 1877, 13 Seiten im Separatabzuge. ⁸⁰ und „Pituri and Tobacco“, ebend. 1879, September. 15 Seiten. Auszug im Pharm. Journ. London. 10 (1879), S. 643, sowie in Just's Botan. Jahresber. 1879, S. 313. — ³⁾ Dieses Wörterb. 4, S. 742. — ⁴⁾ Pharm. Journ. 11 (1881), S. 815.

^{*)} Vierteljahrsschr. pr. Pharm. 3, S. 10. — ^{**)} Chem. Centr. 1884, S. 463.

Pivalinsäure syn. Trimethylelessigsäure s. unter Valeriansäure.

Plagiocitrit nannte F. Sandberger ein von S. Singer *) analysirtes Salz vom Bauersberge bei Bischofsheim v. d. Rhön, welches sehr kleine, schwach durchscheinende, wahrscheinlich triklin, tafelige, gelbe Krystalle mit specif. Gewicht = 1,881 bildet. In Wasser leicht löslich, die Lösung reagirt sauer, beim Kochen scheidet sich Eisenoxyd ab. Geschmack vitriolisch zusammenziehend. An der Luft verwitternd, orangegebl. werdend. Vor dem Löthrohre sich stark aufblähend, rothbraunen schwammigen Rückstand ergebend. Die Analyse gab: 35,44 Proc. SO_3 , 14,37 Al_2O_3 , 7,95 Fe_2O_3 , 4,23 K_2O , 4,04 Na_2O , 1,64 FeO , 0,97 NiO , 0,58 CoO , 1,19 MgO , 0,43 CaO , 29,42 H_2O . Kf.

Plagioklase werden die triklinen Feldspathe wegen der zwei schiefwinkligen Spaltungsflächen genannt.

Plagionit, monoklin, bildet dicktafelige bis prismatische kleine Krystalle, die ersteren durch die vorherrschenden Basisflächen und die Hemipyramide $P(134^\circ 30')$, wie die von Arnberg in Westphalen nach Sandberger ¹⁾ oder noch mit der Hemipyramide — $P(142^\circ 3')$ und — $2P(120^\circ 49')$ u. a. m., die prismatischen durch die vorherrschende Hemipyramide — $2P$ mit $0P$ u. a. Die Krystalle sind einzeln oder gruppirt aufgewachsene, ausserdem findet er sich kugelig, traubig bis nierenförmig, derb mit körniger Absonderung. Deutlich spaltbar parallel — $2P$. Er ist schwärzlich bleigrau, metallisch glänzend, undurchsichtig, spröde, hat schwarzen Strich, $H. = 2,5$ und spec. Gew. = 5,4. Vor dem Löthrohre zerknistert er heftig, schmilzt leicht, zieht sich in die Kohle, giebt Blei, im Glasrohre schwefelige Säure und Antimondämpfe. Er ist $4\text{PbS} \cdot 3\text{Sb}_2\text{S}_3$ nach den Analysen des von Wolfsberg am Harz nach H. Rose ²⁾, Kudematsch ³⁾ und Schultze ⁴⁾. Kf.

Plagiophyllit nannte J. Fikenscher ¹⁾ einen im sogenannten Garbenschiefer des Selzgrundes bei Wechselburg im sächsischen Voigtlande eingewachsenen schwärzlich-braunen Glimmer, der kleine linsenförmige Krystalle bildet. Kf.

Planerit, wozu vielleicht der Cöruleolactin (Bd. II, S. 766) gehört, bildet traubige Ueberzüge mit versteckt faseriger Bildung auf Quarz bei der Kupfergrube Gumeschewsk am Ural, ist äusserlich oliven-, innerlich spangrün, matt, kantendurchscheinend, hat $H. = 5$ und spec. Gew. = 2,85. Er giebt im Kolben Wasser, vor dem Löthrohre mit Borax ein durch Kupfer gefärbtes Glas, wird von Säuren wenig angegriffen und in kochender Natronlauge leicht zersetzt. Er enthält nach R. Hermann ¹⁾ 33,94 Phosphorsäure, 37,48 Thonerde, 20,93 Wasser, 3,72 Kupferoxyd und 3,52 Eisenoxydul. Kf.

Plantago, Wegerich. Ein in ungefähr 200 Arten in den verschiedensten Erdtheilen verbreitetes Genus unansehnlicher Kräuter oder Halbsträucher ¹⁾. Ihre sehr kleinen, meist dunkelbraunen Samen umgeben sich, in Wasser gelegt, mit Schleim, wie die Leinsamen, Quittensamen, Senf ²⁾ und viele andere Samen, indem die Wandungen der obersten Zellschicht (Epidermis) aufquellen. Bei den Samen der *Plantago Psyllium* L. ist der Vorgang durch Hofmeister ³⁾ untersucht und von Wiesner ⁴⁾ schematisch dargestellt worden. Nach Kirchner ⁵⁾ kommt dem Schleime der genannten Art die Zusammensetzung $\text{C}_{36}\text{H}_{56}\text{O}_{29}$ zu, d. h. $6\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$ weniger H_2O .

Unter dem Namen Flohsamen waren im Mittelalter die Samen besonders der *Plantago Psyllium*, *Pl. Cynops* L. und *Pl. arenaria* W. K. in Europa zu arzneilichen Zwecken gebräuchlich ⁶⁾; im Orient, namentlich in Indien, Persien,

*) Inaugural.-Diss. Würzburg 1879; N. J. f. Min. 1880, 2, S. 151, 356 Ref.

Plagionit: ¹⁾ N. J. f. Min. 1883, 2, S. 94. — ²⁾ Pogg. Ann. 28, S. 421. —

³⁾ Ebend. 37, S. 589. — ⁴⁾ Rammelsberg, Mineralch. S. 1006.

Plagiophyllit: ¹⁾ N. J. f. Min. 1867, S. 488.

Planerit: ¹⁾ Soc. d. nat. de Moscou, 35 b, p. 240.

Plantago: ¹⁾ Luerssen, Med.-pharmac. Bot. 2 (1881), S. 1039. — ²⁾ Flückiger, Pharmacognosie 1883, S. 920, 926, 965; auch Abraham in Pringsheim's Jahrbüchern f. wissenschaftl. Bot. 16 (1885), S. 599. — ³⁾ Verhandlungen der sächs. Gesellsch. d. Wissenschaften zu Leipzig, math.-physik. Classe. 10 (1858), S. 21. — ⁴⁾ Rohstoffe des Pflanzenreiches. Leipzig 1873, S. 744. — ⁵⁾ Untersuchungen über den Pflanzenschleim. Göttinger Dissertation 1874. — ⁶⁾ Flückiger, Das Nördlinger Register, Arch. Pharm. 211 (1877), S. 102; Samen Psyllii. — ⁷⁾ Flückiger and Hanbury, Pharmacographia. London 1879, p. 490. Einzige Abbildung der *Plantago Ispaghula*: Bentley and Trimen, Medicinal Plants. 3 (1880), tab. 211. Vergl. ferner über *Pl. Ispaghula*: Dymock, Materia medica of Western India. Bombay 1885, p. 649. — ⁸⁾ Wiesner, l. c.

Afghanistan vorzüglich die bräunlichgrauen Samen der *Pt. decumbens* Forsk. (*Pt. Ispaghula* Roxb.), welche heute noch ein in Indien oft benutztes Heilmittel darstellen ⁷⁾. In Europa dient der Flohsamenschleim gelegentlich noch zum Steifen von Zeugen ⁸⁾.
F. A. F.

Plasma s. Quarz.

Plasmin. Denis¹⁾ nannte so den bei der Sättigung von Blutplasma mit Kochsalz gebildeten Niederschlag, welcher ein Gemenge von Fibrinogen, dem Fibrinferment, und wechselnder Mengen von Serumglobulin darstellt ²⁾. Bn.

Plastilina nennt man verschiedene aus Fetten, Zinkoxyd und Thon, oder aus Glycerin und Thon bestehende zum Modelliren dienende plastische Gemenge ³⁾.

Plastin s. unter Protoplasma.

Platammonium s. Platinbasen.

Platanus. Aus jungen Trieben der *Platanus orientalis* L. erhielten Schulze und Barbieri⁴⁾ Asparagin und Allantoin, letzteres bis zu 1 Proc. bezogen auf lufttrockne junge Blättchen und Stengeltheile. Das Allantoin scheint in den weiter ausgebildeten Blättern zu fehlen.
F. A. F.

Platin, Platina, regulär, bildet selten kleine Krystalle, $O, \infty O, \infty O, \infty O_n$, auch Zwillinge nach O , ist unvollkommen spaltbar nach O , hat hakigen Bruch, findet sich lose, kleine Körner (Platinsand) bis körnige Klumpen (bis zu 10 kg schwer) bildend mit glatter Oberfläche, selten mit Chromit eingewachsen in Serpentin. Es ist stahlgrau, ins Silberweisse geneigt, metallisch glänzend, undurchsichtig, geschmeidig, dehnbar, hat $H = 4,5$ bis 5 und spec. Gew. = 16 bis 18, auch niedriger, wenn weniger rein. Pt, selten rein, gewöhnlich etwas Eisen, ausserdem andere Metalle, wie Iridium (Iridplatin), Rhodium, Osmium, Palladium und Kupfer enthaltend (daher von Hausmann Polyxen genannt. Sehr strengflüssig, löslich in Königswasser, die Lösung bildet mit Salmiak ein citronengelbes Präcipitat, welches durch Glühen den Platinschwamm giebt. Kf.

Platin. Einfacher, zur Gruppe der Schwermetalle gezählter Körper. Das Vorkommen des Platins in dem goldhaltigen Sande mehrerer Flüsse war den süd-amerikanischen Metallurgen schon frühe bekannt; sie nannten es seiner silberähnlichen Farbe wegen *Platina del Pinto* (Platina ist das Diminutivum des spanischen Wortes plata (Silber), Pinto ein Fluss in Brasilien). Es wurde jedoch, da man von seinen Eigenschaften nur das hohe specif. Gewicht kannte, für vollständig werthlos erachtet und dort, wo es sich fand, bei Seite geschafft, um eine Verfälschung des Goldes zu verhüten. Die erste Nachricht über dieses Metall brachte der spanische Mathematiker Antonio de Ulloa 1736 nach Europa; Waston erkannte zuerst das Platin als eigenthümliches Metall und beschrieb dasselbe in den Philos. Transact. von 1750; bald darauf wurde eine genauere Untersuchung des Platinerzes durch Scheffer veröffentlicht. Im Anfange dieses Jahrhunderts, 1803, fand Wollaston, dass neben dem Platin in dessen Erz noch zwei neue Metalle, das Palladium und Rhodium enthalten seien; Tennant entdeckte 1804 das Iridium (die Auffindung desselben war vorbereitet durch Arbeiten von Tennant, Descotils, Fourcroy und Vauquelin) und Osmium, Claus 1845 das Ruthenium. Neuere Autoren wollen noch andere, bisher unbekannte Metalle im Platinerz aufgefunden haben; vergl. hierüber die Arbeiten von Genth⁵⁾ Chandler⁶⁾ Kern⁵⁾, Allen⁶⁾, Wilm⁷⁾ und Guyard⁸⁾.

Plasmin: ¹⁾ Compt. rend. 52, p. 1239. — ²⁾ Hoppe-Seyler, Physiol. Chem. Berlin 1881, S. 412.

³⁾ Chem. Centr. 1878, S. 496. — ⁴⁾ Ber. 1881, S. 1604.

Platin: ¹⁾ Seubert, Ber. 1881, S. 865. — ²⁾ Halberstadt, Ebend. 1884, 2962. — ³⁾ Genth, JB. 1853, 389. — ⁴⁾ Chandler, Sill. Am. J. [2] 33, p. 351; JB. 1862, S. 231. — ⁵⁾ Kern, Compt. rend. 85, p. 72, 623; Ber. 1877, S. 1738; Chem. News 36, p. 155, 255; 37, p. 65. — ⁶⁾ Allen, Chem. News 36, p. 33. — ⁷⁾ Wilm, Ber. 1883, S. 1298, 1524. — ⁸⁾ Guyard, Monit. scient. [3] 9, p. 795. — ⁹⁾ Sill. J. N. S. 4, p. 280; Ann. Phys. 74, S. 320. — ¹⁰⁾ Patterson, Zeitschr. d. deutsch. geol. Ges. 2, S. 61; JB. 1850, S. 698. — ¹¹⁾ Genth, Sill. Am. J. [2] 14, p. 277; JB. 1852, S. 831. — ¹²⁾ Mallet, Phil. Mag. [3] 37, p. 393; JB. 1850, S. 699. — ¹³⁾ Genth, J. pr. Chem. 55, S. 254. — ¹⁴⁾ Hunt, Sill. Am. J. [2] 15, p. 248; JB. 1853, S. 715. — ¹⁵⁾ Blake, Sill. Am. J. [2] 18, p. 156; JB. 1854, S. 806. — ¹⁶⁾ Boussingault, Compt. rend. 42, p. 917; JB. 1856, S. 829. — ¹⁷⁾ Nordenskyöld, Ann. Phys. 140, S. 336. — ¹⁸⁾ Burkart, Jahrb. Min. 1874, S. 594; JB. 1874, S. 1230. — ¹⁹⁾ Hidden, Sill. Am. J. [3] 22,

Das chemische Zeichen des Platins ist Pt. Die bisher auf Grund der Arbeiten von Berzelius für das Atomgewicht des Platins angenommene Zahl 197 ist neuerdings durch Seubert¹⁾ berichtigt worden. Letzterer fand für das Atomgewicht durch zahlreiche Analysen der Doppelsalze des Platinchlorids mit Ammonium- resp. Kaliumchlorid die Zahl 194,46; nahezu dieselbe (194,576) ergab sich aus den Arbeiten von Halberstadt²⁾, welcher eine grössere Anzahl von Platinverbindungen, namentlich das Platinbromid und dessen Doppelverbindungen in den Bereich seiner Untersuchungen zog.

- p. 25; JB. 1881, S. 1347. — ²⁰⁾ Damour, Compt. rend. 52, p. 688; JB. 1861, S. 969. — ²¹⁾ Gueymard, Compt. rend. 29, p. 814; JB. 1849, S. 726; Ann. min. [5] 1, p. 345; 5, p. 165; JB. 1852, S. 831; 1854, S. 807; Ann. min. [5] 5, p. 165; JB. 1854, S. 807; Compt. rend. 40, p. 1274; JB. 1855, S. 905. — ²²⁾ Pettenkofer, Ann. Phys. 74, S. 316. — ²³⁾ Roessler, Ann. Chem. 180, S. 240. — ²⁴⁾ Sandberger, Jahrb. Min. 1875, S. 625; JB. 1875, S. 1194. — ²⁵⁾ Descloisauz, Compt. rend. 80, p. 785. — ²⁶⁾ Daubrée, Ebend. 80, p. 707; JB. 1875, S. 1194. — ²⁷⁾ Terrell, Compt. rend. 82, p. 116; JB. 1876, S. 290. — ²⁸⁾ Bleekerode, Ann. Phys. 103, S. 66; 107, S. 189. — ²⁹⁾ Cotta, Berg- u. Hüttenmänn. Ztg. 1860, S. 495. — ³⁰⁾ Ansel, Dingl. pol. J. 165, S. 278; 168, S. 28. — ³¹⁾ Heraeus, Ebend. 167, S. 132. — ³²⁾ Richter, Berg- und Hüttenmänn. Ztg. 1863, S. 195; JB. 1863, S. 148. — ³³⁾ Violette, Compt. rend. 75, p. 1027; Dingl. pol. J. 206, S. 283. — ³⁴⁾ Elsner, Chem. techn. Mitthl. 1857/1858; J. pr. Chem. 99, S. 257. — ³⁵⁾ Dumas, Compt. rend. 75, p. 1028; JB. 1872, S. 277. — ³⁶⁾ Griffiths, Chem. News 57, p. 181; Ber. 1885, S. 320. — ³⁷⁾ Hare, Phil. Mag. 1847, p. 356; Dingl. pol. J. 108, S. 270. — ³⁸⁾ Storer, Sill. Am. J. 1862, p. 124; Wagner's Jahrb. 1862, S. 93. — ³⁹⁾ Deville, Ann. ch. phys. [3] 46, p. 182; Dingl. pol. J. 140, S. 428. — ⁴⁰⁾ Deville u. Debray, Ann. ch. phys. [3] 56, p. 385; Dingl. pol. J. 154, S. 130; Ann. Chem. 114, S. 78. — ⁴¹⁾ Deville u. Debray, Compt. rend. 50, p. 1038; J. pr. Chem. 80, S. 500. — ⁴²⁾ Deville u. Debray, Ann. ch. phys. [3] 56, p. 385; [3] 61, p. 5; Compt. rend. 54, p. 1139; Dingl. pol. J. 153, S. 36; 154, S. 130, 199, 287, 383; 165, S. 198, 205; Ann. Chem. 114, S. 78; JB. 1861, S. 882. — ⁴³⁾ v. Schneider, Ann. Chem. Suppl. 5, S. 261. — ⁴⁴⁾ Hofmann, Chem. Industrie auf der Wiener Welt-Ausstellung. 2, S. 999. — ⁴⁵⁾ Matthey, Lond. R. Soc. Proc. 28, p. 463; JB. 1879, S. 1100. — ⁴⁶⁾ Hess, J. pr. Chem. 40, S. 498. — ⁴⁷⁾ Roessler, Ann. Chem. 180, S. 240. — ⁴⁸⁾ Opificus, Dingl. pol. J. 224, S. 414. — ⁴⁹⁾ Knösel, Ber. 1873, S. 1159. — ⁵⁰⁾ Duvillier, Compt. rend. 84, p. 444; Dingl. pol. J. 225, S. 210. — ⁵¹⁾ Gaiffe, Compt. rend. 1877, p. 625; JB. 1878, S. 1114. — ⁵²⁾ Deville u. Debray, Compt. rend. 81, p. 839; JB. 1875, S. 23. — ⁵³⁾ Violle, Compt. rend. 85, p. 543; JB. 1877, S. 95. — ⁵⁴⁾ Matthiessen, Ann. Phys. 130, S. 50. — ⁵⁵⁾ Fizeau, Compt. rend. 68, p. 1125; Ann. Phys. 138, S. 30. — ⁵⁶⁾ Calvert u. Johnson, Rep. B. Assoc. 1858; JB. 1859, S. 10; Compt. rend. 47, p. 1069; Dingl. pol. J. 152, S. 125. — ⁵⁷⁾ Becquerel, Ann. ch. phys. [3] 17, p. 242; Ann. Phys. 70, S. 243. — ⁵⁸⁾ Matthiessen, Ann. Phys. 103, S. 428. — ⁵⁹⁾ Arndtsen, Ebend. 104, S. 1. — ⁶⁰⁾ J. Müller, Ebend. 103, S. 176. — ⁶¹⁾ Becquerel, Compt. rend. 57, p. 855; JB. 1863, S. 25. — ⁶²⁾ Violle, Compt. rend. 89, p. 702; JB. 1879, S. 42. — ⁶³⁾ Boussingault, Compt. rend. 83, p. 591; JB. 1876, S. 291. — ⁶⁴⁾ Schuetzenberger u. Colson, Compt. rend. 94, p. 1710; JB. 1882, S. 260. — ⁶⁵⁾ Deville u. Debray, Compt. rend. 44, p. 1101; Ann. Chem. 104, S. 227. — ⁶⁶⁾ Troost u. Hautefeuille, Compt. rend. 84, p. 946; JB. 1877, S. 202; Seelheim, Ber. 1879, S. 2066. — ⁶⁷⁾ V. Meyer, Ber. 1879, S. 2262. — ⁶⁸⁾ Köttig, J. pr. Chem. 71, S. 190. — ⁶⁹⁾ Noguès, Compt. rend. 47, p. 832; Chem. Centr. 1859, S. 16. — ⁷⁰⁾ Mallet, Sill. Am. J. [2] 20, p. 340; Chem. Centr. 1856, S. 47. — ⁷¹⁾ Phipson, Chem. News 5, p. 144; JB. 1862, S. 229. — ⁷²⁾ Noble, Chem. News 5, p. 168; JB. 1862, S. 229. — ⁷³⁾ Kalischer, Ber. 1882, S. 706. — ⁷⁴⁾ Deville u. Troost, Compt. rend. 56, p. 977; Ann. Chem. Suppl. 2, S. 387. — ⁷⁵⁾ Graham, Phil. Mag. [4] 32, p. 401, 503; Ann. Phys. 129, S. 578. — ⁷⁶⁾ Wilm, Ber. 1880, S. 1198. — ⁷⁷⁾ Winkler, Zeitschr. anal. Chem. 13, S. 869. — ⁷⁸⁾ van Riemsdyk, Ber. 1883, S. 387. — ⁷⁹⁾ Scheurer-Kestner, Compt. rend. 86, p. 1082; JB. 1878, S. 309; Compt. rend. 91, p. 59; JB. 1880, S. 361. — ⁸⁰⁾ Dullo, J. pr. Chem. 78, S. 369. — ⁸¹⁾ Wagner, JB. Wagn. 1876, S. 149. — ⁸²⁾ V. Meyer, Ber. 1880, S. 392. — ⁸³⁾ Wittstein, Vierteljahrschr. f. pr. Pharm. 15, S. 14; Dingl. pol. J. 179, S. 299. — ⁸⁴⁾ Wilm, Ber. 1881, S. 874. — ⁸⁵⁾ Reichardt, Arch. Pharm. 1874, S. 1123; Dingl. pol. J. 213, S. 445. — ⁸⁶⁾ Pleischl, Ann. Phys. 63, S. 111. — ⁸⁷⁾ Erdmann, J. pr. Chem. 79, S. 117. — ⁸⁸⁾ Stolba, Dingl. pol. J. 198, S. 177. — ⁸⁹⁾ Sonnstedt, Ebend. 180, S. 365. — ⁹⁰⁾ Stolba, Zeitschr. anal. Chem. 1877, S. 95. — ⁹¹⁾ Grüel, Dingl. pol. J. 170, S. 284. — ⁹²⁾ Pratt, Chem. News 51, p. 181; Ber. 1885, S. 320. — ⁹³⁾ Bromeis, Dingl. pol. J. 116, S. 283. — ⁹⁴⁾ Stahlschmidt, Ebend. 179, S. 162. — ⁹⁵⁾ Böttger, Ebend. 229,

Das Platin findet sich in der Natur immer gediegen, aber nicht im Zustande der Reinheit, sondern meist und zwar in wechselnden Mengen legirt mit Palladium, Rhodium, Iridium, Osmium und Ruthenium, den sogen. Platinmetallen; ferner bilden Eisen, Blei und Kupfer einen fast nie fehlenden Bestandtheil der Platinerze (a. d. Art. Platinerz). Dieselben finden sich als kleine Körner, seltener grössere Stücke im Schuttlande oder bilden meist neben Gold, als Platinsand einen Gemengtheil des Sandes von Flussbetten. Lange Zeit war nur das Vorkommen im Goldsande einiger amerikanischen Flüsse bekannt; erst durch die Entdeckung der bedeutenden Lager von Platinerz in verschiedenen Districten des Uralgebirges (Nischney Tagilsk, Garoblagodot u. a.), welche noch heute die grösste Ausbeute an Platin liefern und deren genauere Kenntniss wir hauptsächlich der Reise verdanken, welche G. Rose, Humboldt und Ehrenberg im Jahre 1829 dorthin unternahmen, gelangte das Platin zu der Bedeutung, welche dieses Metall jetzt für Wissenschaft und Technik besitzt. Die übrigen Fundstätten für Platin sind: die brasilianischen Provinzen Matto Grosso und Minas Gerais, Columbien, die Provinzen Barbadoas und Chaco¹⁷⁾, Mexiko¹⁸⁾, der Sand des Flusses Jacky in St. Domingo, Borneo¹⁸⁾, der Goldsand von Californien^{10) 11) 15)}, Rutherford County in Nord-Carolina^{9) 19)}, Canadien¹⁴⁾, die Provinz Antioquia in Neu-Granada¹⁶⁾, Lappland¹⁷⁾. In kleiner Menge findet sich Platin im Goldsande des Rheins, im Harz, in Frankreich, Spanien, in der Grafschaft Wicklow in Irland¹²⁾, zu Ohlapan in Ungarn, im Thonschiefer von Lancaster County in Californien¹³⁾. Damour²⁰⁾ untersuchte ein silberweisses Platinerz von Aicupai in Französisch-Guyana, welches aus einer Legirung von Platin (41,96 Proc.), Gold (18,18), Silber (18,39) und Kupfer (20,56) bestand. Nach Gueymard²¹⁾ bildet Platin, wenn auch nur in geringer Menge einen Bestandtheil vieler Mineralien, so des Fahlerzes von Chapeau im Département des hautes Alpes, des Bournonits von St. Arey, ferner des Dolomits, Schwerspiths Eisenspiths u. a. m. Sandberger²⁴⁾ fand einen Brauneisenstein (pseudomorph nach Eisenkies) platinhaltig. Auch sonst scheint Platin verbreiteter zu sein, als man gewöhnlich annimmt. So ist nach Pettenkofer²²⁾ sämmtliches Silber, welches nicht aus der Scheidung stammt, platinhaltig; nach Roessler²³⁾ enthält das Blicksilber von Commern und Mechernich an der Eifel 0,0058 Proc. Platin.

Sehr häufige Begleiter, namentlich des uralischen Platinerzes, sind Titaneisen und Chromeisenstein, mit welch letzterem es sogar verwachsen²⁹⁾ vorkommt. G. Rose und Le Play stellten in Folge dessen die Ansicht auf, dass das ursprüngliche Gestein des uralischen Platinerzes ein Titaneisen- und Chromeisenstein enthaltender Serpentin gewesen sei, welcher durch geologische Ereignisse zerstört und weggewaschen wurde mit Zurücklassung der darin enthaltenen schweren Mineralien. Boussingault traf in den Goldgruben bei Santa Rosa in Antioquia in Südamerika Platin zugleich mit Gold in einem Gange von verwittertem Syenit an. Neuere Funde²⁵⁾ weisen auf ein Gestein als Muttergestein des Platins hin, welches Diallag oder Salit, Olivin, Serpentin in Adern und Chromeisenstein enthält; nach Daubré²⁶⁾ zeigt dasselbe auffallende Uebereinstimmung mit gewissen Meteoriten. Derselbe neigt der Ansicht zu, dass Platin, Eisen und Chrom im Platinerz ursprünglich metallisch vorhanden waren, und letztere Metalle später unter dem Einflusse einer ungenügenden Oxydation bei erhöhter Temperatur theil-

S. 395; 136, S. 464; 138, S. 318; JB. d. phys. Vereins zu Frankf. a. M. 1866—1867; J. pr. Chem. 103, S. 311. — ⁹⁶⁾ Roseleur u. Lanaux, Dingl. pol. J. 138, S. 318. — ⁹⁷⁾ Dodé, JB. Wagn. 1868, S. 151. — ⁹⁸⁾ Wild, Polyt. Centr. 1859, S. 384. — ⁹⁹⁾ Stoffel, Monit. scient. [3] 9, p. 1092; JB. 1879, S. 1092. — ¹⁰⁰⁾ Daumesnil, Dingl. pol. J. 237, S. 302. — ¹⁰¹⁾ Clerk u. Fawsitt, Engl. Pat. 1182, 25. März 1879; Ber. 1880, S. 585. — ¹⁰²⁾ Hunt, Dingl. pol. J. 168, S. 35. — ¹⁰³⁾ Böttger, J. pr. Chem. 94, S. 440. — ¹⁰⁴⁾ Salvétat, Ann. ch. phys. [3] 25, p. 342; J. pr. Chem. 47, S. 232. — ¹⁰⁵⁾ Lüdersdorff, Dingl. pol. J. 105, S. 36. — ¹⁰⁶⁾ Böttger, Ebend. 192, S. 475. — ¹⁰⁷⁾ Schwarz, Ebend. 197, S. 249. — ¹⁰⁸⁾ Salvétat, Ebend. 150, S. 216. — ¹⁰⁹⁾ Elsner, Ebend. 160, S. 316. — ¹¹⁰⁾ Dullio, J. pr. Chem. 78, S. 367. — ¹¹¹⁾ Balaincy, Polyt. Centr. 1860, S. 925. — ¹¹²⁾ Jouglet, Compt. rend. 70, p. 52; Dingl. pol. J. 195, S. 464. — ¹¹³⁾ Widemann, Chem. News 21, p. 207; JB. 1870, S. 1163. — ¹¹⁴⁾ Vasse-rot, Dingl. pol. J. 153, S. 42. — ¹¹⁵⁾ Salvétat, Ebend. 177, S. 79. — ¹¹⁶⁾ Augénard, JB. Wagn. 1865, S. 430. — ¹¹⁷⁾ Weiskopf, Dt. Ind.-Ztg. 1865, S. 468; JB. Wagn. 1865, S. 431. — ¹¹⁸⁾ Jouglet, Mon. scient. 1869, p. 613; JB. Wagn. 1869, S. 350. — ¹¹⁹⁾ Dodé, Ber. 1873, S. 1273; Dingl. pol. J. 211, S. 74. — ¹²⁰⁾ Grüne, Dingl. pol. J. 198, S. 520. — ¹²¹⁾ Fabre, Chem. Centr. 1880, S. 383; Dingl. pol. J. 290, S. 405. — ¹²²⁾ Reimann, Dingl. pol. J. 195, S. 285.

weise oxydirt wurden. Eine Stütze findet diese Ansicht durch ein von Terreil²⁷⁾ analysirtes Erz von Nischney-Tagilsk (Ural), in welchem sich gediegen Eisen und Nickel fanden.

Der Nutzbarmachung der werthvollen Eigenschaften des Platins stand lange Zeit die vermeintliche Unschmelzbarkeit im Wege; man konnte weder die Körner des rohen Erzes, noch das auf chemischem Wege gereinigte und im Zustande eines feinen Pulvers erhaltene Metall zu grösseren Stücken vereinigen. Chabaneau hatte zuerst Platin in Barren dargestellt; die ersten Platintiegel verfertigten Achard und später der Goldschmied Jeannetti in Paris. Der letztere schmolz Platin mit Arsenik zusammen, goss aus der entstandenen Legirung Tiegel, welche er der stärksten Hitze, welche man damals erzielen konnte, aussetzte, wodurch das Arsenik oxydirt und verflüchtigt wurde. Die so erhaltenen Tiegel waren indess noch roh und ungeschickt. Wollaston, welcher sich 25 Jahre lang mit der Reinigung und Verarbeitung des Platins beschäftigte, erkannte die Schweissbarkeit desselben und legte hierdurch den Grund zu der Platin-Industrie. Sein Verfahren, Platin zu verarbeiten, welches mit unwesentlichen Aenderungen in den mechanischen Vorrichtungen noch heute in Anwendung ist, ist folgendes: Der durch Reduction von Platinsalmiak bei möglichst niedriger Temperatur erhaltene Platinschwamm wird mit Salzsäure enthaltendem und darauf mit reinem Wasser ausgekocht und in einem hölzernen Mörser mit hölzernem Pistill zu Pulver zerrieben. Alle Theile, welche die geringste Spur von Metallglanz zeigen, müssen mit der grössten Sorgfalt ausgelesen werden, da sonst das Metall eine unebene Oberfläche erhalten und die aus demselben gefertigten Geräthschaften blasig würden. Den so vorbereiteten Schwamm bringt man in nassem Zustande in einen Messingcylinder, welcher unten luftdicht in eine Stahlschale passt; ebenso passt luftdicht ein Stahlstempel in den Cylinder. Wenn der letztere zur Hälfte mit Platinschwamm gefüllt ist, setzt man den Stempel, welcher mit etwas Fett bestrichen wird, ein und hämmert denselben anfangs schwach, später stärker hinein oder man bedient sich hierzu einer kräftigen Heelpresse. Der Platinschwamm wird hierdurch auf ein kleineres Volumen reducirt und man kann denselben in Form einer dichten Scheibe aus dem Cylinder nehmen. Man erhitzt dieselbe in einer Muffel zum Weissglühen, hämmert sie auf einem Amboss und erhält so, nach mehrmaliger Wiederholung dieser Arbeit ein Metall, welches sich schmieden und verarbeiten lässt.

Erst als nach Entdeckung des Sauerstoff- und Wasserstoffgases man mittelst Knallgasgebläses Temperaturen erzielte, welche alle bis dahin angewandten Hitzegrade bedeutend übertrafen, war die Möglichkeit zur Schmelzung von Platin gegeben. Es fehlte nicht an Versuchen, Platin auch mit Benutzung anderer Wärmequellen zum Schmelzen zu bringen; doch sind die gelungenen Versuche dieser Art wohl meist darauf zurückzuführen, dass sich leichter schmelzbare Gemische oder Verbindungen des Platins mit Kohle oder Silicium gebildet hatten, welche technisch nicht verwertbar sind. Es gehören hierher die Angaben von Lavoisier (welcher Platinkörner vor dem Löthrohre auf Kohle geschmolzen hat), von Aubel³⁰⁾, welcher Platin in einem Rachtet'schen Eisenhohofen zu wiederholten Malen geschmolzen hatte und dessen Angaben von Heraeus³¹⁾ und Richter³²⁾ in dem angedeuteten Sinne widerlegt worden sind, von Violette³³⁾, welcher angiebt, 50 g Platin in einem Windofen geschmolzen zu haben — nach Dumas³⁴⁾ wahrscheinlich in Folge eines Gehaltes an Kohlenstoff, Silicium oder Schwefel — von Elsner³⁴⁾, welcher die Beobachtung machte, dass Platinmohr im Gluthofenfeuer des Porzellanofens zu kleinen Kügelchen schmolz, Platinluster auf glasirtem Porzellan eingebrannt, sich sogar verflüchtigte und von Griffiths³⁶⁾. Letzterem gelang es, Stückchen von Platinblech, welche sich in einem mit Kohle gefütterten Tiegel befanden, ohne Anwendung eines Gebläses zu schmelzen. Die Platinstückchen hatten durch den Schmelzprocess um etwa 1 Proc. an Gewicht zugenommen; wurden die Kugeln in Königswasser gelöst, so hinterblieben kleine, sechsseitige, schwarze Tafeln von Graphit. Auch Heraeus³¹⁾, sowie Deville³⁹⁾ bemerken, dass es leicht sei, Platin im Kohlentiegel zu schmelzen; das erhaltene Platin (Kohlenstoff und Silicium enthaltend) ist jedoch brüchig und nicht geschmeidig.

Die erste erfolgreiche Anwendung des Knallgases zur Schmelzung grösserer Mengen von Platin geschah durch amerikanische Chemiker. Hare³⁷⁾, Bishop³⁸⁾ und Roberts³⁹⁾ hatten Platinmassen im Gewichte von ca. 800 bis 1800 g geschmolzen; aber erst durch die Arbeiten von Deville und Debray wurde der Beweis geführt, dass durch Anwendung besonderer Ofenconstruktionen die Schmelzbarkeit des Platins im Knallgasgebläse für die Technik nutzbar gemacht werden kann. Der von denselben angewandte Ofen⁴⁰⁾ besteht in seinen wesentlichsten Theilen aus zwei auf einander passenden, innen mit Höhlungen zur Aufnahme des

Platins versehenen Hälften aus gebranntem Kalk, welche in einem gleichfalls aus Kalk construirten Ofenmantel befindlich sind. Das Gebläse wird durch eine Oeffnung des oberen als Deckel dienenden Stückes eingeführt, während eine seitlich befindliche Rinne zum Hineinbringen und Ausgiessen des Platins dient. Zum Ausgiessen des geschmolzenen Platins eignen sich besonders die von Heraeus zuerst benutzten Formen aus geschmiedetem Eisen, auf deren Boden, um die aus der Schmelzbarkeit der Form entspringenden Uebelstände zu beseitigen, ein Platinblech von 1 mm Dicke gelegt ist. Der Kalk empfiehlt sich als Material für die Herstellung der Tiegel und Ofen deshalb, weil er ein schlechter Wärmeleiter ist, die Wärme und das Licht sehr vollkommen ausstrahlt und selbst reinigend auf das Platin einwirkt, da die Verunreinigungen des letzteren, wie Eisen, Silicium, Schwefel, Phosphor u. a. oxydirt werden und in Verbindung mit Kalk als leicht flüssige Schlacken in die Tiegelfwandung einziehen. Das nach dieser Methode geschmolzene Platin kann ausser Iridium und Rhodium kein fremdes Metall mehr enthalten. Zur Hervorbringung der Hitze dient eine von Leuchtgas oder Wasserstoff (wenn die stärkste Hitze verlangt wird) und Sauerstoff erzeugte Flamme. Zur Schmelzung von 1 kg Platin sind 60 bis 100 l Sauerstoff nöthig. Nachdem bereits Deville und Debray ⁴¹⁾ Platinproben im Gesamtgewicht von 25,1 kg in ein und demselben Ofen geschmolzen, war auf der Londoner Ausstellung 1862 von Johnson, Matthey u. Co. in London ein $2\frac{1}{3}$ Centner schwerer Block von reinem Platin ausgestellt; derselbe soll in einer einzigen Charge in Zeit von nahezu vier Stunden mit einem Aufwande von ca. 3600 Cubikfuss Sauerstoff geschmolzen worden sein. Besonders geeignet erscheint das Schmelzverfahren, um schon gebrauchtes und mit anderen Metallen verunreinigtes Platin wieder zu reinigen und zu verwerten. Es wird in solchen Fällen zunächst das Gold (welches als Löthmittel benutzt wurde) durch schwaches Königswasser ausgezogen und der Rückstand im Kalkofen mittelst des Knallgases geschmolzen; Eisen, Silicium, Blei, Silber, Osmium oxydiren sich hierbei und verflüchtigen sich oder verschlacken mit dem Kalk. Auch die Darstellung von Platinröhren (ohne Löthung), sowie das Löthen von Platin mit Platin (an Stelle von Gold) ist durch Anwendung des Knallgasgebläses ermöglicht.

Die Reindarstellung des Platins aus den Platinerzen erfolgt meist auf nassem Wege und macht wegen der Aehnlichkeit, welche die Platinmetalle unter einander zeigen, häufig ziemlich umständliche chemische Operationen nothwendig. Deville und Debray haben durch langjährige Arbeiten, welche eine grosse Ausbeute an wissenschaftlichen und technischen Errungenschaften für die Platin-Industrie lieferten, den Nachweis geführt, dass das Platin auch auf trockenem Wege aus dem Platinerz gewonnen werden kann. Doch scheint es, dass dieser Weg, wenn auch viel versprechend, noch nicht genügende Sicherheit für die Reinheit des zu producirenden Metalls liefert und die umständlichere, kostspieligere aber sichere Gewinnungsmethode durch chemische Reactionen auf nassem Wege vorläufig noch den Vorzug verdient und selbst bei Anwendung des trocknen Weges nicht ganz zu umgehen ist.

Methoden auf trockenem Wege nach Deville und Debray ⁴²⁾:

1) Schmelzen der Erze für sich. Werden Platinerze in den erwähnten, aus Kalk geformten Oefen unter Zusatz von Kalk, um die Masse des Ofens zu schonen, geschmolzen, so erhält man ein ziemlich reines Platin, welches ausser Iridium und Rhodium keine fremde Metalle oder Verunreinigungen enthält. Je nach der Zusammensetzung des Platinerzes erhält man Legirungen von Platin mit Iridium und Rhodium in verschiedenen Verhältnissen, welche zum Theil werthvollere Eigenschaften als das Platin selbst besitzen. Folgende Tabelle enthält die Zusammensetzung der Legirungen, welche die wichtigsten Platinerze durch das Austreiben ihrer oxydirbaren und flüchtigen Bestandtheile liefern:

Platinerz aus:	Columbien			Californien		Russland	
Pt	98,10	94,09	96,70	96,8	90,5	93,0	94,0
Ir	2,40	2,98	7,90	2,1	7,2	3,7	5,7
Rh	1,50	2,93	1,40	1,1	2,3	3,3	0,3

2) Darstellung des reinen Platins durch Schmelzen des Erzes mit Bleiglanz. Die Methode beruht auf der Eigenschaft des Bleies sich mit Platin und den dasselbe begleitenden Metallen leicht zu legiren, während das Osmium-

Iridium sich gegen das Blei indifferent verhält und an dem unteren Ende des platinhaltigen Blei-Regulus ansammelt. Durch die Gegenwart von Eisen wird die Einwirkung des Bleies auf die Metallkörner gehindert; statt des metallischen Bleies wird daher Bleiglanz angewandt, welcher sich mit dem Eisen zu metallischem Blei und Schwefeleisen umsetzt. Behufs Darstellung im Kleinen werden einige Kilogramme Platinerz mit dem gleichen Gewichte Bleiglanz und einem Flussmittel, bestehend aus Glas und Borax in einem Tiegel bis zum Schmelzpunkt des Silbers erhitzt. Wenn das Osmium-Iridium sich abgeschieden hat, wird unter Verstärkung der Hitze auf die Masse Bleiglätte aufgetragen, bis jede Entwicklung von schwefliger Säure aufhört. Die Operation muss so geleitet werden, dass schliesslich dem Blei sämmtlicher Schwefel entzogen wird. Von der erhaltenen Legirung wird das unten befindliche Osmium-Iridium losgesägt und bei folgenden Operationen wieder zugegeben. Das Blei wird bei hoher Temperatur und in einem lebhaften Luftstrom cupelirt und das zurückbleibende Platin, auf dessen Oberfläche sich ein schwarzes, leicht durch Bürsten zu entfernendes Pulver, welches einen grossen Theil des Rhodiums und Iridiums enthält, ablagert, auf die bereits erwähnte Weise im Kalkofen oder Kalktiegel geschmolzen und raffiniert. Man kann auch den nassen Weg mit dem trockenen combiniren in der Weise, dass man das Platinerz (am besten in Platin-Iridiumgefässen, welche von Königswasser nicht angegriffen werden) in Königswasser löst, die gebildeten Chloride nach dem Abdampfen durch Hitze zerstört und das reducirte Platin von den nicht reducirten Metalloxyden durch Schlämmen trennt; das so erhaltene Platin, aus dem man durch Behandlung mit Salpetersäure noch etwas Palladium ausziehen kann, ist bis auf eine Spur Iridium rein und nach dem Schmelzen äusserst weich und dehnbar. Das Schmelzen und Feinen des Platins wird in Oefen vorgenommen, welche 15 bis 20 kg Pt enthalten; giesst man den geschmolzenen Inhalt von drei oder vier Oefen in dieselbe Form, so kann man Zaine von 60 bis 80 kg erhalten, welche also schwerer sind als die grössten jemals anzufertigenden Platingeräthschaften. Unter Zuhilfenahme von Platinrückständen von bekannter Zusammensetzung lassen sich Legirungen des Platins mit Iridium und Rhodium in jedem gewünschten Verhältnisse herstellen. Grössere Massen von Platinerz werden in einem Reverberirofen, dessen Sohle mit Knochenasche ausgefüttert ist, mit Bleiglanz verschmolzen. Die platinreichen Abfälle, wie Abstriche, Schlacken, Kapellenböden werden in einem am Boden durchlöcherchten hessischen Tiegel, welcher in einem zweiten, grösseren steht, mit Sand, Kohle und soviel Bleiglätte eingeschmolzen, dass die entstehende Legirung auf 1 Thl. Platin mindestens 3 Thle. Blei enthält; die flüssige Blei-Platin-Legirung sammelt sich im unteren Tiegel an, während die Schlacke durch die Schnautze überfliesst. Platinarme Abfälle, wie Tiegelfragmente, Theile der Oefen, Kalk u. s. w. werden in nussgrosse Stücke zerschlagen, mit dem gleichen Gewichte Glas, etwas Kalk und Flussspath in einem kleinen Schachtofen eingeschmolzen; man erhält hierdurch platinhaltiges Blei und platinhaltiges Roheisen, welches letzteres durch Zusammenschmelzen mit dem $6\frac{1}{2}$ -fachen Gewichte Bleiglätte und dem $1\frac{1}{2}$ -fachen Gewichte Sand in Eisensilicatschlacke und Platin-Bleilegirung zerlegt wird. Auf einige Modificationen in den Details, welche das Verfahren später namentlich mit Rücksicht auf die Anforderungen des Grossbetriebes erlitten, kann hier nur hingewiesen werden.

Methoden auf nassem Wege. Auf der Petersburger Münze wurde das folgende (im Princip von Döbereiner angegebene) Verfahren benutzt: Das gepulverte Erz wird in Porzellanschalen mit Königswasser (1 Thl. Salpetersäure von 35° B., 3 Thle. Salzsäure von 20° B.) erhitzt und zwar werden auf 5 kg Erz 8 kg Säure genommen; nach dem Decantiren der Lösung wird diese Operation noch zweimal mit derselben Menge frischer Säure wiederholt. Die Lösung wird mit dem Waschwasser des Kalkniederschlags früherer Operationen verdünnt und mit Kalkmilch bis zur schwach sauren Reaction versetzt. Der entstehende Niederschlag enthält Eisen, Kupfer, Iridium, Rhodium, einen Theil des Palladiums und etwas Platin als Oxyde, während die Lösung einen Theil des Palladiums und Spuren der anderen Platinmetalle, vorwiegend jedoch Platin enthält. Man dampft dieselbe in Platingefässen zur Trockniss ein und glüht den Rückstand; das zurückbleibende Platin wird, nachdem es erst mit Wasser, dann mit Salzsäure gewaschen, durch Glühen und Pressen verarbeitet. Der Kalkniederschlag wird durch Schwefelsäure zersetzt und aus dem Filtrat der grössere Theil des darin enthaltenen Platins als Ammoniumdoppelsalz gefällt. Aus der Mutterlauge schlägt man durch Digestion mit metallischem Eisen die noch gelösten Platinmetalle nebst Kupfer nieder, entzieht dem gefällten Metallgemisch durch Schwefelsäure (bei Luftzutritt) Kupfer und Eisen, behandelt den Rückstand mit Königswasser und fällt aus der Lösung durch Ammoniumchlorid die Doppelchloride des Platins und Iridiums. Nach dem

Glühen derselben bleibt ein Metallschwamm zurück, der mit schwachem Königswasser digerirt wird; die Lösung wird wie oben, mit Kalkmilch behandelt. Das nach dieser Methode dargestellte russische Platin war jedoch nicht rein. Deville und Debray fanden in den russischen Platinrubeln 97 Proc., von Schneider⁴³⁾ sogar nur 93,84 Proc. Platin. Der letztere hatte vorgeschlagen, statt des Kalks das wirksamere Aetznatron zu verwenden; die näheren Details dieser Methode sind im Art. Palladium beschrieben. Heraeus⁴⁴⁾ in Hanau löst das rohe Erz mit einem Gemisch von 1 Thl. Königswasser und 2 Thln. Wasser in Glasretorten unter ca. 30 cm Wasserdruck auf [durch den erhöhten Druck wird nach Dullo⁶⁰⁾ die Lösung beschleunigt], dampft die Lösung ein und erhitzt die trockene Masse auf 125°, bei welcher Temperatur das Palladium- und Iridiumchlorid zu Chlorür reducirt werden. In der nun mit Salzsäure sauer gemachten und geklärten Lösung entsteht durch Ammoniumchlorid ein Niederschlag von reinem Platinsalmiak, während Iridiumsalmiak sich beim Eindampfen der Mutterlaugen ausscheidet. Aus der nach der Fällung des Platinsalmiaks verbleibenden Lösung werden die Metalle durch Eisendrehsäpe gefällt; der durch Salzsäure vom überschüssigen Eisen befreite Niederschlag wird aufs Neue in Königswasser gelöst und aus der Lösung erhält man durch Salmiak wiederum neue Mengen Platin- und Iridiumsalmiak. Der aus dem Platinsalmiak durch Glühen erhaltene Platinschwamm wird gepresst, alsdann in Stücke zerschlagen und im Kalktiegel mit überschüssigem Sauerstoff zusammengeschmolzen. Das Platin enthält meist eine kleine Menge von Iridium, die dasselbe aber besonders geeignet für Geräthe macht. Matthey⁴⁵⁾ in London schmilzt das künftige Metall mit dem sechsfachen seines Gewichts Blei zusammen und behandelt dann die granulirte Legirung mit verdünnter Salpetersäure (1 : 8 Vol.), welche den grössten Theil des Bleies, Kupfers, sowie Palladium und Rhodium auflöst. Der noch bleihaltige Rückstand, ein schwarzes Pulver, wird mit schwachem Königswasser (Iridium bleibt zurück) gelöst und die verdampfte Lösung, nachdem das Blei durch Schwefelsäure ausgefällt worden, mit überschüssigem Salmiak und etwas Natriumchlorid versetzt, auf 80° erhitzt und einige Tage hingestellt. Der Niederschlag wird mit einer gesättigten Auflösung von Ammoniumchlorid und sodann mit sehr verdünnter Salzsäure gewaschen. Etwa vorhandenes Rhodium lässt sich gewinnen, wenn man den getrockneten Platinsalmiak in einem Platingefässe mit etwas Kaliumdisulfat und Ammoniumdisulfat allmählig zur dunklen Rothgluth erhitzt. Hierdurch wird das Platin zu Schwamm reducirt, während das Rhodium im löslichen Zustande als Disulfat zurückbleibt und durch Kochen mit Wasser entfernt werden kann [s. ferner die Methoden von Hess⁴⁶⁾ und Deville und Debray⁴²⁾]. Die übrigen im Platinerz vorkommenden Platinmetalle finden sich theils in den Rückständen von der Behandlung mit Königswasser (Osmium, Iridium, Ruthenium), theils in den Mutterlaugen, welche nach Ausfällung des Platinsalmiaks bleiben. Ueber die Verarbeitung dieser Rückstände s. die Artikel Platinerz, Osmium, Palladium. Ein kleiner Theil Platin wird auch in den Gold- und Silberscheideanstalten aus der Goldlösung⁴⁷⁾ gewonnen. (Vergl. den Art. Palladium).

Aus den im Laboratorium sich ansammelnden Platinrückständen (meist Kaliumplatinchlorid) wird das Platin am besten auf die Weise wiedergewonnen⁴⁸⁾, dass man dieselben mit Pottasche, Soda oder Aetznatron auf dem Wasserbade erwärmt und allmählig die vorhandenen alkoholischen Waschwasser hinzugiebt. Das alsbald reducirte schwammförmige Platin wird gewaschen, getrocknet und zuletzt mit Salzsäure ausgekocht. Auch ameisensaures Natron⁶⁰⁾ an Stelle des Alkohols in alkalischer Lösung ist als Reductionsmittel zu empfehlen.

Das zu dichten Massen vereinigte Platin ist sehr geschmeidig, von grauweißer Farbe, welche in der Mitte zwischen der des Silbers und Zinns steht, viel weicher als Silber und politurfähig. Im Zustande vollkommener Reinheit lässt es sich wie Gold und Silber zu sehr feinem Draht ziehen und sehr dünnen Blättchen ausschlagen; Platindraht für sich ist bis zu einer Dicke von 0,021 mm⁶¹⁾ in einen Silberdraht eingeschmolzen, bis zu 0,0009 mm Durchmesser ausgezogen worden. Nach Wollaston bedürfen gleich starke Drähte von Platin, Gold und Eisen zum Zerreißen die den Zahlen 590, 500 und 600 entsprechenden Gewichte; Platin besitzt demnach fast dieselbe Festigkeit wie Eisen.

Das specif. Gewicht des Platins ist ca. 21,5, das des dichten, reinen, im Wasserstoff geschmolzenen Metalls nach Deville und Debray⁶²⁾ bei 17,6° = 21,48. Die specif. Wärme wurde von Regnault = 0,03243, von Dulong und Petit = 0,0314, von Violle⁶³⁾ bei t° = 0,0317 + 0,000012 t gefunden. Nach Matthiessen⁶⁴⁾ zeigt das Platin beim Erwärmen von 0° bis 100° eine Ausdehnung von 0,002658 seines Volumens. Fizeau⁶⁵⁾ fand den linearen Ausdehnungscoefficienten des geschmolzenen Platins bei 40° = 0,0000899, Calvert u. Johnson⁶⁶⁾ den des gehäm-

Platinrubel

merten Platins von 0° bis $100^{\circ} = 0,00000881$. Das Leitungsvermögen für Wärme und Elektrizität ist nur gering; ersteres beträgt nach Calvert und Johnson⁶⁰⁾ 379 (das Wärmeleitungsvermögen des reinen Silbers = 1000 gesetzt), das letztere nach Becquerel⁶⁷⁾ bei 12° bis $13^{\circ} = 8,042$ (Silber gleich 100) nach Matthiessen⁶⁸⁾ 10,53 bei $20,7^{\circ}$. Den Leitungswiderstand des Platindrahtes fand Arrdtzen⁶⁹⁾ bei $0^{\circ} = 678,11$, bei $100^{\circ} = 900,01$, bei $200^{\circ} = 1121,01$ (den des Kupfers bei $0^{\circ} = 100$ gesetzt), J. Müller⁶⁰⁾ bei $21^{\circ} = 1985$, bei schwacher Glühhitze = 4300, bei heller Rothgluth = 5050 und bei heller Gelbgluth = 8000 (Kupferdraht bei $21^{\circ} = \text{ca. } 900$).

Das Platin ist nach dem Palladium das am leichtesten schmelzbare unter den Platinmetallen; sein Schmelzpunkt liegt nach Becquerel⁶¹⁾ zwischen 1460° und 1480° , nach Violle⁶²⁾ bei 1775° , nach Deville und Debray bei 2000° . Größere Mengen Platin können daher nur in der Flamme des Knallgasgebläses geschmolzen werden, kleinere Mengen sind von Deville in besonders construirten Oefen mit Heissluftgebläse verflüssigt worden; ganz dünne Drähte schmelzen schon in der Löthrohrflamme. Leichter schmilzt das Platin in Berührung mit Kohle oder einem Gemenge von Kieselsäure und Kohle durch Aufnahme von Kohlenstoff (Richter⁶³⁾ oder Silicium (Boussingault⁶⁴⁾). Nach Schuetzenberger und Colson⁶⁴⁾ scheint bei der Aufnahme des Siliciums durch das Platin der Stickstoff als übertragendes Agens eine Rolle zu spielen. Platin schmolz in einem Kohlentiegel, welcher mit einem Tiegel aus feuerfestem Thon umgeben war, nach $1\frac{1}{2}$ stündigem Weissglühen zusammen und erlitt durch Aufnahme von Silicium eine bedeutende Gewichtszunahme; dies war jedoch nicht der Fall, wenn der Zwischenraum zwischen beiden Tiegeln durch ein Stickstoff absorbirendes Medium (Gemenge von Kienruss und Titansäure) angefüllt war. Lange vor der Temperatur, bei welcher Platin schmilzt, wird dasselbe weich und schweisbar; durch letztere Eigenschaft ist hauptsächlich die Darstellung von Platingeräthschaften ermöglicht worden. Im geschmolzenen Zustande verflüchtigt es sich merklich⁶⁵⁾; wird es in grösseren Mengen längere Zeit im Schmelzen erhalten und dann schnell zum Erstarren gebracht, so zeigt es die Erscheinung des Spratzens, welche wahrscheinlich durch eine Bildung von Oxyd in höherer Temperatur verursacht wird.

Das Platin krystallisirt regulär; erhitzt man dasselbe⁶⁶⁾ in einem indifferenten Gasstrom, dem etwas Chlor beigemischt ist, auf etwa 1400° , so setzen sich in dem kälteren Theile der Röhre schön ausgebildete glänzende Krystalle von metallischem Platin an; die scheinbare Flüchtigkeit des Metalls unter diesen Bedingungen, welche sich übrigens nur auf einen geringen⁶⁷⁾ Theil desselben erstreckt, wird jedenfalls durch fortwährende Bildung und darauf folgende Dissociation von Platinchlorür veranlasst. Die Krystalle zeigen die Formen des Würfels, Octaëders, Rhomboëders und Pyramidenwürfels. Koettig⁶⁸⁾ beobachtete an der inneren Wandung und Oberfläche eines Porzellantiegels, welcher Platinblech und Salpeter enthaltend, und verschlossen mehrstündiger starker Rothgluth ausgesetzt war, einen Ueberzug von mikroskopischen, octaëdrischen Platinkrystallen und Noguès⁶⁹⁾ machte die Beobachtung, dass 2 bis 3 mm dicke Platindrähte mehrere Tage lang in einer Flamme von Wasserstoffgas, dem einige Procente Kohlenoxyd und eine geringe Menge Kohlensäure beigemischt sind, ausgesetzt, durch die ganze Masse hindurch krystallinische Structur annahmen. Auch das compacte, geschmolzene und gehämmerte Platin besitzt meist an und für sich schon krystallinische^{71) 72) 73)} Structur, welche sich durch Aetzung der Oberfläche mit Königswasser zu erkennen giebt; Platindraht zeigt nach Kalischer⁷³⁾ erst nach dem Erhitzen zur Rothgluth krystallinische Structur.

Deville und Troost⁷⁴⁾ beobachteten, dass ein aus geschmiedetem Platin dargestelltes Rohr in der Glühhitze Wasserstoff durch seine Wandungen diffundiren lässt; Graham⁷⁵⁾ fand, dass durch den Quadratmeter Oberfläche eines Platinrohres von 1,1 mm Wandstärke bei heller Rothgluth 489,2 ccm Wasserstoff in der Minute durchgingen; andere Gase werden durch glühendes Platin nicht, oder wenigstens nicht in bemerkenswerther Menge durchgelassen. Dieses eigenthümliche Verhalten des Platins steht jedenfalls in Beziehung zu dessen Eigenschaft, Wasserstoff in der Rothglühhitze zu absorbiren und denselben bei niedriger Temperatur beliebig lange gebunden zu halten. Platindraht aus geschmolzenem Platin dargestellt und mit kautischer Lauge und Wasser gewaschen, absorbirt in der Glühhitze 0,12 bis 0,2 seines eigenen Volumens an Wasserstoff, altes, ursprünglich nicht geschmolzenes Platin sogar 3,83 bis 5,53 Vol. Ansehen und Glanz des Platins werden durch die Absorption des Wasserstoffs nicht verändert; nach dem Austreiben desselben erscheint aber das Metall weiss und mit Bläschen bedeckt. Das Platin ist ferner ausgezeichnet durch die Fähigkeit, Gase auf seiner Oberfläche zu condensiren, sowie durch die Eigenschaft, durch seine Gegenwart allein chemische Zersetzungen

oder Verbindungen einzuleiten (katalytische Wirkung). In besonders hohem Grade zeigt diese Eigenschaften das fein zertheilte Platin, wie es durch Glühen von Platinsalmiak oder durch Fällung aus sauren Lösungen erhalten wird (s. hierüber den Art. Platinschwamm und Platinschwarz).

Die werthvollste Eigenschaft des Platins ist seine Beständigkeit chemischen Reagentien gegenüber. Von Sauerstoff wird es weder in der Kälte, noch in der Wärme angegriffen; reine Salzsäure, Salpetersäure und Schwefelsäure sind ohne Wirkung. Nur das durch Zink zugleich mit anderen Platinmetallen aus der Lösung des Platinerzes in äusserst fein vertheilter Form niedergeschlagene Metall ist ebenso wie jene, nach Wilm⁷⁶⁾ in schwacher und starker Salpetersäure in immerhin beträchtlicher Menge löslich. Auch wenn das Platin mit anderen Metallen, namentlich Silber, legirt ist, lösen sich kleine Mengen desselben in Salpetersäure und zwar umso mehr, je geringer der Platingehalt der Legirung ist; übersteigt derselbe nicht 0,015 Thle. des Silbers, so wird durch Salpetersäure von 32° B. sämmtliches Platin gelöst^{77) 78)}. Nach Scheurer-Kestner⁷⁹⁾ löst auch concentrirte Schwefelsäure, wenn dieselbe kleine Mengen salpetriger Säure enthält, etwas Platin. Das beste Lösungsmittel ist Königswasser, welches immerhin das Platin schwieriger als Gold löst; die Lösung wird beschleunigt, wenn man das Königswasser unter Druck einwirken lässt, den man dadurch herstellt, dass man die Dämpfe durch ein unter Wasser tauchendes, gebogenes Rohr leitet⁸⁰⁾. Ein Gemisch von Brom oder Bromwasserstoffsäure mit Salpetersäure soll energischer wirken als Königswasser⁸¹⁾. Auf nassem Wege wird ferner Platin angegriffen von Chlor und allen Gemischen, welche Chlor entwickeln, dagegen nicht oder wenigstens nicht merklich von Brom oder Jod. Trocknes Chlor, sowie Phosphorpentachlorid wirken auf Platinschwamm bei 250° ein. In der Glühhitze wird Platin angegriffen durch schmelzende Alkalien, auch Baryt, durch Nitrate, durch ein Gemisch von Schwefel und kohlensaurem Alkali, durch Cyankalium, durch Phosphor, Silicium, sowie durch die Mehrzahl der Metalle; auch Kalium- sowie Natriumdämpfe greifen Platin bei höherer Temperatur stark an⁸²⁾.

Dass die Verwendung von Platingeräthschaften in den chemischen Laboratorien einen bedeutenden Einfluss auf die Entwicklung der Chemie, insbesondere der Mineral-Chemie ausgeübt hat, ist bekannt. Die Unschmelzbarkeit des Platins bei den im Laboratorium gebräuchlichen Hitzegraden, seine Unveränderlichkeit und Widerstandsfähigkeit ermöglichten viele Operationen, welche früher wegen Mangels eines passenden Gefässes gar nicht oder nur nach Ueberwindung zahlreicher Schwierigkeiten ausgeführt werden konnten. Aber auch die chemische Industrie hat grössere Platingefässe zu ihrem Vortheil benutzt; es sei nur an die kostspieligen Siede- und Abdampfsapparate der Schwefelsäurefabriken und der Anstalten für Scheidung edler Metalle erinnert. Trotz ihrer Beständigkeit erfordern Platingeräthschaften, insbesondere Platintiegel, eine äusserst sorgfältige Behandlung. Es dürfen in demselben nicht geglüht oder geschmolzen werden: regulinische Metalle oder Gemische, aus denen durch Glühhitze Metall reducirt werden kann (Oxyd und Kohle, Oxyd und Sulfid u. a.), Gemische, welche Chlor, Schwefel, Phosphor, Arsen entwickeln, Schwefelalkalimetalle, ätzende Alkalien, Baryt, Salpeter, Cyankalium u. a. Aber wenn auch alle Vorsichtsmassregeln sorgfältig beobachtet werden, werden die Tiegel mit der Zeit meist brüchig und rauh an der Oberfläche. Es kann dies verursacht werden durch einen Gehalt des Platins an Osmium⁸³⁾, welches sich in der Hitze verflüchtigt und in der hierbei stattfindenden Gewichtsabnahme namentlich neuer Tiegel sich zu erkennen giebt, durch einen Gehalt an Palladium und Rhodium⁸⁴⁾ oder Silicium⁸⁵⁾, durch mangelhafte technische Bearbeitung⁸⁶⁾, in Folge deren kleine Zwischenräume im Platin bleiben, welche sich in der Hitze allmählig erweitern, endlich⁸⁷⁾ durch eine allmählig Auflockerung und molekulare Aenderung der Oberfläche. In den meisten Fällen wird diese Erscheinung jedoch durch die Einwirkung des Leuchtgases⁸⁸⁾ hervorgerufen, indem sich bei Hellrothgluth leicht Kohlenplatin bildet, welches fortgerissen wird und die Tiegel rauh macht; diese Einwirkung findet umso weniger statt, je glatter die Oberfläche ist, und es empfiehlt sich daher, die Tiegel nach jedesmaligem Gebrauch sofort wieder durch Scheuern, welches am besten mittel Seesand erfolgt, zu reinigen und blank zu machen. Besonders schädlich wirken die leuchtenden Flammen und die häufigen Verunreinigungen (Schwefel u. a.) des Leuchtgases auf Platin. Tiegel mit Flecken, welche sich durch Scheuern mit Seesand nicht entfernen lassen, können häufig dadurch gereinigt werden, dass man in ihnen Borax oder saures Kaliumsulfat schmilzt; schwarze Flecke, von Eisen herrührend, werden beseitigt⁸⁹⁾, wenn man Ammoniummagnesiumchlorid in dem betreffenden Tiegel schmilzt und nach Verjagung des Salmiaks eine Stunde lang zum heftigsten Glühen erhitzt; auch ein schmelzendes Gemisch von Borfluorkalium und Borsäure⁹⁰⁾ gilt als ein gutes Reinigungsmittel für Platin. Beschädigte Platin-

tiegel lassen sich durch Löthen mit Gold⁹²⁾, unter Umständen auch durch Zusammenschweissen mit Platin⁹¹⁾ ausbessern. Die wiederholten Versuche, die kostbaren Platingeräthschaften der chemischen Laboratorien durch solche aus anderen mit Platinblech plattirten Metallen⁹³⁾ 94) zu ersetzen, scheinen nicht den gehegten Erwartungen entsprochen zu haben; dagegen ist die Platinplattirung vielfach für andere Zwecke, u. a. zur Herstellung der Spitzen von Blitzableitern, von Wageschalen für chemische Laboratorien zur Anwendung gelangt.

Eine ausserordentlich bedeutende Verwendung fand das Platin längere Zeit hindurch in Russland als Münzenmetall. Die Platinmünzen, welche seit dem Jahre 1827 geprägt und in Umlauf gesetzt wurden, haben sich jedoch nicht bewährt, hauptsächlich wegen der völligen Unsicherheit der Platinpreise im Handel, welche die Herstellung eines constanten Münzwerthes verhindert; sie wurden in Folge dessen im Jahre 1845 wieder eingezogen.

Das durch Reduction von Platinverbindungen zu erhaltende fein zertheilte Metall ist vielfach zum Platiniren anderer Körper, um dieselben gegen atmosphärische Einflüsse zu schützen oder gewisse Farbeneffekte zu erzielen, benutzt worden. Die Verplatinirung von Metallen⁸⁶⁾ 95) 97) 98) 99) 100) 101) 102) erfolgt entweder durch Abreibung der betreffenden Gegenstände mit dem Verplatinirungsmittel (z. B. einem Gemenge von Platinsalmiak und Weinstein) oder durch Einlegen in die siedende Platinirflüssigkeit oder endlich auf galvanischem Wege. Die Platinirflüssigkeiten sind meist etwas alkalisch gemachte Lösungen von Platinchlorid und Kochsalz oder die Reduction befördernden organischen Substanzen. Eine Lösung von Platinchlorid (1 Thl. Platinchlorid, 1 Thl. arabisches Gummi und 12 Thle. Wasser) eignet sich zum Schwarzfärben und Hochätzen von Zink¹⁰³⁾.

In der Porzellanmalerei wird das Platin als Scharfffeuerfarbe¹⁰⁴⁾, sowie zur Herstellung des Glanzplatin und der sogenannten Lustrefarben¹⁰⁵⁾ 106) 107) 108) angewandt. Zu diesem Zweck wird Platinchlorid oder die alkoholische Lösung desselben mit Lavendelöl vermischt, oder ein Gemenge von Platinschwamm mit einem Blei- oder Wismuthflusse auf die zu verplatinirende Fläche möglichst gleichmässig aufgetragen und unter der Muffel eingebrannt. Elsner¹⁰⁹⁾ hat für chemische Zwecke Porzellangegenstände mit einem festsitzenden, glänzenden und starken Ueberzug versehen, welcher vor dem stärksten Gluthofenfeuer des Porzellanofens eingebrannt wird. Ebenso wie Porzellan lässt sich auch Glas leicht mit Platin überziehen. Kleinere Glasgegenstände, Knöpfe und dergleichen werden in Böhmen vielfach mit Platin überzogen; desgleichen giebt man den Spitzen von Glasröhren an chemischen Apparaten, an denen entweichende brennbare Gase entzündet werden, um deren Zusammenschmelzen oder Springen zu verhindern, vielfach einen Platinüberzug¹¹⁰⁾ und zwar durch wiederholtes Eintauchen in eine Platinchloridlösung und nachheriges Erhitzen derselben. Auch Platinpiegel sind in Frankreich und Böhmen dargestellt worden, denen mannigfache Vorzüge vor den Silber- und Metallspiegeln nachgerühmt werden; sie sind ausserordentlich haltbar, nicht dem Erblinden ausgesetzt, leichter herzustellen als Silberspiegel und bedürfen zu ihrer Herstellung, nicht wie diese, eines vollkommen fehlerfreien Glases, da das Platin auf eine abgeschliffene und polirte Glasfläche aufgetragen, durch unmittelbare Spiegelung scharfe Bilder giebt. Das Verfahren¹⁰⁵⁾ 109) 111) 112) 113) 114) 115) 116) 117) 118) zum Verplatiniren des Glases ist ähnlich dem, welches zum Verplatiniren des Porzellans dient, und besteht im Wesentlichen darin, dass Platinchlorid gemischt mit Lavendelöl oder ähnlichen Oelen auf die Glasfläche aufgetragen und das durch Erwärmen reducirte Platin mit Hülfe eines Flussmittels (meist ein Gemenge von Bleioxyd und Bleiborat) eingebrannt wird. In neuerer Zeit hat Dodé¹¹⁹⁾, der sich um die Herstellung der Platinspiegel mannigfache Verdienste erworben hat, ein Gemenge von Platinchlorid und Goldchlorid in Anwendung gebracht und so Spiegel durch eine Mischung von Platin und Gold erzeugt. Platinverbindungen haben ferner wiederholt in der Photographie¹²⁰⁾ 121), zur Anfertigung unzerstörbarer Tinten¹²²⁾ und für andere Zwecke technische Verwendung gefunden. Ueber speciellere Anwendungen des Platinschwammes und Platinschwarzes s. den Art. Pk.

Platinäthyl. Eine Platinäthylverbindung*) scheint sich zu bilden, wenn Kalium oder Natrium auf eine Lösung von Wasserstoffplatinchlorid in Alkohol einwirkt; es bildet sich ein sehr feiner Platinmohr, der bei mässigem Erhitzen wie Schiesspulver verbrennt und, in eine Flamme geworfen, stark funkelt; er zersetzt sich langsam während des Trocknens und entwickelt im Verlaufe von 8 bis 10 Tagen, mit Wasser angefeuchtet und dem Sonnenlichte ausgesetzt, deutlichen Geruch nach Essigsäure. Pk.

*) Knop, J. pr. Chem. [1] 56, S. 312.

Platinamalgam, Platinarsen s. Platinlegirungen.**Platinamine s. unter Platinbasen.**

Platinarsenhydroxyd von der Zusammensetzung PtAsOH bildet sich nach Tivoli¹⁾, wenn durch eine Lösung von Platinchlorid (entsprechend 2 g Platin) in 60 ccm Wasser ein Strom von reinem wasserstoffhaltigen Arsenwasserstoff geleitet wird. Die Verbindung fällt in Form schwarzer Flocken, bei grösserer Concentration (30 ccm Wasser auf 2 g Platin) in Form schwarzer Blättchen nieder, welche sowohl durch Waschen mit Wasser, wie mit Alkohol zersetzt werden, jedoch bei 120° bis 130° ohne Zersetzung getrocknet werden können. Concentrirte Schwefelsäure wirkt in der Wärme schnell und vollständig ein unter Abscheidung von metallischem Platin. Im trocknen Kohlensäurestrom erhitzt, zersetzt sich die Verbindung nach der Gleichung: $6\text{PtAsOH} = \text{As}_2\text{O}_3 + 2\text{Pt}_3\text{As}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$. Ph.

Platinbasen. Versetzt man eine Auflösung von Platinchlorür in Salzsäure mit Ammoniak, so erhält man, je nach dem Verlaufe der Reaction, verschiedene Körper, welche die Zusammensetzung $\text{PtCl}_2 \cdot 2\text{NH}_3$ besitzen und deren bekanntester das nach dem Entdecker genannte grüne Magnus'sche Salz ist. Dieselben erleiden durch Einwirkung von Säuren, Ammoniak, Oxydationsmitteln u. s. w. verschiedenartige Umänderungen und bilden den Ausgangspunkt für eine grosse Reihe interessanter salzartiger Verbindungen, welche Platin, sowie die Elemente des Ammoniaks enthalten und in denen die Eigenschaften beider versteckt erscheinen. Der Erkenntniss, dass es sich hier um Salze verschiedenartiger Platin und die Elemente des Ammoniaks enthaltender Basen handle, folgten bald Versuche, die Eigenart derselben durch ihre Zusammensetzung in rationeller Weise zu erklären. Die älteren Anschauungsweisen übergehend, wollen wir kurz nur diejenigen erwähnen, welche unseren heutigen Kenntnissen und dem inzwischen beträchtlich angewachsenen Material am meisten Rechnung tragen. Die Mehrzahl der Chemiker

¹⁾ Tivoli, Ber. 1885, Ref. S. 137, aus: Gazz. chim. 1885, p. 487.

Platinbasen: ¹⁾ Hofmann, Ann. Chem. 79, S. 39. — ²⁾ Weltzien, Ebend. 97, S. 19. — ³⁾ Kolbe, J. pr. Chem. [2] 2, S. 217. — ⁴⁾ Grimm, Handwbt. 6, S. 548; Ann. Chem. 99, S. 67. — ⁵⁾ Gerhardt, Laurent u. Gerhardt, Compt. rend. 1850, S. 273; Ann. Chem. 76, S. 307. — ⁶⁾ Claus, J. pr. Chem. 63, S. 99. — ⁷⁾ Odling, Chem. News 21, S. 269, 289; Ber. 1870, S. 682. — ⁸⁾ Cleve, Kongl. Svenska Vetenscaps Acad. Handl. 10, Nr. 9, 3; im Auszuge: Bull. soc. chim. [2] 17, p. 482; [2] 7, p. 12; JB. 1867, S. 321; Ber. 1871, S. 70, 678. — ⁹⁾ Blomstrand, Acta soc. scient. Upsaliensis 1866; Chemie d. Jetztzeit; Ber. 1871, S. 40, 639, 673; 1873, S. 1469. — ¹⁰⁾ Reiset, Compt. rend. 11, p. 711; 18, 1100; Ann. ch. phys. [3] 11, p. 417. — ¹¹⁾ Peyrone, Ann. Chem. 61, S. 1; 55, S. 205; 61, S. 178; Cimento 2, p. 387; JB. 1855, S. 420. — ¹²⁾ Gros, Ann. Chem. 27, S. 241. — ¹³⁾ Hadow, Chem. Soc. J. [2] 4, p. 345; J. pr. Chem. 100, S. 30. — ¹⁴⁾ Cossa, Atti d. Acc. d. Linc. Rendic. 1, p. 318, 319; Ber. 1885, Ref. S. 429. — ¹⁵⁾ Buckton, Ann. Chem. 78, S. 328. — ¹⁶⁾ Buckton, Chem. Soc. J. 3, p. 22; Ann. Chem. 92, S. 287. — ¹⁷⁾ J. Thomsen, Oversigt over det konglige danske Videnskabernes Selskabs Forhandl. 1867, p. 225; JB. 1868, S. 278. — ¹⁸⁾ Buckton, Chem. soc. J. 5, S. 213; Ann. Chem. 84, S. 270. — ¹⁹⁾ Millon u. Commaile, Compt. rend. 57, S. 822; JB. 1863, S. 289. — ²⁰⁾ Claus, Ann. Chem. 107, S. 138. — ²¹⁾ Thann, Ann. Chem. 107, S. 320. — ²²⁾ Martius, Inauguraldissertation über die Cyanverbindungen der Platinmetalle, Göttingen 1860; Ann. Chem. 117, S. 377. — ²³⁾ Birnbaum, Ann. Chem. 152, S. 143. — ²⁴⁾ Sella, Memorie della R. Accademia delle scienze di Torino [2] 17; JB. 1857, S. 261; Topsoë, N. Arch. ph. nat. 45, p. 76; Wien. Acad. Ber. [2] 66, S. 15. — ²⁵⁾ Gmelin-Kraut, 3, S. 1115. — ²⁶⁾ Raewsky, Ann. ch. phys. [3] 22, p. 278; Ann. Chem. 68, 316. — ²⁷⁾ Jörgensen, Gmelin-Kraut 3, S. 1106. — ²⁸⁾ Jörgensen, J. pr. Chem. [2] 16, S. 345. — ²⁹⁾ Gerhardt u. Laurent, Compt. rend. 1849, p. 113; Ann. Chem. 73, S. 223. — ³⁰⁾ Drechsel, J. pr. Chem. [2] 20, S. 378. — ³¹⁾ Gerdes, Ebend. [2] 26, S. 257. — ³²⁾ E. v. Meyer, Ebend. [2] 18, S. 305; über die früheren Arbeiten über Kalliplatine vergl. Gmelin-Kraut 3, S. 1095. — ³³⁾ Wurtz, Ann. ch. phys. 30, S. 443; J. pr. Chem. 62, S. 193. — ³⁴⁾ Gordon, Ber. 1870, S. 174. — ³⁵⁾ Anderson, Ann. Chem. 96, S. 199. — ³⁶⁾ Williams, Chem. Gaz. 1858, S. 346; J. pr. Chem. 76, S. 251. — ³⁷⁾ Church u. Owen, Phil. Mag. [4] 20, 110; JB. 1860, S. 359. — ³⁸⁾ Cochin, Compt. rend. 86, 1402; JB. 1878, S. 315. — ³⁹⁾ Schützenberger u. Fontaine, Bull. soc. chim. [2] 17, p. 482; im Ausz. Chem. Centr. 1870, S. 438, 456. — ⁴⁰⁾ Saillard, Compt. rend. 74, p. 1526; JB. 1872, 278. — ⁴¹⁾ Quesneville, Monit. scient. [3] 6, p. 659; JB. 1876, S. 298. — ⁴²⁾ Cahours u. Gal, Compt. rend. 70, p. 897, 1380; Ann. Chem. 155, 223, 355. — ⁴³⁾ Cahours u. Gal, Compt. rend. 71, p. 208; Ann. Chem. 156, S. 302. — ⁴⁴⁾ Jörgensen, J. pr. Chem. [2] 33, S. 489. — ⁴⁵⁾ Söderbaum, Bull. soc. chim. 45, p. 188; Ber. 1886, Ref. S. 203.

hat sich gewöhnt, nach dem Vorgange von Hofmann¹⁾, Weltzien²⁾, Kolbe³⁾, Grimm⁴⁾, diese Verbindungen aufzufassen als Salze von Basen, welche sich vom Ammoniumoxyde N_2H_6O durch Substitution des Wasserstoffs ableiten. Je nachdem ein Theil des Wasserstoffs durch Platin oder die Atomgruppen PtO und $PtCl_2$, ein anderer Theil durch die Atomgruppe NH_4 selbst ersetzt ist, werden folgende Basen unterschieden:

- 1) Platammoniumoxyd $(PtO + 2NH_3) : N_2 \left\{ \begin{smallmatrix} Pt \\ H_6 \end{smallmatrix} \right\} O$.
- 2) Ammoniumplatinammoniumoxyd $(PtO + 4NH_3) : N_2 \left\{ \begin{smallmatrix} Pt \\ (NH_4)_2 \\ H_4 \end{smallmatrix} \right\} O$ oder $N_2 \left\{ \begin{smallmatrix} N_2PtH_6 \\ H_6 \end{smallmatrix} \right\} O$.
- 3) Oxyplatammoniumoxyd $(PtO_2 + 2NH_3) : N_2 \left\{ \begin{smallmatrix} PtO \\ H_6 \end{smallmatrix} \right\} O$.
- 4) Ammoniumoxyplatammoniumoxyd $(PtO_2 + 4NH_3) : N_2 \left\{ \begin{smallmatrix} PtO \\ (NH_4)_2 \\ H_4 \end{smallmatrix} \right\} O$ oder $N_2 \left\{ \begin{smallmatrix} N_2PtO \cdot H_6 \\ H_6 \end{smallmatrix} \right\} O$.
- 5) Chlorplatammoniumoxyd $(PtCl_4 + PtO_2 + 4NH_3) : N_2 \left\{ \begin{smallmatrix} PtCl_2 \\ H_6 \end{smallmatrix} \right\} O$.
- 6) Ammoniumchlorplatammoniumoxyd $(PtCl_4 + PtO_2 + 8NH_3) : N_2 \left\{ \begin{smallmatrix} PtCl_2 \\ (NH_4)_2 \\ H_4 \end{smallmatrix} \right\} O$ oder $N_2 \left\{ \begin{smallmatrix} N_2(PtCl_2 \cdot H_6) \\ H_6 \end{smallmatrix} \right\} O$.

Diese Classification und Anschauungsweise der hierher gehörigen Verbindungen hatte vor den von Liebig, Gerhardt⁵⁾, Gros¹²⁾ u. A. aufgestellten Formulierungen den Vorzug grosser Uebersichtlichkeit. Die immerhin etwas gewagte Hypothese, dass der Wasserstoff des Ammoniums, durch Pt , PtO , $PtCl_2$ und selbst durch NH_4 ersetzbar sei, ermöglichte eine einfache, sinnreiche Erklärung vieler bis dahin unerklärt gebliebener Thatsachen. Die Annahme, dass der Wasserstoff des Ammoniums durch die Ammoniumgruppe selbst substituirt sei, erklärte, warum diejenigen Basen, welche auf 1 At. Platin 4 Mol. Ammoniak enthalten, zu ihrer Sättigung nur 2 Mol. einer einbasischen Säure bedürfen; die Annahme, dass Platinchlorür in die Ammoniumgruppe eingehe, erklärt, warum das Chlor in den betreffenden Salzen nicht durch Silbernitrat angezeigt wird.

Als Hauptgegner der Ammoniumtheorie trat zuerst Claus⁶⁾ auf, welcher nicht mit Unrecht darauf hinwies, dass allerdings die Platinbasen sich schematisch in den Typus NH_4 einfügen lassen, dass dies aber nicht der Fall sei bei denjenigen Basen, welche u. a. vom Iridium- und Rhodiumsesquioxyde abgeleitet werden. Die Sättigungscapacität der letzteren ist vollständig unabhängig von dem Ammoniak und steht nur in Beziehung zu dem Metalloxyd; Claus zieht hieraus den Schluss, dass das Ammoniak in diesen Verbindungen als solches enthalten sei, sich jedoch hinsichtlich seiner Basicität passiv verhalte, in ähnlicher Weise, wie das Wasser in einigen Verbindungen als basisches, in anderen als nichtbasisches Wasser fungiren könne. Claus betrachtet daher alle hierher gehörigen Verbindungen als Verbindungen von Salzen des Platinoxyduls, resp. Platinoxids mit passivem Ammoniak; als Stütze für diese Ansicht dient der Umstand, dass die Zahl der Ammoniakmoleküle in derartigen Verbindungen sich häufig nach der Zahl der Wassermoleküle richtet, mit welchen in Form von Krystallwasser sich die Oxyde und Salze zu vereinigen pflegen.

Als dann später, namentlich durch die Untersuchungen von Cleve, die Zahl der die Elemente des Ammoniaks enthaltenden Verbindungen bedeutend anwuchs, konnten beide Anschauungsweisen nicht mehr zur Erklärung der Erscheinungen genügen. Die Anwendung der Ammoniumtheorie auf die neu entdeckten Verbindungen wurde immer schwieriger und konnte nur ermöglicht werden mit Preisgebung des Hauptvorthells derselben, der Einfachheit und Uebersichtlichkeit; so wäre u. a. die neue Annahme nothwendig geworden, dass der Wasserstoff des Ammoniums nicht allein durch PtO oder $PtCl_2$, sondern auch durch $PtBr_2$, PtJ_2 , ja sogar durch die Atomgruppe $PtSO_4$ und ähnliche ersetzt werden könne, eine Annahme, deren Unwahrscheinlichkeit klar zu Tage liegt. Insbesondere war auch die Annahme, dass der Wasserstoff des Ammoniaks durch Ammonium substituirt sei, nicht mehr haltbar, als die Darstellung von Verbindungen gelungen war, welche den Salzen der 4 Mol. Ammoniak enthaltenden sogenannten Reiset'schen

Basis vollkommen analog sind, aber statt des Ammoniak Pyridin enthalten, eine Basis, in welcher statt der drei Wasserstoffatome ein bereits fest geschlossener Atomcomplex vorhanden ist ⁴⁴⁾. Andererseits waren die empirischen Formeln nach Claus wenig geeignet, über die gegenseitigen Beziehungen aller dieser Körper, insbesondere die zahlreichen Fälle von Isomerie in befriedigender Weise Aufschluss zu geben. Man versuchte in Folge dessen und wie es scheint mit Erfolg, die Constitution der Basen und ihrer Salze in ähnlicher Weise, wie die der organischen Verbindungen durch Gruppierung und Bindung der Atome nach ihren Werthigkeiten zu erklären. Eine derartige Anschauungsweise ist u. a. von Odling ⁷⁾ durchgeführt worden.

Besonders fruchtbringend war die Blomstrand'sche ⁹⁾ Auffassung und Classification dieser Verbindungen, welcher sich auch Cleve angeschlossen hat. Die Salze der Platinbasen erscheinen demnach als Platinoxydul- oder Platinoxydverbindungen, in welche zwischen das Platin und die elektronegative Gruppe [Cl_2 , $(\text{NO}_3)_2$, SO_4 u. s. w.] zwei oder mehrere Ammoniakmoleküle, welche als zweiwerthig (NH_3) betrachtet werden, eingeschaltet sind. Blomstrand unterscheidet dem jetzigen Standpunkte unseres Wissens entsprechend folgende Gruppen (B bedeutet Cl, HO, J, NO_3 u. s. w.).

a) Der Oxydulreihe angehörig:

- 1) Platosammine $\text{Pt} \begin{smallmatrix} \text{NH}_3-\text{R} \\ \text{NH}_3-\text{R} \end{smallmatrix}$
- 2) Platodiammine $\text{Pt} \begin{smallmatrix} \text{NH}_3-\text{NH}_3-\text{R} \\ \text{NH}_3-\text{NH}_3-\text{R} \end{smallmatrix}$
- 3) Platosemidiammine $\text{Pt} \begin{smallmatrix} \text{NH}_3-\text{NH}_3-\text{R} \\ \text{R} \end{smallmatrix}$
- 4) Platomonodiammine $\text{Pt} \begin{smallmatrix} \text{NH}_3-\text{NH}_3-\text{R} \\ \text{NH}_3-\text{R} \end{smallmatrix}$

b) Der Platinoxydreihe angehörig:

- 5) Platinammine $\text{R}_2 > \text{Pt} \begin{smallmatrix} \text{NH}_3-\text{R} \\ \text{NH}_3-\text{R} \end{smallmatrix}$
- 6) Platindiammine $\text{R}_2 > \text{Pt} \begin{smallmatrix} \text{NH}_3-\text{NH}_3-\text{R} \\ \text{NH}_3-\text{NH}_3-\text{R} \end{smallmatrix}$
- 7) Platinsemidiammine $\text{R}_2 > \text{Pt} \begin{smallmatrix} \text{NH}_3-\text{NH}_3-\text{R} \\ \text{R} \end{smallmatrix}$
- 8) Platinmonodiammine $\text{R}_2 > \text{Pt} \begin{smallmatrix} \text{NH}_3-\text{NH}_3-\text{R} \\ \text{NH}_3-\text{R} \end{smallmatrix}$

c) Verbindungen, welche zwei Platinatome enthalten:

- 9) Diplatodiammine $\text{Pt}_2 \begin{smallmatrix} \text{NH}_3-\text{NH}_3-\text{R} \\ \text{NH}_3-\text{NH}_3-\text{R} \end{smallmatrix}$
- 10) Diplatodiammine $\text{R}_2 > \text{Pt}_2 \begin{smallmatrix} \text{NH}_3-\text{NH}_3-\text{R} \\ \text{NH}_3-\text{NH}_3-\text{R} \end{smallmatrix}$
- 11) Diplatindiammine $\text{R}_2 > \text{Pt}_2 \begin{smallmatrix} \text{NH}_3-\text{NH}_3-\text{R} \\ \text{NH}_3-\text{NH}_3-\text{R} \\ \text{NH}_3-\text{NH}_3-\text{R} \\ \text{NH}_3-\text{NH}_3-\text{R} \end{smallmatrix}$

Ausserdem sind noch die Jodide von Verbindungen mit 4 und 8 At. Platin, Tetraplatinamminjodid $\text{J}_2 \cdot \text{Pt}_4 \cdot 8 \text{NH}_3 \cdot \text{J}_8$ und Octoplatinamminjodid $\text{J}_2 \cdot \text{Pt}_8 \cdot 16 \text{NH}_3 \cdot \text{J}_{16}$ bekannt *).

Die Gruppen 1 und 3, ebenso die Gruppen 5 und 7 sind isomer; diese von Cleve bewiesene Thatsache findet durch die verschiedenartige Bindung des Stickstoffs, resp. Ammoniak nach Blomstrand's Auffassung ihre einfachste Deutung. Wir werden bei der detaillirten Beschreibung der Blomstrand'schen Auffassung, Classification und Nomenclatur folgen als derjenigen, welche in umfassendster Weise allen bekannten Thatsachen insbesondere auch den vielfachen Fällen von Isomerie Rechnung trägt.

Das an sich schon umfangreiche Gebiet der Platinbasen wird noch dadurch beträchtlich vergrössert, dass bereits zahlreiche Verbindungen bekannt sind, in denen organische Basen die Rolle des Ammoniak spielen, sowie solche, in denen an Stelle des Stickstoffs Phosphor, resp. Arsenik enthalten ist. Diese, sowie einige Verbindungen, deren Constitution noch der Aufklärung bedarf, werden am Schlusse des Artikels besprochen werden.

*) Blomstrand schreibt Ammine zum Unterschiede von den die NH_2 -Gruppe enthaltenden Aminen.

a. Verbindungen, welche der Platinoxidreihe angehören.

1) *Platosammine* $\text{Pt} \begin{Bmatrix} \text{NH}_3 \cdot \text{R} \\ \text{NH}_3 \cdot \text{R} \end{Bmatrix}$ Blomstrand; syn.: Platammoniumverbindungen $\text{N}_2 \begin{Bmatrix} \text{H}_4 \\ \text{Pt} \end{Bmatrix} \text{R}_2$ (alte Formel $\text{NH}_3 \text{PtR}$), Kolbe. Nach dem Entdecker häufig Verbindungen von Reiset's zweiter Basis genannt.

Die Basis $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{H}_2\text{O}_2$ ist nicht im freien Zustande bekannt; die von Odling dargestellte Basis von dieser Zusammensetzung gehört wahrscheinlich der Platosemidiamminreihe an. Das Anhydrid der Basis (?) $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{O}$ entsteht, wenn die Basis der Platodiamminsalze $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{H}_2\text{O}_2$ auf 110° erhitzt wird, als eine poröse, graue in Wasser und Ammoniak unlösliche Masse, welche mit Säuren unlösliche detonirende Verbindungen bildet. An einer Stelle angezündet, verglimmt sie nach Entfernung des Feuers durch die ganze Masse fort unter Zurücklassung von metallischem Platin. — Die Salze entstehen meist durch Erhitzen der entsprechenden Platodiamminsalze, welche hierbei 2 Mol. Ammoniak verlieren; sie entfärben die mit Salzsäure vermischte Lösung des Kaliumpermanganats^{7) 13)}, absorbiren mit Leichtigkeit Chlor, wodurch sie in die entsprechenden Platinverbindungen verwandelt werden und lösen sich sämmtlich in mässig erwärmtem Ammoniak unter Bildung von Platodiamminverbindungen. Durch Salzsäure wird aus ihrer Lösung das schwerlösliche Chlorid gefällt.

Das Bromid $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Br}_2$ bildet sich durch Erhitzen des Platodiamminbromids, ferner wenn die Lösung des Nitrats mit der von Kaliumbromid vermischt wird. Hellgelb, wenig löslich in heissem Wasser. — Das Chlorid¹¹⁾ wird gleichfalls durch Erhitzen des Platodiamminchlorids auf 220° bis 270° erhalten. Man pulvert das letztere und erhitzt im Sandbade unter fortwährendem Umrühren so lange, bis die Entwicklung von Salmiakdämpfen wahrnehmbar wird; löst man alsdann die zurückgebliebene Masse in kochendem Wasser, so setzt sich nach dem Erkalten der Lösung das Salz in kleinen gelben Krystallen ab, welche durch Umkrystallisiren zu reinigen sind. Dieselbe Verbindung bildet sich, wenn die Lösung des Platodiamminchlorides mit Salzsäure zur Trockniss verdampft, sowie wenn die Lösung des Platosamminnitrats oder Sulfats mit Salzsäure vermischt wird. Wird das grüne Magnus'sche Salz längere Zeit mit der concentrirten Lösung eines Ammoniaksalzes gekocht¹⁰⁾, so scheidet sich ein Körper von derselben Zusammensetzung (vielleicht Platosemidiamminchlorid?) in schönen gelben Krystallfittern oder in Form eines gelben Pulvers ab. Das Salz ist wasserfrei, in kaltem Wasser sehr schwer löslich, etwas löslich in heissem Wasser (130 bis 140 Thln.) und zersetzt sich bei ungefähr 300° . Siedende Schwefelsäure entwickelt schweflige Säure, während sich eine chocoladenbraune durch kochendes Wasser zersetzbare Masse bildet. Durch Kochen mit Ammoniumsulfid entsteht, wenn das Platonsalz im Ueberschusse ist, ein Doppelsalz von Platosamminsulfid, Ammoniumsulfid und Platosamminchlorid, im anderen Falle ein Doppelsalz von Platosamminsulfid und Ammoniumsulfid¹¹⁾. Isomer, resp. polymer mit dem Platosamminchloride sind Platosemidiamminchlorid, grünes Magnus'sches Salz (aus der Platodiamminreihe) und ein rothes, von Peyrone dargestelltes Chlorid (aus der Platomonodiamminreihe). Ausserdem scheinen nach den Angaben von Peyrone¹¹⁾ und Cossa¹⁴⁾ noch andere isomere Verbindungen zu existiren, deren Constitution jedoch noch nicht aufgeklärt ist. Aus dem Filtrate von der Darstellung des grünen Magnus'schen Salzes, sowie während des Eindampfens einer mit viel Chlorammonium versetzten Lösung von Platodiamminchlorid scheidet sich nach Grimm⁴⁾ ein dunkelrothes Pulver (ziemlich deutliche Quadratoctäeder von rubinrother Farbe) aus, welches ein Doppelsalz von Platosamminchlorid und Ammoniumchlorid $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2 + 2\text{NH}_4\text{Cl}$ zu sein scheint. Die Verbindung löst sich nur schwierig in kaltem Wasser, leichter in heissem (jedoch nicht ohne Zersetzung), ist unlöslich in Alkohol, dagegen leicht löslich in Ammoniak und kohlensaurem Ammoniak. Durch Silbernitrat wird nur ungefähr die Hälfte des Chlors ausgefällt, wodurch die angegebene Constitution zweifelhaft erscheint. — Das Cyanid $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cy}_2$ entsteht durch Digestion des Chlorids mit einem Ueberschusse von Silbercyanid und scheidet sich aus der filtrirten und concentrirten Lösung in regelmässigen Nadeln von blassgelber Farbe aus, welche in Wasser und Ammoniak ziemlich leicht löslich sind. Isomer hiermit ist die Platincyänverbindung des Platodiammins¹⁶⁾. Eine von Martius²²⁾ durch Auflösen von Cadmium-Platincyänür in Ammoniak dargestellte Doppelverbindung des Cyanids mit Cadmiumcyanid: $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cy}_2 + \text{CdCy}_2 + \text{H}_2\text{O}$ gehört wahrscheinlich der Platodiamminreihe an. — Das Jodid $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{J}_2$ fällt nieder, wenn die Auflösung des Platodiamminjodids $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{J}_2$

zum Kochen erhitzt wird. Es ist ein schön orangegelbes, in Wasser nur wenig lösliches Pulver, welches mit Jod Platinamminjodid $J_2Pt(NH_3)_2J_2$ bildet und in der Kälte sich in Ammoniak zu Platodiamminjodid auflöst^{9) 10)}. Das Nitrat $Pt(NH_3)_2(NO_3)_2$ durch doppelte Zersetzung des Jodids mit Silbernitrat erhalten, ist nur schwierig krystallisierbar, hellgelb, in der Wärme leicht löslich. — Das Nitrit bildet gelbe Quadratoctaeder, wird durch Behandlung mit Brom oder Salpetersäure in die entsprechende Platinamminverbindung verwandelt⁸⁾. — Das Oxalat, aus der Lösung des Nitrats durch Oxalsäure dargestellt, bildet feine, farblose Nadeln⁹⁾. — Das Sulfat $Pt(NH_3)_2SO_4$, durch Doppelzersetzung des Jodids und Silbersulfats erhalten, bildet eine (in kaltem Wasser schwer, in heissem leicht lösliche¹⁰⁾ gelbweisse Salzmasse⁹⁾; aus der verdünnten Lösung wird durch lösliche Chlormetalle das Chlorid gefällt. — Das Sulfid bildet sich bei Einwirkung von schwefiger Säure auf das Nitrit; es vereinigt sich mit schwefligsauren Alkalien zu Doppelsalzen¹¹⁾ von der allgemeinen Formel $Pt(NH_3)_2SO_3 + M_2SO_3$ (Unterschied von dem isomeren Platosemidiamminisulfid⁸⁾). — Das Sulfocyanat bildet sich, wenn Ammoniak oder kohlensaures Ammoniak einer gesättigten Lösung von Kaliumplatinrhodanid oder Kaliumplatinrhodanür zugesetzt oder Platosamminchlorid mit der Lösung von Kaliumrhodanid bis fast zum Sieden erhitzt wird; es bildet gelbe Nadeln (unter dem Mikroskope rhombische Prismen), welche mit kaltem Wasser gewaschen und aus warmem Weingeist umkrystallisiert werden. Das Salz schmilzt bei 100° bis 110° zu einem granatrothen Syrup, und wird durch verdünnte Salzsäure oder Schwefelsäure nicht angegriffen; die wässrige Lösung zersetzt sich unter Entwicklung von Ammoniak und Abscheidung eines gelben, unlöslichen Niederschlages, wenn sie längere Zeit gekocht wird; in gleicher Weise scheint Kali zu wirken¹²⁾.

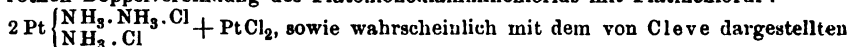
2) *Platodiammine* $Pt \begin{smallmatrix} NH_3 \cdot NH_3 \cdot R \\ NH_3 \cdot NH_3 \cdot R \end{smallmatrix}$ (Blomstrand); syn.: Ammonium-platammoniumverbindungen $N_2 \begin{Bmatrix} Pt \\ (NH_3)_2 \\ H_4 \end{Bmatrix} R_2$, oder später $N_2 \begin{Bmatrix} Pt \\ H_4 \end{Bmatrix} R_2$ (Kolbe); nach dem Entdecker häufig Verbindungen der ersten Reiset'schen Basis genannt.

Die Basis dieser Salze $Pt(NH_3)_4 \cdot (HO)_2$ wird durch Fällung des Sulfats mittelst der äquivalenten Menge Barytwasser und Verdampfen der filtrirten Lösung im luftleeren Raum in Form weisser, nadelförmiger Krystalle erhalten, deren Lösung stärker basische Eigenschaften besitzt als Ammoniak, fast so ätzend ist wie Natriumhydroxyd, Metalloxyde aus ihren Salzen fällt und an der Luft begierig Kohlensäure anzieht. Wird die Basis mit Kali gekocht, so findet keine Ammoniakentwicklung statt; bei 110° schmilzt sie und bläht sich beträchtlich auf, indem gleichzeitig die Elemente von 1 Mol. Ammoniumoxyd weggehen unter Zurücklassung des Oxydes des Platosemidiammins. Die Salze des Platodiammins bilden sich durch Auflösen der Platinoxydul-, der Platosammin- und der Platosemidiamminverbindungen in überschüssigem Ammoniak; sie sind meist (mit Ausnahme des Chlorids) in kaltem Wasser schwer löslich und können daher zum Theil aus dem Chloride durch Hinzufügung der betreffenden Säure erhalten werden. Sie reduciren ferner die Lösung des Kaliumpermanganats und geben mit salpetriger Säure charakteristische blaue oder grüne Färbungen; in der Hitze (einige schon durch Sieden der wässrigen Lösung) verlieren sie Ammoniak und verwandeln sich in Platosamminverbindungen. Durch Oxydation mittelst Chlor, Brom oder Salpetersäure werden Platindiamminverbindungen erzeugt. Besonders bemerkenswerth ist das Verhalten des Chlorids gegen Platinchlorür, mit welchem es einen grünen Niederschlag, das sogen. grüne Magnus'sche Salz (polymer mit Platosamminchlorid) giebt; letzteres ist als Typus einer Classe von Doppelsalzen des Chlorids mit anderen Chlormetallen zu betrachten. Die Krystallformen verschiedener Platodiamminverbindungen sind von Sella²⁴⁾ und Topsoë²⁴⁾ untersucht und beschrieben.

Das Acetat, aus dem Chlorid und Silberacetat erhalten, bildet leicht lösliche, farblose Prismen⁹⁾. — Das Benzoat, aus dem Chlorid und Ammoniumbenzoat dargestellt, scheidet sich in dünnen Blättchen aus⁹⁾. — Das Bromid $Pt(NH_3)_2Br_2 + 3H_2O$ bildet sich durch Doppelzersetzung des Sulfats mittelst Bariumbromid; farblose flache Prismen (Würfel¹⁰⁾), welche bei 100° das Krystallwasser verlieren und leicht löslich sind. — Von den Carbonaten hat Reiset¹⁰⁾ drei dargestellt, das neutrale Salz, das Bicarbonat und Sesquicarbonat. Ersteres wird erhalten, wenn eine Lösung der Basis der Luft ausgesetzt oder das Chlorid mit der Lösung von Kaliumcarbonat auf 40° bis 50° erhitzt wird; das zweite, schwerlöslich, durch Einleiten von Kohlensäure in die concentrirte Lösung der Basis; das dritte endlich durch Sieden der Lösung des vorigen Salzes.

Die wichtigste Verbindung, das Chlorid $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O}$ wird erhalten, wenn Platinchlorür, das grüne Magnus'sche Salz, Platodiamminchlorid oder das hiermit isomere Platosemidiamminchlorid anhaltend mit Ammoniak unter von Zeit zu Zeit erfolgendem Ersatz des letzteren gekocht wird; auf Zusatz von Alkohol krystallisirt das Salz heraus, welches mit Weingeist gewaschen und aus siedendem Wasser umkrystallisirt wird^{10) 11)}. Dieselbe Verbindung bildet sich¹⁷⁾, wenn das in Wasser vertheilte Chlorid des Platindiammins durch Schwefelwasserstoff reducirt wird. Die Krystalle sind leicht zerbrechliche, viergliedrige, vollkommen farblose und durchsichtige Nadeln, welche sich ziemlich leicht in Wasser (bei 16,5° in 4 Thln., leichter in heissem) lösen, dagegen nur wenig in gewöhnlichem, gar nicht in absolutem Alkohol. Durch kohlensaure Alkalien wird die Verbindung schon bei gewöhnlicher Temperatur, sehr schnell bei 40° bis 50° zersetzt. Bei einer Temperatur von 240° bis 270° verwandelt sich das Salz unter reichlicher Ammoniakentwicklung in das schwer lösliche Chlorid des Platodiammins. Durch Vermischen der Lösung des Chlorids mit Salpetersäure, Schwefelsäure, Oxalsäure u. a. erhält man die schwerlöslichen Salze dieser Säuren. Chlor, Brom, Eisenchlorid, Salpetersäure u. a. oxydirend wirkende Agentien verwandeln in Platindiamminverbindungen. Leitet man salpetrige Säure in die stark salzsaure Lösung des Chlorids, so entsteht ein grüner, krystallinischer Niederschlag von der Zusammensetzung $2[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2] + \text{N}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{HCl} (?)$, jedenfalls der Platindiamminreihe (s. dieselbe, Nitroverbindungen) angehörend¹³⁾. Besonders bemerkenswerth ist die Neigung des Chlorids mit anderen Chloriden Doppelsalze zu bilden, deren bekanntestes das grüne Magnus'sche Salz, das Doppelsalz mit Platinchlorür ist.

Die Doppelsalze des Platodiamminchlorids haben die allgemeine Formel $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2 + \text{RCl}_2$ und werden durch Vermischen der Lösungen der einfachen Salze erhalten; sie sind sämmtlich bei 110° bis 120° getrocknet, wasserfrei. — Das Bleisalz ist ein weisser, krystallinischer Niederschlag, löst sich in heissem Wasser und scheidet sich beim Abkühlen in grossen vierseitigen, perlglänzenden Blättchen aus; es ist in Alkohol und Salzsäure unlöslich, wird bei 170° nicht zersetzt¹⁸⁾. — Eisenchlorid giebt kein Doppelsalz, sondern wird zu Eisenchlorür • reducirt; auch letzteres giebt kein Doppelsalz¹⁹⁾. — Das Doppelsalz mit Kupferchlorid ist bei 100° schön olivengrün und besteht aus einzelnen gelben metallglänzenden Blättchen. Durch siedendes Wasser wird es zersetzt; es scheidet sich das Chlorid des Platindiammins aus, während die überstehende Flüssigkeit nach der Concentration auf Zusatz von Alkohol einen grünen Niederschlag giebt, welcher als das Doppelsalz des Platodiamminchlorides mit Kupferchlorür, welches auch durch directe Vereinigung der beiden Chlorverbindungen erhalten wird, zu betrachten ist. Isomer mit dem Kupferchloriddoppelsalze ist ein Doppelsalz von Kupferammoniumchlorid mit Platinchlorür $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2 + \text{PtCl}_2$ ^{17) 19)}. — Das Doppelsalz mit Platinchlorür, das grüne Magnus'sche Salz $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2 + \text{PtCl}_2$ (empirische Formel: $\text{PtCl}_2 + 2\text{NH}_3$) ist isomer, resp. polymer mit Platodiamminchlorid $\text{Pt} \begin{Bmatrix} \text{NH}_3 \cdot \text{Cl} \\ \text{NH}_3 \cdot \text{Cl} \end{Bmatrix}$, mit Platosemidiamminchlorid $\text{Pt} \begin{Bmatrix} \text{NH}_3 \cdot \text{NH}_3 \cdot \text{Cl} \\ \text{Cl} \end{Bmatrix}$, mit einer rothen Doppelverbindung des Platomonodiamminchlorids mit Platinchlorür:



Diplatodiamminchloride $\text{Cl}_2 > \text{Pt}_2 \begin{Bmatrix} \text{NH}_3 \cdot \text{NH}_3 \cdot \text{Cl} \\ \text{NH}_3 \cdot \text{NH}_3 \cdot \text{Cl} \end{Bmatrix}$. Versetzt man eine Auflösung von Platinchlorür in verdünnter Salzsäure [man erhält eine solche leicht, wenn man durch eine mit Salzsäure versetzte Lösung von Platinchlorid so lange schweflige Säure leitet^{12) 13)}, bis Ammoniumchlorid keinen Niederschlag mehr giebt] oder eine Lösung des durch Umkrystallisiren aus Salniaklösung gereinigten Ammoniumplatinchlorürs²⁰⁾ in der Siedehitze mit Ammoniak, so scheidet sich aus der erkaltenden Flüssigkeit das Salz in grünen Nadeln ab, welche mit Wasser abzuwaschen sind. Man erhält dasselbe ferner und zwar von vorzüglicher Schönheit, wenn man die Lösungen des Platodiamminchlorids und Platinchlorürs in Salzsäure vereinigt. Die letztere Bildungsweise, sowie das Verhalten gegen Reagentien (insbesondere Silbernitrat) dienen als Beweis, dass das Magnus'sche Salz, sowie angegeben, als Doppelsalz aufzufassen ist. Dasselbe wird von Wasser, Alkohol und Salzsäure weder gelöst, noch zersetzt; dagegen löst es sich allmählig in siedendem wässrigen Ammoniak, aus welcher Lösung während des Erkaltes Krystalle von Platodiamminchlorid anschliessen. Kochende Kalilauge entwickelt kein Ammoniak; Chlor, sowie Brom und Salpetersäure oxydiren zu Platindiamminverbindungen (Salzen von Gros und Raewsky). Durch Einwirkung von Ammoniumsulfid entstehen je nach der Menge desselben Doppelsalze des Platodiamminsulfits mit Platodiamminsulfid oder mit Ammoniumsulfid. Trägt man das grüne Mag-

aus'sche Salz in eine Lösung von Silbernitrat ein und erhitzt zum Sieden, so entsteht ein rother, käsiger Niederschlag, der durch Salzsäure unter Abscheidung von Silberchlorid und Bildung einer rothen Lösung von Platinchlorür zerlegt wird; die Flüssigkeit, aus welcher dieser Niederschlag sich abgesetzt hat, liefert durch Verdunsten und Abkühlen das Nitrat des Platodiammins. — Die von Reiset¹⁰⁾ beschriebenen Doppelsalze des Platodiamminchlorids mit Platinchlorid enthalten nach Cleve⁸⁾ kein Platinchlorid; die rothe Verbindung ist ein Doppelsalz von Platindiamminchlorid mit Platinchlorür, die grüne ein Gemenge von Platindiammoniumchlorid mit Magnus'schem Salze. Dagegen lässt sich nach Cossa*) das Doppelsalz mit Platinchlorid als gelbflockiger Niederschlag erhalten, wenn bei niedriger Temperatur die möglichst neutrale Lösung von Platinchlorid oder besser Natriumplatinchlorid mit der Lösung des Platindiamminchlorids vermischt wird. Durch die Einwirkung von Wasser, langsam in der Kälte, schnell in der Wärme auf dieses Salz bilden sich, je nachdem ein Ueberschuss des einen oder anderen Salzes vorhanden ist, die von Reiset beschriebenen und von Cleve ihrer Natur nach erkannten Körper. — Das Doppelsalz mit Quecksilberchlorid ist in siedendem Wasser leicht löslich und krystallisirt aus der Lösung in fedrigen, aus vielen kleinen Würfeln bestehenden Massen¹⁸⁾. — Das Zinksalz ist leicht löslich und wird aus der wässrigen Lösung durch Alkohol gefällt; isomer mit demselben¹⁸⁾ ist ein von J. Thomsen¹⁷⁾ beschriebenes Doppelsalz von Zinkammoniumchlorid mit Platinchlorür $\text{Zn} \begin{Bmatrix} \text{NH}_3 \cdot \text{NH}_3 \cdot \text{Cl} \\ \text{NH}_3 \cdot \text{NH}_3 \cdot \text{Cl} \end{Bmatrix} + \text{PtCl}_2$. — Die Verbindung mit Zinnchlorür ist ein voluminöser weisser Niederschlag, der sich in der Hitze auflöst, in der Kälte wieder erscheint; der Niederschlag enthält stets Zinnoxid beigemengt. — Die Verbindung mit Zinnchlorid lässt sich durch Fällung in stark saurer Flüssigkeit und Waschen des Niederschlages mit Salzsäure und dann mit Alkohol erhalten.

Das normale Chromat des Platodiammins wird aus der Lösung des Chlorids durch normales Kaliumchromat als fast unlösliches krystallinisches Pulver gefällt⁸⁾; nach Buckton¹⁸⁾ kann es aus der ammoniakalischen Lösung des sauren Salzes krystallisirt erhalten werden. Versetzt man die Lösung des Chlorids mit Chromsäure, so erhält man saures Chromat als gelben Niederschlag, der dem Bleichromat ähnlich und nur wenig in kaltem Wasser löslich ist. Aus der heissen Lösung scheidet sich das Salz in kleinen würfelförmigen Körnern ab. Durch Erhitzen mit Salzsäure und Alkohol bildet sich das Chlorid des Platindiammins¹⁹⁾.

Das Cyanid ist nicht dargestellt, wohl aber die Verbindung desselben mit Platincyanür (Platindiammin-Platincyanür) $\text{Pt} \begin{Bmatrix} \text{NH}_3 \cdot \text{NH}_3 \cdot \text{Cy} \\ \text{NH}_3 \cdot \text{NH}_3 \cdot \text{Cy} \end{Bmatrix} + \text{PtCy}_2$, polymer mit dem Cyanide des Platosammins. Dieselbe bildet sich, wenn Cyangas durch die mässig concentrirte kohlenensäurefreie Lösung der Basis geleitet wird oder einfacher, wenn die Lösung des Chlorids (das directe Product der Einwirkung von Ammoniak auf Platinchlorür) mit Kaliumcyanid versetzt wird; der entstehende Niederschlag wird durch mehrmaliges Umkrystallisiren gereinigt¹⁶⁾. Auch durch Vermischen der concentrirten alkalischen Lösung von Platincyanäthyl mit Aether und Uebersättigung mit wässrigem Ammoniak wird nach Thann²¹⁾ dieselbe Verbindung erhalten. Diese ist in kaltem Wasser schwer löslich, leichter in siedendem und kann aus der heissen Lösung in Form kleiner farbloser Krystalle erhalten werden, welche unter dem Mikroskop häufig als in sternförmige Gruppen geordnete sechseckige Tafeln erscheinen; das nach der Thann'schen Methode bereitete Salz bildet schon mit blossen Auge erkennbare farblose Nadeln zu Sternchen gruppiert, von schön violettblauem Flächenshimmer. An der Luft erhitzt, entzündet sich die Masse von selbst und glimmt fort wie Zunder, während nur schwammiges Platin zurückbleibt. Das Platindiammin-Platincyanür ist in Kali, Salzsäure und verdünnter Schwefelsäure ohne Zersetzung löslich; wird dagegen von concentrirter Schwefelsäure zersetzt. Silbernitrat erzeugt in der wässrigen Lösung einen Niederschlag von Silberplatincyanür Ag_3PtCy_4 , während das Nitrat des Platindiammins in Lösung bleibt. Diese Reaction beweist die Richtigkeit der angegebenen Constitution der Verbindung, welche noch dadurch gestützt wird, dass man dasselbe Salz leicht erhält durch Sättigung der Basis mit Platincyanwasserstoffsäure oder durch Zersetzung des Chlorids mit Kaliumplatincyanür¹⁵⁾. Ueber eine Doppelverbindung mit Cadmiumcyanid vergl. Platosammincyanid.

Das Jodid $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{J}_2$ wird erhalten durch Zersetzung der siedenden Auflösung des Sulfats mit Bariumjodid; es schlägt sich beim Erkalten in perlmutterglänzenden Blättchen nieder, welche in kaltem Wasser wenig, in heissem in

*) Gazz. chim. 17 (1887), S. 1; Ber. 1887, Ref. S. 462.

grösserer Menge löslich sind. Kocht man die Lösung, so entweicht Ammoniak und es entsteht das Jodid des Platosammins¹⁰⁾. — Das Nitrat $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$ fällt in Form farbloser oder gelber zwei- und eingliedriger Tafeln nieder, wenn die Lösung des Chlorids mit Salpetersäure zusammengebracht wird, und wird durch Waschen mit Alkohol und Umkrystallisiren aus heissem Wasser rein erhalten. Es ist in etwa 10 Thln. siedenden Wassers löslich, und verpufft beim Erhitzen wie Schiesspulver¹¹⁾. Chlor, Brom und Jod vereinigen sich direct mit dem Salze zu Platindiamminverbindungen. Durch Einleiten von salpetriger Säure in die stark mit Salpetersäure angesäuerte Lösung entsteht ein schön smalteblauer, aus mikroskopischen Dodekaëdern bestehender Niederschlag von der Zusammensetzung: $2\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2 + \text{N}_2\text{O}_5 \cdot \text{N}_2\text{O}_5$, der bei 100° ohne Zersetzung getrocknet werden kann, sich in Wasser mit blauer Farbe löst und aus dieser Lösung durch Salpetersäure wieder gefällt wird (s. Platindiamminverbindungen).

Die in farblosen Nadeln krystallisirenden Oxalate (neutrales und saures) werden durch Zusatz von neutralem oder saurem oxalsäurem Ammoniak zur Lösung des Chlorids erhalten⁸⁾. — Das Phosphat aus dem Gemische der Lösungen des Chlorids und Ammoniumphosphats durch Alkohol gefällt, ist in Wasser sehr leicht löslich und krystallisirt in farblosen, abgeplatteten Prismen, welche auf 2 Mol. des Salzes 5 Mol. Wasser enthalten; es scheint sich mit Ammoniumphosphat zu einem Doppelsalze zu vereinigen und liefert mit Brom Platindiamminverbindungen⁸⁾. — Das Pikrat aus der Lösung des Chlorids durch Pikrinsäure gefällt, ist sehr schwer löslich⁸⁾. — Durch Einwirkung von Schwefelsäure auf die Lösung des Chlorids erhält man ein in Schuppen krystallisirendes saures Sulfat, welches in kochendem Wasser unter Zusatz von Ammoniak gelöst, nach dem Erkalten schwerlöslich, viergliedrige Krystalle des normalen Sulfats $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{SO}_4$ liefert, welches isomorph mit dem schwefelsäuren Silberammonium $\text{Ag}_2(\text{NH}_3)_4\text{SO}_4$ zu sein scheint²⁴⁾. Mit Brom sowohl wie mit Jod vereinigt sich das normale Sulfat zu Salzen der Platindiamminreihe; durch salpetrige Säure wird es in ein indigoblaues Salz von der Zusammensetzung $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_2)_2(\text{NO}_3)_2$ (s. Platindiamminverbindungen) verwandelt⁸⁾.

Das normale Sulfit entsteht, wenn die verdünnte Lösung des von Birnbaum dargestellten Tripelsalzes $\text{PtCl}_2 + \text{PtS}_2\text{O}_6 + 4\text{NH}_4\text{Cl} + \text{H}_2\text{O}$ mit Ammoniak erwärmt wird, als weisser krystallinischer Niederschlag; es bildet mit schwefelsäurem Platinoxydul Doppelsalze, welche durch Vermischen des Chlorids, des Platodiammins mit Ammoniumsulfid rep. Natriumbisulfid, sowie durch Erhitzen des grünen Magnus'schen Salzes oder dessen Isomeren mit Ammoniumsulfid erhalten werden^{8) 11)}. — Wird die Lösung des Chloronitrats des Platindiammins mit gesättigter wässriger schwefeliger Säure vermischt, so fällt das saure Sulfit nieder; kleine farblose Octäeder und feine Prismen, die nach einiger Zeit zu chlorfreien Nadeln werden⁸⁾. — Ein Doppelsalz von Platodiamminsulfoeyanid mit Platinsulfoeyanür $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cy}_2\text{S}_2 + \text{PtCy}_2\text{S}_2$ (polymer mit dem Sulfoeyanid des Platosammins $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cy}_2\text{S}_2$) wird als voluminöser fleischfarbiger Niederschlag erhalten durch Zersetzung des Chlorids mit einem löslichen Doppelsalze des Platinrhodanürs; unlöslich in Wasser und Weingeist, löslich in verdünnter Salzsäure, in der Hitze zu einer schwarzen blasigen Masse schmelzbar, welche dann wie Zunder verbrennt¹⁶⁾. — Die weinsäuren Salze (das neutrale Salz ist leicht, das saure nur in kochendem Wasser löslich) werden wie die oxalsäuren Salze erhalten⁸⁾.

3) *Platosemidiammine* $\text{Pt} \begin{Bmatrix} \text{NH}_3 \cdot \text{NH}_3 \cdot \text{R} \\ \text{R} \end{Bmatrix}$ (Blömstrand); syn. Platinoxydul-Ammoniakverbindungen (Cleve). Die hierher gehörigen Verbindungen sind von Peyrone zuerst dargestellt, von Cleve als Isomere der Platosamminverbindungen erkannt und genauer untersucht.

Durch Ueberführung eines durch Einwirkung von Platinchlorür auf Ammoniak dargestellten Chlorids von der Formel $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$ in das Sulfat und Zersetzung des letzteren durch Barytwasser erhielt Odling⁷⁾ eine Flüssigkeit, welche vermuthlich die Basis der Platosemidiamminverbindungen ist; dieselbe ist stark alkalisch, treibt das Ammoniak aus seinen Salzen aus, absorbt Kohlensäure und zersetzt Metallsalze meist unter Bildung von Doppelsalzen.

Den Ausgangspunkt für die Darstellung der Salze bildet ein von Peyrone¹¹⁾ durch Einwirkung von Ammoniak auf die salzsäure Lösung des Platinchlorürs erhaltenes Chlorür, welches isomer ist mit dem Chloride des Platosammins, welches von Reiset durch Erhitzen des Platodiamminchlorids dargestellt wurde. Die Richtigkeit der angegebenen Constitution dieser Salze wird besonders durch die Zusammensetzung der von Cleve dargestellten Aethylamin- und Anilinderivate, sowie der Doppelsalze des Sulfits mit anderen Sulfiten gestützt. Durch Einwirkung von Chlor, Brom, Salpetersäure u. a. bilden sich die Platinemidiamminverbindungen, welche in analoger Weise mit den Platindiamminverbindungen isomer sind.

Das Chlorid $\text{Pt} \begin{smallmatrix} \text{NH}_3 \cdot \text{NH}_3 \cdot \text{Cl} \\ \text{Cl} \end{smallmatrix}$. Behufs dessen Darstellung löst man Platinchlorür, erhalten durch Erhitzen des Platinchlorids auf 250° , in Salzsäure, neutralisirt die möglichst concentrirte Flüssigkeit mit kohlensaurem Ammoniak, erhitzt zum Sieden und giesst von Neuem einen grossen Ueberschuss von Ammoniak hinzu. Die ursprünglich schön granatrothe Flüssigkeit färbt sich durch den Einfluss der Wärme und des kohlensauren Ammoniaks nach und nach strohgelb und nach einiger Zeit setzt sich eine schmutziggüne bis schwärzliche Substanz ab, welche schnell abfiltrirt wird; aus dem Filtrat scheidet sich dann in Berührung mit den kalten Wänden des Gefässes alsbald das Chlorid aus, welches, da es sich sonst wieder lösen würde, schnell von der Mutterlauge getrennt werden muss und durch Umkrystallisiren aus siedend heissem Wasser gereinigt wird¹¹⁾. Oder man versetzt eine Lösung von mit kohlensaurem Ammoniak neutralisirtem salzsaurem Platinchlorür in geringen Antheilen nach und nach mit Kali und erhält das Ganze bei einer Temperatur von etwa 130° ¹¹⁾. Cleve⁸⁾ versetzt die braune Lösung von Platinchlorür in kalter Salzsäure mit Ammoniak bis zur Gelbfärbung und kocht den abfiltrirten gelben Niederschlag mit Wasser, wodurch er in unlösliches grünes Magnus'sches Salz und die Lösung des Chlorids zerfällt. Eine andere Darstellungsweise ist von Thomsen²⁶⁾ angegeben. Das Salz zersetzt sich bei 270° unter Entweichen von Ammoniumchlorid und Salzsäure¹¹⁾, ist in Wasser ziemlich schwer löslich, jedoch leichter, als das isomere Platosamminchlorid (1 Thl. in 26 Thln. — nach Peyrone 33 Thln. Wasser von 100° und 387 Thln. von 0°) und löst sich auch in kohlensauren Alkalien. Durch Kochen mit Ammoniak werden 2 Mol. aufgenommen, wodurch Platodiamminchlorid erzeugt wird⁸⁾.

Cleve⁸⁾ hat ausserdem die folgenden Salze des Platosemidiammins beschrieben und durch deren Eigenschaften die Unterschiede von den entsprechenden Platosamminsalzen festgestellt.

Das Jodid wird aus dem Nitrat durch Kaliumjodid erhalten; es bildet hellgelbe Nadeln, die mit Jod behandelt, 4 At. desselben aufnehmen. — Das Nitrat $\text{Pt} \begin{smallmatrix} \text{NH}_3 \cdot \text{NH}_3 \cdot \text{NO}_3 \\ \text{NO}_3 \end{smallmatrix}$ bildet sich aus dem Chloride durch Zersetzung mittelst Silbernitrats. Es bildet ein schmutzig weisses Pulver, aus dessen Lösung durch Salzsäure oder Chlormetalle das Chlorid gefällt wird. — Das Nitrit fällt als schwerer, weiss krystallinischer Niederschlag nieder, wenn die Lösung des Nitrats mit Stickstoffdioxid behandelt wird. In siedendem Wasser gelöst, bildet es beim Erkalten lange Nadeln, welche beim Erhitzen detoniren und sehr voluminöses Platin hinterlassen. Mit Brom und Chlor bildet es leicht Additionsproducte. — Das Oxalat wird aus dem Nitrat durch Behandlung mit Oxalsäure und zwar als saures Salz erhalten. — Das Sulfat, aus dem Chloride und Silbersulfat dargestellt, bildet schmutzig gelbe, in Wasser schwer lösliche Krusten. — Das Sulfid, für sich nicht dargestellt, giebt mit anderen schwefligsauren Salzen Doppelsalze von der Formel $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{SO}_3 + 2\text{R}_2\text{SO}_3$, in welchen $\text{R}_2 = (\text{NH}_4)_2, \text{Ba}, \text{Ag}_2$ oder Co ist. (Unterschied von den Doppelsalzen des Platosamminsulfits.)

4) *Platomonodiammine* $\text{Pt} \begin{smallmatrix} \text{NH}_3 \cdot \text{NH}_3 \cdot \text{Cl} \\ \text{NH}_3 \cdot \text{Cl} \end{smallmatrix}$ (Cleve, Blomstrand). Setzt man

zu der mit siedendem kohlensaurem Ammoniak neutralisirten salzsauren Platinchlorürlösung kohlensaures Ammoniak, jedoch nur tropfenweise, so verändert sich die Farbe der Lösung nicht und beim Erkalten setzen sich kleine, sehr schön granatrothe Krystalle in Form von sechseckigen Tafeln ab. Diese rothe, von Peyrone¹¹⁾ zuerst dargestellte Verbindung, welche sich nach Cleve⁸⁾ immer, wenn auch in veränderlichen Mengen neben anderen Verbindungen bildet, wenn Ammoniak auf Platinchlorür einwirkt, hat die empirische Zusammensetzung $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$, ist mithin isomer, resp. polymer mit Magnus' grünem Salz, ferner mit den Chloriden des Platosammins und Platosemidiammins. Cleve betrachtet dieselbe als eine Doppelverbindung von Platomonodiamminchlorid und Platinchlorür: $2\text{Pt} \begin{smallmatrix} (\text{NH}_3)_2 \cdot \text{Cl} \\ \text{NH}_3 \cdot \text{Cl} \end{smallmatrix} + \text{PtCl}_2$ und hat von derselben einige Derivate dargestellt. Die Verbindung ist in kaltem, leichter in heissem Wasser (wodurch sie jedoch nach Peyrone zersetzt wird) löslich und verwandelt sich, mit Ammoniak gekocht, in Magnus' grünes Salz. Durch Einwirkung von Silbernitrat oder Silbersulfat entsteht ein brauner Niederschlag von Silberplatinchlorür, aus welchem Salzsäure, mit Hinterlassung von Silberchlorid das Platinchlorür auszieht und eine Lösung des Platomonodiamminnitrats resp. Sulfats liefert. — Das Nitrat des Monodiammins bildet in Wasser leicht lösliche Krusten — das Sulfat weisse mikroskopische Nadeln, welche ziemlich schwer löslich in kaltem, viel leichter löslich in siedendem Wasser sind. Versetzt man eine Lösung des Nitrats mit Salzsäure,

während man mit Eis abkühlt, so erhält man das Chlorid in Form kleiner, leicht löslicher, farbloser glänzender Schuppen, die aus Wasser umzukrystallisiren sind. Die Lösungen dieser Salze geben mit Platinchlorür oder Kaliumplatinchlorür Niederschläge der rothen Doppelverbindung des Chlorids mit Platinchlorür und werden durch Chlor, sowie andere Oxydationsmittel in Platinmonodiamminverbindungen übergeführt. Ein von Söderbaum ⁴⁶⁾ beschriebenes Oxalat $(\text{NH}_3)_3\text{C}_2\text{O}_4\text{Pb} + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ ist vielleicht auch den Monodiamminen zuzurechnen.

b) Verbindungen, welche der Platinoxydreihe angehören.



ammoniumoxyds oder Chlorplatammoniumoxyds $\text{PtO} \left\{ \begin{matrix} \text{H}_6 \\ \text{N}_2 \end{matrix} \right\} \cdot \text{O}$ oder $\text{PtCl}_2 \left\{ \begin{matrix} \text{H}_6 \\ \text{N}_2 \end{matrix} \right\} \cdot \text{O}$ (Kolbe); nach dem Entdecker auch häufig Salze von Gerhard's Basis genannt.

Die Basis $(\text{HO})_2\text{Pt} = (\text{NH}_3)_2(\text{HO})_2$ scheidet sich in kleinen, glänzenden gelben Krystallen aus, wenn man eine siedende Lösung des neutralen Nitrats mit überschüssigem Ammoniak versetzt. Die Krystalle sind mikroskopische rhombische Prismen, welche bei 130° keinen Gewichtsverlust erleiden; in reinem Wasser sind sie fast unlöslich; in heissen verdünnten Säuren, selbst in Essigsäure, lösen sie sich leicht. Siedende Kalilauge löst die Verbindung weder auf, noch treibt sie Ammoniak aus derselben aus. Das Platinamin bildet mit einer grossen Menge von Säuren krystallisirbare Salze ⁵⁾.

Die Platinaminverbindungen, isomer mit den Platinsemidiamminverbindungen, entstehen meist aus den entsprechenden Platosaminverbindungen durch Addition von Chlor, Brom u. dergl. oder Oxydation mittelst Salpetersäure. Durch Erhitzen mit Ammoniak verwandeln sich die meisten in Platindiamminverbindungen, durch schweflige Säure werden sie zu Platosaminverbindungen reducirt. Kolbe theilte die hierher gehörenden Verbindungen in Oxyplatammonium- $\left(\begin{matrix} \text{PtO} \\ \text{H}_6 \end{matrix} \right) \text{N}_2$ -verbin-

dungen und Chlorplatammonium- $\left(\begin{matrix} \text{PtCl}_2 \\ \text{H}_6 \end{matrix} \right) \text{N}_2$ -verbindungen; es ist jedoch nach der erweiterten Kenntniss dieser Verbindungen kein Grund zu dieser Theilung mehr vorhanden. Die Salze sind dadurch bemerkenswerth, dass die in ihnen enthaltenen Chlor- resp. Brom- oder Jodatome sowie die diesen entsprechenden sauerstoffhaltigen Atomgruppen NO_3 , SO_4 , HO u. s. w. nicht gleichwerthig sind, derart, dass die durch das Platin gebundenen weit schwieriger bei Reactionen Umtausch erleiden, als die am Ammoniak liegenden; so wird insbesondere das am Platin liegende Chlor nicht oder nur schwierig durch Silbernitrat angezeigt. Kolbe suchte dies durch die Annahme, dass die Atomgruppe PtCl_2 einen Theil des Wasserstoffs im Ammonium substituirt, zu erklären.

Das Bromid $\text{Br}_2 = \text{Pt} = (\text{NH}_3)_2\text{Br}_2$ wird durch Vermischen des Platosaminbromids mit Brom und Wasser erhalten, und bildet rothgelbe, quadratische Tafeln ⁶⁾. — Das Bromonitrit $\text{Br}_3 = \text{Pt} = (\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2$, durch Addition von Brom zu Platosaminnitrit dargestellt, besteht aus schwer löslichen citronengelben Tafeln ⁶⁾. — Das Chlorid $\text{Cl}_2 = \text{Pt} = (\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$ bildet den Ausgangspunkt für die Darstellung der meisten Salze des Platinamins. Behufs Darstellung dieses Salzes wird Platosaminchlorid in Wasser vertheilt und durch dieses in der Siedehitze so lange Chlor geleitet, bis die blassgelbe Farbe in Citronengelb übergegangen ist und ein Tropfen der Flüssigkeit unter dem Mikroskop nur gelbe, octaëdrische Krystalle des neuen Salzes zu erkennen giebt ⁵⁾ oder bis die farblos gewordene Flüssigkeit anfängt, in Folge weiterer Zersetzung sich roth zu färben. Desgleichen erhält man das Salz in leichter Weise, wenn eine mit etwas Salzsäure angesäuerte Lösung des Platosaminchlorids mit einem geringen Ueberschusse von Kaliumpermanganat versetzt wird ⁷⁾. Das Salz ist in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich (1:100 ⁸⁾), leichter in siedendem (1:33 bis 34 ⁸⁾) und krystallisirt leicht beim Erkalten in Octaëdern oder quadratischen Tafeln. Durch Kochen mit Ammoniak löst es sich vollständig auf; aus der Lösung scheidet sich beim Verdunsten ein gelber krystallinischer Niederschlag des Chlorids des Platindiammins (des Chlorids der Gros'schen Basis) aus. Weder concentrirte Salpetersäure, noch Schwefelsäure wirken, selbst in der Siedehitze auf die Verbindung ein; siedende Kalilauge löst dieselbe jedoch ohne Entwicklung von Ammoniak zu einer goldgelben Flüssigkeit, aus welcher Säuren einen schmutziggelben, nicht weiter unter-

suchten Niederschlag fällen⁵⁾. Das Chlor wird durch Silbernitrat erst nach längerem Kochen vollständig gefällt⁴⁾. Isomer, resp. polymer mit dieser Verbindung ist ausser dem Platinsemidiamminchlorid noch die Doppelverbindung des Platindiamminchlorids mit Platinchlorür. — Das Jodid $J_2 = Pt = (NH_3)_2$, J_2 durch Addition von Jod zu Platosamminjodid erhalten, ist ein russschwarzes Pulver. — Zwei Nitrate sind von Gerhardt⁵⁾ und Cleve⁶⁾ dargestellt. Kocht man die Lösung des Chlorids längere Zeit mit einem Ueberschusse von Silbernitrat, so scheidet sich aus der erkaltenden, heiss filtrirten Lösung ein Salz von der Zusammensetzung $(HO)_2 = Pt = (NH_3)_2(NO_3)_2 + H_2O$ in Form eines gelben, krystallinischen Pulvers ab. Dasselbe löst sich nur wenig in kaltem Wasser und wird durch Salzsäure in der Kälte nicht verändert, in der Wärme in das Chlorid (?) übergeführt. Wird es mit einem Ueberschuss von Salpetersäure abgedampft und der erstarrete Krystallbrei mit kaltem Wasser gewaschen, so erhält man das normale Salz von der Zusammensetzung $(NO_3)_2 = Pt = (NH_3)_2(NO_3)_2$ in Form eines gelben Pulvers; dasselbe ist in kaltem Wasser nicht, in heissem nur wenig löslich, löst sich dagegen leicht in salpetersäurehaltigem Wasser, aus dessen heiss gesättigter Lösung es sich beim Erkalten krystallinisch absetzt⁵⁾. — Durch Behandlung des Platosamminnitrats mit Salpetersäure erhielt Cleve⁶⁾ das Nitratonitrit $(NO_3)_2 = Pt = (NH_3)_2(NO_2)_2$ in Form leicht löslicher ziemlich grosser farbloser Krystalle, aus welchem wiederum durch Behandlung mit Salzsäure die Verbindungen $\begin{matrix} NO_3 \\ Cl \end{matrix} > Pt = (NH_3)_2(NO_2)_2$ und $Cl_2 = Pt = (NH_3)_2 \cdot (NO_2)_2$, beide farblose oder schwach gelbe rhombische Tafeln erhalten werden. Letzteres Chlorid verbindet sich ausserdem mit Silbernitrit zu einem Doppelsalze. Vermischt man die Lösungen von Kaliumplatinchlorür und Nitratonitrit, so wird die dunkelrothe Lösung beim Erhitzen bald gelb und scheidet mikroskopische, hellorangefarbene Tafeln ab von der Zusammensetzung: $Cl_2 = Pt = (NH_3)_2 < \begin{matrix} NO_2 \\ Cl \end{matrix}$. — Gerhardt⁵⁾ beschreibt ferner ein Hydroxylo-oxalat von der Zusammensetzung $(HO)_2 = Pt = (NH_3)_2 \cdot C_2O_4$, welches durch Fällung des Hydroxylonitrats mit Ammoniumoxalat erhalten wird und explodirbar ist, sowie ein Sulfat: $SO_4 = Pt = (NH_3)_2 \cdot SO_4$, welches durch Auflösen der Basis in verdünnter Schwefelsäure, Eindampfen und Behandlung des Rückstandes mit Alkohol dargestellt wird. Dieselbe Verbindung erhielt Cleve⁶⁾ mit 3 Mol. Wasser, als er die mit Schwefelsäure versetzte Lösung des Hydroxylo-sulfats $(HO)_2 = Pt = (NH_3)_2SO_4 + H_2O$ (durch Zersetzung des Chlorids mit Silber-sulfat darstellbar) eindampfte.

2) *Platindiammine* $R_2 = Pt < \begin{matrix} NH_3 \cdot NH_3 \cdot R \\ NH_3 \cdot NH_3 \cdot R \end{matrix}$ (Blomstrand); syn. Salze des

Ammoniumoxyplatammoniumoxydes $N_2 \left\{ \begin{matrix} PtO \\ (NH_4)_2 \\ H_4 \end{matrix} \right\} O$ oder $N_2 \left\{ \begin{matrix} N_2H_6PtO \\ H_6 \end{matrix} \right\} O$ und Salze

des Ammoniumchlorplatammoniumoxyds $N_2 \left\{ \begin{matrix} PtCl_2 \\ (NH_4)_2 \\ H_4 \end{matrix} \right\} O$ oder $N_2 \left\{ \begin{matrix} N_2H_6PtCl_2 \\ H_6 \end{matrix} \right\} O$

(Kolbe, die Glieder beider Gruppen nebst Doppelverbindungen derselben gehören der Blomstrand'schen Gruppe der Platindiamminverbindungen an).

Die äusserst zahlreichen und für die Theorie der Metallamminverbindungen wichtigen Salze sind von Gerhardt, Gros, Raewsky, Hadow und Cleve dargestellt und untersucht. Das Oxyd und die Basis im freien Zustande sind bis jetzt nicht bekannt. Die Salze entstehen meist durch Oxydation der Platodiamminverbindungen mittelst Chlor, Brom, Salpetersäure u. a., sowie durch Behandlung der Platinamminverbindungen mit Ammoniak. Die häufig ziemlich complicirt erscheinende Zusammensetzung derselben findet ihre einfachste Deutung durch die von Blomstrand gegebene Formulierung, welche die Verschiedenheit der durch das Platin gebundenen Säureradiale von den an den Ammoniakgruppen liegenden veranschaulicht. Insbesondere zeichnen sich die ersteren durch grössere Beständigkeit gegen die auf sie wirkenden Reagentien aus. So ist es lange bekannt, dass die durch das Platin gebundenen Chloratome der Einwirkung von Silbernitrat, sowie concentrirter Schwefelsäure zu widerstehen vermögen. Die Kolbe'sche Hypothese zur Erklärung dieser Thatsache, dass ein Theil des Ammoniums durch Platinchlorür ersetzt sei, berücksichtigt nur das Chlor; allein wie dieses verhalten sich auch Br, J, NO_3 , SO_4 u. a. und man müsste bei consequenter Durchführung dieser Anschauungsweise noch oben so viele andere Gruppen unterscheiden, welche Verbindungen enthalten, in denen ein Theil des Wasserstoffs durch $PtBr_2$, PtJ_2 , $Pt(NO_3)_2$, $PtSO_4$ u. s. w. ersetzt ist. Es ist klar, dass hierdurch die Kolbe'sche Hypothese ihre sonstige Einfachheit und Anschaulichkeit einbüssen würde. Die

Beständigkeit der am Platin liegenden Atome oder Atomgruppen macht es notwendig, das grosse Gebiet der zahlreichen, verschiedenartig zusammengesetzten Salze in Unterabtheilungen (Chloro-, Bromo-, Hydroxylo-, Nitrato- u. s. w. Platindiamminsalze) zu zerlegen.

a) *Bromosalze*. Das Bromid $\text{Br}_2 = \text{Pt} = (\text{NH}_3)_4 \text{Br}_2$ wird durch Behandlung des Platodiamminphosphats mit überschüssigem Brom oder besser durch Fällung des Dibromplatindiamminnitrats $[\text{Br}_2 \text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2]$ mit Ammoniumbromid als schwerlösliches, orangegelbes krystallinisches Pulver gefällt; wird die Lösung mit Silbernitrat gekocht, so wird Silberbromid gefällt, jedoch nicht vollständig. Durch

Behandlung des Monobromnitrats $\text{HO} \left\{ \text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2 \right. \text{Br}$ mit Ammoniumbromid entsteht Monobromplatindiamminbromid $\text{HO} \left\{ \text{Pt}(\text{NH}_3)_4 \text{Br}_2 \right. \text{Br}$.

Mehrere Carbonate sind von Cleve⁸⁾ dargestellt durch Doppelzersetzung des Nitrats mit Ammoniumsquecarbonat, sowie durch tropfenweisen Zusatz von Natriumcarbonat zur kochenden Lösung des Nitrats, bis der Niederschlag bleibend wird, Filtriren und Abdampfen der Lösungen. Die von Cleve für diese Verbindungen angegebene Zusammensetzung bedarf noch der Bestätigung.

Chloride. Lässt man Ammoniumchlorid auf das Dibromnitrat einwirken⁸⁾ oder bringt man tropfenweise Brom zu der warmen concentrirten Lösung von Platodiamminchlorid und erhitzt, bis sich das überschüssige Brom verflüchtigt hat²⁶⁾, so erhält man einen gelben krystallinischen Niederschlag, das Dibromchlorid $\text{Br}_2 \text{Pt}(\text{NH}_3)_4 \text{Cl}_2$ isomer mit dem Dichlorobromid $\text{Cl}_2 \text{Pt}(\text{NH}_3)_4 \text{Br}_2$. Durch Einwirkung von Salzsäure wird das Brom mehr oder weniger gegen Chlor ausgetauscht; durch Silbernitrat werden die beiden Chloratome und ein Bromatom ausgefällt und die Lösung enthält Monobromnitrat $\text{HO} \left\{ \text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2 \right. \text{Br}$; das letztere bildet mit Salzsäure ein gelbes, nicht krystallinisches Bromochlorochlorid $\text{Br, ClPt}(\text{NH}_3)_4 \text{Cl}_2$. Das Monobromochlorid $\text{HO} \left\{ \text{Pt}(\text{NH}_3)_4 \text{Cl}_2 \right. \text{Br}$ wird aus der Lösung des Monobromnitrats durch Ammoniumchlorid gefällt.

Das saure Dibromochromat wird durch Einwirkung des Kaliumdichromats auf das Dibromnitrat erhalten.

Nitrate. Das Dibromnitrat $\text{Br}_2 \text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$ entsteht durch Einwirkung von Brom auf Platodiamminnitrat und bildet flache, citronengelbe, in Wasser lösliche Prismen; wird die kochende Lösung mit der äquivalenten Menge von Silbernitrat versetzt, so wird die Hälfte des Broms gefällt und aus der erkaltenden Lösung krystallisirt das blasse gelbe, körnige, schwerlösliche Hydroxylobromnitrat $\text{HO} \left\{ \text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2 \right. \text{Br}$. — Die Oxalate (Bibromooxalat und Hydroxylobromooxalat) bilden sich durch Einwirkung von Ammoniumoxalat auf die entsprechenden Nitrate, die Phosphate durch Einwirkung von Brom auf Platodiamminphosphat.

Das Sulfat $\text{Br}_2 \text{Pt}(\text{NH}_3)_4 \text{SO}_4$ wird aus einer Lösung von Platodiamminsulfat durch tropfenweisen Zusatz von Brom als citronengelbes, krystallinisches, in Wasser sehr schwer lösliches Pulver gefällt.

b) *Chlorosalze*. Besonders wichtig und am genauesten untersucht sind diejenigen Verbindungen des Platindiammins, in denen die zwei freien Verwandtschaftseinheiten des Platins durch Chlor gesättigt sind (Salze von Gros, Raewsky, Ammoniumchlorplatindiamminverbindungen). Bei diesen tritt der Charakter der Gruppe am klarsten hervor, da die Anwesenheit der Chloratome durch Silbernitrat nicht angezeigt wird (nur nach längerem Kochen wird das Chlor als Silberchlorid theilweise oder gänzlich gefällt), und dieselben auch dem Austausch gegen andere Säureradicale hartnäckig Widerstand leisten. Die folgenden Verbindungen sind bekannt:

Bromide. Dichloroplatindiamminbromid $\text{Cl}_2 \text{Pt}(\text{NH}_3)_4 \text{Br}_2$ ist ein gelber, krystallinischer Niederschlag, der durch Einwirkung von Ammoniumbromid auf das Dichloronitrat erhalten wird. Gegen Salzsäure und Silbernitrat verhält es sich wie Dibromochlorid, mit dem es jedoch nicht identisch, sondern nur isomer zu sein scheint. Bromochlorochlorid $\text{Cl} \left\{ \text{Pt}(\text{NH}_3)_4 \text{Cl}_2 \right. \text{Br}$ wird aus der Lösung des Hydroxylobromnitrats durch Salzsäure als gelbes, nicht krystallinisches Pulver gefällt⁸⁾. Hydroxylochlorobromid $\text{HO} \left\{ \text{Pt}(\text{NH}_3)_4 \text{Br}_2 \right. \text{Cl}$ bildet sich als krystallinischer Niederschlag bei der Einwirkung von Ammoniumbromid auf Hydroxylochloronitrat.

Hydroxylochlorocarbonat $\left. \begin{smallmatrix} \text{Cl} \\ \text{HO} \end{smallmatrix} \right\} \text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ wird aus der Lösung des Bichloronitrats durch Natriumcarbonat gefällt und durch Kochen mit überschüssigem Natriumcarbonat dicht und krystallinisch.

Chloride. Das Chlorochlorid $\text{Cl}_2\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$ (salzsaures Salz der Basis von Gros) fällt nieder, wenn Chlor auf eine siedende, ziemlich concentrirte Lösung von Platodiamminchlorid einwirkt; das Zuleiten von Chlor muss unterbrochen werden, sobald die Lösung anfängt, sich zu röthen, da sonst Doppelsalze mit Platinchlorür und Platinchlorid entstehen ²⁰ 4). Leitet man trocknes Chlorgas in eine verdünnte und kalte Lösung des Platodiamminchlorids, so erhält man dasselbe Salz in Verbindung mit 1 Mol. Wasser ²⁶). Es bildet sich auch durch Lösen des Platinamminchlorids in Ammoniak ⁵), sowie durch Fällung der übrigen Chloridplatinamminverbindungen (Gros'sche Salze) mittelst Salzsäure. Nach dem Auswaschen und Trocknen bildet es ein schweres, blasscitronengelbes, in kaltem Wasser fast unlösliches, in siedendem Wasser schwer lösliches Pulver. Durch Silbernitrat wird die Hälfte des Chlors in der Kälte sofort ausgefällt, der Rest erst nach längerem Kochen ⁴); desgleichen entweichen beim Eindampfen mit Schwefelsäure nur zwei Atome Chlor in Form von Salzsäure. Ein rothes Doppelsalz dieses Chlorides mit Platinchlorür $\text{Cl}_2\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2 + \text{PtCl}_4$ (von Reiset irrthümlich als Doppelsalz des Platodiamminchlorids mit Platinchlorid $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2 + \text{PtCl}_4$ betrachtet) bildet sich, wenn die Lösungen des Platodiamminchlorids und Platinchlorids mit einander vermischt werden ¹⁰); ferner durch Einwirkung von Chlor auf in siedendem Wasser suspendirtes grünes Magnus'sches Salz, sowie endlich durch Einwirkung des Bichloronitrats auf Kaliumplatinchlorür ⁸). Dasselbe ist ein kupferrothes, krystallinisches, glänzendes, in Wasser nur wenig lösliches Pulver, welches unter dem Mikroskop in Form von verlängerten, sechseckigen, an den Ecken abgerundeten Tafeln erscheint ⁵); durch Silbernitrat wird es unter Bildung einer Verbindung von Chlorsilber und Platinchlorür zersetzt, während sich gleichzeitig ein schwerlösliches Salz (wahrscheinlich das Hydroxylochloronitrat des Platindiammins) bildet ⁸). — Durch fortgesetzte Einwirkung von Chlor auf das grüne Magnus'sche Salz, sowie auf die vorige Verbindung löst sich das rothe Salz zum größten Theile auf, während sich ein anderer Theil desselben in einen gelblich-weißen, krystallinischen Niederschlag von Platindiamminchlorid verwandelt. Unterbricht man das Einleiten des Chlors, sobald das rothe Salz eben vollständig verschwunden ist, so erhält man aus der röthlichgelben Lösung durch Eindampfen und Füllen mit Alkohol ein Doppelsalz des Chlorids mit Platinchlorid $\text{Cl}_2\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2 + \text{PtCl}_4$ ⁵). Dasselbe Salz wird aus der Lösung des Dichloronitrats durch Zusatz einer Lösung von Natriumplatinchlorid gefällt ⁵). Die Verbindung setzt sich in Form von gelben, glänzenden Krystallfittern (anscheinend quadratischen Tafeln und Octaedern) ab, ist leicht löslich in heissem Wasser und scheidet sich beim Erkalten der heissen Lösung wieder krystallinisch ab. Salzsäure fällt aus der Lösung das Chlorochlorid, Salpetersäure das Dichloronitrat; Ammoniumchlorid erzeugt einen Niederschlag von Ammoniumplatinchlorid. Durch Silbernitrat werden der Theorie entsprechend $\frac{2}{3}$ des Chlors sofort gefällt, der Rest erst nach längerem Kochen. Das Salz ist bemerkenswerth wegen seiner Isomerie mit Platinamminchlorid $\text{Cl}_2\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$ und Platinsemidiamminchlorid $\text{Cl}_2\text{Pt} \left\{ \begin{smallmatrix} \text{NH}_3 \\ \text{Cl} \end{smallmatrix} \right. \text{NH}_3\text{Cl}$, ebenso wie das grüne Magnus'sche Salz isomer mit dem entsprechenden Platosammin- resp. Platosemidiamminchlorid ist. — Ein Hydroxylochlorochlorid $\left. \begin{smallmatrix} \text{Cl} \\ \text{HO} \end{smallmatrix} \right\} \text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$ scheidet sich nach Cleve als weisser krystallinischer Niederschlag aus, wenn eine Lösung des Hydroxylochloronitrats (Raewsky's Salz) mit Ammoniumchlorid vermischt wird ⁸).

Chromate. Cleve ⁸) hat die folgenden dargestellt, sämmtlich gelb bis orange-roth und schwer löslich, aber krystallisirbar: 1) Dichlorochromat $\text{Cl}_2\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{CrO}_4$, 2) saures Dichlorochromat $\text{Cl}_2\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cr}_2\text{O}_7$, 3) Hydroxylochlorochromat $\left. \begin{smallmatrix} \text{Cl} \\ \text{HO} \end{smallmatrix} \right\} \text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{CrO}_4$ und 4) saures Hydroxylochlorochromat $\left. \begin{smallmatrix} \text{Cl} \\ \text{HO} \end{smallmatrix} \right\} \text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cr}_2\text{O}_7$.

Nitrate. Dichloronitrat $\text{Cl}_2\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$ (salpetersaures Salz der Base von Gros), isomer mit Nitratochlorid (s. d.) bildet sich, wenn das grüne Magnus'sche Salz (oder Platodiamminchlorid ¹³) mit möglichst wenig Salpetersäure erhitzt (über die Bildung vergl. Gros ¹²), Raewsky ²⁶), Peyrone ¹¹), Grimm ⁴) oder Chlor in die Lösung des Platodiamminnitrats geleitet wird; durch Verdampfen der Lösung erhält man die Verbindung in farblosen oder schwach gelblichen glänzenden Prismen. Silbernitrat giebt in der Kälte keinen Niederschlag; in der Hitze wird 1 At. Chlor gefällt ⁸). Ein Doppelsalz desselben mit Hydroxylocarbonat

wird durch Vermischen kochender Lösungen des Chloronitrats und Ammoniumcarbonats erhalten⁸⁾. — Hydroxylochloronitrat $\text{HO} \left\{ \begin{smallmatrix} \text{Cl} \\ \text{Pt}, (\text{NH}_3)_4 (\text{NO}_3)_2 \end{smallmatrix} \right.$ (salpetersaures Salz von Raewsky) entsteht durch Einwirkung von Silbernitrat auf die heisse Lösung des vorigen Salzes (auch auf die Lösung des Chlorochlorids⁹⁾ oder nach Raewsky²⁶⁾ durch Kochen des grünen Magnus'schen Salzes mit concentrirter überschüssiger Salpetersäure. Die von Raewsky für diese und die abgeleiteten Verbindungen angegebene Formel enthält $\frac{1}{2}$ At. Sauerstoff mehr und 1 At. Wasserstoff weniger. Kolbe betrachtete das Raewsky'sche Salz als ein Doppelsalz von salpetersaurem Ammoniumoxyplatammoniumoxyde mit salpetersaurem Ammoniumchlorplatammoniumoxyd. Weisses, aus mikroskopischen Nadeln bestehender Niederschlag, welcher in kaltem Wasser sehr schwer löslich ist. Die Lösung wird durch Silbernitrat erst nach mehrstündigem Kochen gefällt⁸⁾. Durch Fällung des Salzes mit Salzsäure entsteht Dichlorochlorid (salzsaures Salz von Gros' Basis). Verdünnte Platinchloridlösung erzeugt in der Lösung des Salzes einen prachtvoll kupferfarbigen moosartigen Niederschlag von schwankender Zusammensetzung¹³⁾. Ueber Chloronitratonitrat s. Nitratverbindungen.

Oxalate. Das Dichlorooxalat (oxalsaures Salz der Basis von Gros) und Hydroxylochlorooxalat (oxalsaures Salz von Raewsky) werden durch Fällung der Nitrate mit Ammoniumoxalat erhalten; gelbe oder weisse, krystallinische, in Wasser sehr schwer lösliche Niederschläge^{8) 5) 26)}.

Phosphate. Cleve⁸⁾ beschreibt ein Hydroxylochlorophosphat mit 2 Mol. Wasser als krystallinischen, schwer löslichen Niederschlag.

Sulfate. Dichlorosulfat $\text{Cl}_2\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{SO}_4$ (schwefelsaures Salz der Basis von Gros) wird durch Zusatz von Schwefelsäure zu der heissen Lösung des Dichloronitrats (salpetersaures Salz der Basis von Gros) als weisses, schweres krystallinisches Pulver wasserfrei abgeschieden; aus kalten⁸⁾ Lösungen erhält man es in Form von Nadeln mit Krystallwasser, welches jedoch schon durch Kochen der Flüssigkeit abgeschieden wird. Die Lösung wird durch Silbernitrat erst nach längerem Kochen getrübt. Erhitzt man das Salz in einer Porzellanschale mit Schwefelsäure, so nehmen die farblosen durchsichtigen Krystalle eine dunkelrothe Farbe an; auf Zusatz von Wasser oder durch allmähliche Wasseraufnahme beim Liegen an der Luft werden die Krystalle weiss und undurchsichtig, indem sie sich wahrscheinlich in saures Sulfat verwandeln. Cleve⁸⁾ erwähnt ferner ein Salz, welches durch Einwirkung verdünnter Schwefelsäure auf Hydroxylochlorocarbonat entsteht und wahrscheinlich als saures Hydroxylochlorosulfat aufzufassen ist.

Das Dichlorosulfocyanid $\text{Cl}_2\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{CyS})_2 + \text{H}_2\text{O}$ wird durch Ammoniumsulfocyanid aus der Lösung des Dichloronitrats als krystallinisches, orangefarbenes Pulver gefällt.

c) *Hydroxylosalze*. Das Dihydroxylonitrat $(\text{HO})_2\text{Pt}, (\text{NH}_3)_4 (\text{NO}_3)_2$ (von Gerhardt neutrales salpetersaures Diplatindiamin genannt) entsteht, wenn Hydroxylonitratonitrat mit Ammoniak gekocht wird. Amorphes weisses Pulver, welches in heissem Wasser leicht, in kaltem Wasser wenig löslich ist⁸⁾.

Das Sulfat $(\text{HO})_2\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{SO}_4$ wird erhalten, wenn die Lösung des isomeren Sulfatohydroxyds $\text{SO}_4, \text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{HO})_2$ in einer Retorte bei Siedehitze abgedampft wird. Schwer in Wasser löslich; die Schwefelsäure wird vollständig durch Bariumchlorid gefällt; Salzsäure giebt einen Niederschlag von Chlorochlorid⁸⁾.

d) *Jodverbindungen*. Es sind das Dijodojodid, das Dijodonitrat und das Dijodosulfat bekannt. Das erstere $\text{J}_2\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{J}_2$ wird aus der Lösung des Jodonitrats oder Chloronitrats durch überschüssiges Kaliumjodid, sowie aus der Lösung des Platodiamminchlorids durch Kaliumtrijodid²⁷⁾ als wasserfreies Pulver von der Farbe des Graphits abgeschieden. Durch Silbernitrat wird allmählig die ganze Menge des Jods als Silberjodid gefällt, unter Bildung eines farblosen, schwerlöslichen Salzes; überschüssiges Ammoniak verwandelt die Verbindung in einen gelben, krystallinischen Niederschlag von der empirischen Formel $\text{PtN}_4\text{H}_{12}\text{J}_2 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ ⁸⁾ (s. Diplatindiamminverbindungen). Wird die Lösung des Salzes einige Zeit mit Quecksilber gekocht, so scheidet sich Quecksilberjodür ab und aus dem Filtrat krystallisirt beim Erkalten ein Doppelsalz mit Quecksilberjodid $\text{J}_2\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{J}_2 + \text{HgJ}_2$ in citronengelben Nadeln²⁷⁾. Das Dijodonitrat $\text{J}_2\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$ wird durch directe Vereinigung von Jod mit Platodiamminnitrat erhalten; es bildet schwarzbraune Krystalle von der Form des Gros'schen Salzes und verwandelt sich durch Behandlung mit Silbernitrat in der Siedehitze in Hydroxylonitratonitrat; metallisches Silber entzieht der Verbindung Jod und es entsteht eine farblose Lösung, welche wahrscheinlich Platodiamminnitrat enthält. Ammoniak fällt aus der Lösung des Salzes ein schmutziggelbes, aus mikrosko-

pischen Octaëdern bestehendes Pulver von der empirischen Formel $\text{Pt}(\text{N}_4\text{H}_{12})\text{J} \cdot \text{NO}_3 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}^8)$ (s. Diplatindiamminverbindungen). Das Dijodosulfat $\text{J}_2\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{SO}_4$ wird durch tropfenweisen Zusatz von Jodtinctur zu Platodiamminulfat als dunkelbraunes, krystallinisches, sehr schwer lösliches Pulver erhalten⁸⁾.

e) *Nitratverbindungen.* Saures Hydroxylonitratocarbonat (?) entsteht durch Doppelzersetzung des Hydroxylonitratonitrats mit Ammoniumsescuicarbonat; krystallinisches weisses Pulver⁸⁾.

Nitratochlorid $(\text{NO}_3)_2\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ [isomer mit dem Chloronitrat $\text{Cl}_2\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$] entsteht bei der Einwirkung von concentrirter Salzsäure auf eine kochende Lösung des Hydroxylonitratonitrats und scheidet sich als weisses Pulver, aus kleinen Prismen bestehend, aus; die wässrige Lösung liefert beim Verdunsten voluminöse Krystalle, anscheinend spitze Rhomboëder mit 2 Mol. Wasser, welche bei 100° entweichen. Silbernitrat fällt den ganzen Chlorgehalt; Ammoniumchlorid giebt keinen Niederschlag. Ein Doppelsalz mit Platinchlorid krystallisirt in orangefarbigem mikroskopischen Nadeln⁸⁾.

Das Nitratochromat $(\text{NO}_3)_2\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{CrO}_4$ durch Fällung des Nitratochlorids mit normalem Kaliumchromat erhalten, ist ein hell citronengelber, glänzender Niederschlag, in Wasser fast unlöslich. Das saure Salz $(\text{NO}_3)_2\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cr}_2\text{O}_7$ krystallisirt aus dem heissen Gemische der concentrirten Lösung von Hydroxylonitratonitrat und Kaliumdichromat in orangerothen, zweiflächig zugespitzten Prismen. Beide Salze detoniren beim Erhitzen⁸⁾.

Hydroxylonitratonitrat $\text{HO} \begin{smallmatrix} \text{NO}_3 \end{smallmatrix} \text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$ (Gerhardt's sesquisalpetersaures Diplatamin) entsteht, wenn Platodiamminnitrat so lange mit concentrirter Salpetersäure erwärmt wird, bis sich keine rothen Dämpfe mehr entwickeln; man erhält ein himmelblaues Pulver, welches in kochendem Wasser gelöst wird und sich nach dem Erkalten desselben in farblosen Krystallen ausscheidet⁵⁾. Dieselbe Verbindung bildet sich bei der Einwirkung von Silbernitrat auf das Jodonitrat⁸⁾. Die Lösung desselben giebt mit Ammoniumoxalat einen in Wasser unlöslichen Niederschlag von Hydroxylonitratooxalat⁵⁾, mit Natriumphosphat und Natriumpyrophosphat die entsprechenden phosphorsauren Salze⁸⁾. — Bromnitratonitrat $\text{Br} \begin{smallmatrix} \text{NO}_3 \end{smallmatrix} \text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$ fällt als krystallinisches orangefarbiges, durch Wasser zersetzbares Pulver nieder, wenn die kochende Lösung des Hydroxylobromonitrates in concentrirte Salpetersäure gegossen wird; ihr entspricht in Bezug auf Eigenschaften und Darstellung das Chloronitratonitrat⁸⁾.

Löst man das Hydroxylochloronitrat oder Hydroxylobromonitrat in concentrirter Schwefelsäure und giesst diese Lösung in Wasser, so erhält man Chloro- resp. Bromnitratosulfat $\text{Cl}(\text{Br}) \begin{smallmatrix} \text{NO}_3 \end{smallmatrix} \text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}^8)$.

f) *Nitritverbindungen.* Das Nitritonitrat $(\text{NO}_3)_2\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_2)_2$ entsteht durch Einleiten von Untersalpetersäure in Platodiamminulfat; es krystallisirt in gut ausgebildeten indigoblaunen Octaëdern, die sich in Wasser unter Zersetzung und Entwicklung salpetrigsaurer Dämpfe lösen⁸⁾. Eine ähnliche Verbindung [Hadow giebt die unwahrscheinliche Formel $2\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2 + \text{N}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{HCl}$] wird durch Einleiten von salpetriger Säure in die stark mit Salpetersäure angesäuerte Lösung von Platodiamminnitrat erhalten¹³⁾. Ueber Jodonitritonitrat s. Diplatindiamminverbindungen.

g) *Sulfatverbindungen.* Das Sulfatosulfat $(\text{SO}_4)_2\text{Pt}(\text{NH}_3)_4 + \text{H}_2\text{O}$ wird aus der Lösung des Hydroxylonitratonitrats in concentrirter Schwefelsäure durch Wasser gefällt. Erhitzt man Bromosulfat mit Silbersulfat und Wasser, so scheidet sich nach längerer Zeit alles Bromsilber ab und aus der farblos gewordenen Lösung krystallisirt Hydroxylosulfatosulfat $\text{HO} \begin{smallmatrix} (\text{SO}_4)_2 \end{smallmatrix} \text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{SO}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$ als weisse Salzmasse, welche, aus heissem Wasser umkrystallisirt, rechtwinkelige, fast tafelförmige Prismen mit zweiflächiger Zuspitzung liefert. Die Verbindung ist schwer löslich in Wasser; aus der Lösung wird durch Bariumchlorid nur $\frac{1}{3}$ der Schwefelsäure gefällt⁸⁾. Kocht man gleiche Moleküle von diesem Salze und Bariumhydroxyd, so setzt sich Bariumsulfat ab und man erhält eine farblose oder schwach gelbliche Lösung, welche wahrscheinlich das Hydroxyd des Sulfatoplatindiammins ist $(\text{SO}_4)_2\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{HO})_2$ isomer mit dem Hydroxylosulfat $(\text{HO})_2\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{SO}_4$. Dieselbe reagirt schwach alkalisch, absorbirt Kohlensäure, löst den durch Kupfersalze erzeugten blauen Niederschlag, wenn auch in geringer Menge, wieder auf und fällt Quecksilberoxydulverbindungen schwarz; durch Eindampfen der Lösung verwandelt sie sich in die isomere Verbindung.

Zu den Platindiamminverbindungen sind auch einige noch nicht genauer untersuchte Verbindungen zu rechnen, welche durch Einwirkung von concentrirtem Ammoniak auf Platinsalmiak entstehen, deren Existenz von Gerhardt und Laurent²⁹⁾ angedeutet worden.

8) *Platinsemidiammine* $R_2 > Pt \begin{Bmatrix} (NH_3)_2 \cdot NH_3 \cdot R \\ R \end{Bmatrix}$ (Blomstrand, Cleve); syn. Platinoxidammoniakverbindungen (Cleve). Dieselben sind isomer mit den Platinamminen und verhalten sich zu diesen, wie die Platosemidiammine zu den Platosamminen. Die Basis ist nicht bekannt. Die Salze entstehen meist durch Oxydation der Platosemidiamminverbindungen.

Das Bromobromid $Br_2 Pt \begin{Bmatrix} (NH_3)_2 Br \\ Br \end{Bmatrix}$ wird durch Hinzufügung von Brom zu dem mit Wasser gemischten Platosemidiamminbromide als orangegelbes Pulver erhalten; aus heissem Wasser umkrystallisirt, bildet es dünne rhombische Tafeln, welche in kaltem Wasser mit tiefgelber Farbe schwer löslich sind⁸⁾.

Das Chlorochlorid $Cl_2 Pt \begin{Bmatrix} (NH_3)_2 Cl \\ Cl \end{Bmatrix}$ wurde in gleicher Weise von Cleve aus dem Platosemidiamminchloride durch Chlor erhalten⁸⁾. Nach Jörgensen²⁸⁾ entsteht dieselbe Verbindung durch Einwirkung einer concentrirten Salmiaklösung auf den Niederschlag, welchen Silbernitrat in der Hitze in einer Lösung von Platinchlorid erzeugt; unter Abscheidung von Silberchlorid erhält man eine intensiv rothgelb gefärbte Lösung, welche jedoch schon beim Stehen, schneller beim Verdunsten auf dem Wasserbade sich hellgelb färbt und gelbe sechsseitige, vielfach zusammengewachsene flache Prismen absetzt, welche sich bei 0° in 300 Thln., bei 100° in 65 Thln. Wasser lösen; in der Wärme färbt sich dieses Salz ohne Gewichtsverlust grün.

Das Jodojodid $J_2 Pt \begin{Bmatrix} (NH_3)_2 J \\ J \end{Bmatrix}$ wird aus den salmiakhaltigen Mutterlaugen des vorhergehenden Salzes durch Kaliumjodid erhalten; es bildet kleine glänzende Krystalle, welche unter dem Mikroskop als rectanguläre, durch ein Doma zugeschärfte Prismen erscheinen; in Wasser schwer löslich²⁸⁾.

Durch Vereinigung von Jod mit Platosemidiamminjodid erhält man ein Superjodid $J_2 Pt \begin{Bmatrix} (NH_3)_2 J \\ J \end{Bmatrix}$ (Unterschied von Platosamminjodid, welches mit Jod nur Platinamminjodid erzeugt) in braunschwarzen sechsseitigen Tafeln⁸⁾.

Hydroxylonitrat [wahrscheinlich $(HO)_2 Pt(NH_3)_2 NO_3$] bildet sich durch Zersetzung des Chlorochlorids mit Silbernitrat in bernsteingelben Klumpen; aus demselben kann durch Salpetersäure kein Nitratonitrat erhalten werden.

Aus dem Nitrit des Platosemidiammins bilden sich durch Chlor oder Brom die Additionsproducte $Br_2(NO_2)Pt(NH_3)_2 NO_2$ und $Cl_2(NO_2)Pt(NH_3)_2 NO_2$. Aus diesen Salzen wird durch Silbersulfat nur 1 At. Chlor resp. Brom abgeschieden; aus der Chlorverbindung entsteht hierdurch die Verbindung $HO \cdot Cl \cdot NO_2 \cdot Pt(NH_3)_2 \cdot NO_2$ ⁸⁾. Ein anderes wahrscheinlich hierher gehöriges Salz, dem Peyrone die Formel $PtN_3H_8Cl_2O_6$ (?) gab, hat derselbe durch Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf das grüne Magnus'sche Salz, Eindampfen zur Trockniss und Lösen des Rückstandes in heissem Wasser erhalten¹¹⁾.

Ein Hydroxylsulfat, wahrscheinlich $(HO)_2 Pt \begin{Bmatrix} (NH_3)_2 \\ \backslash \end{Bmatrix} SO_4$, entsteht durch Kochen des Chlorochlorids mit Silbersulfat und Wasser⁸⁾.

4) *Platinmonodiammine*. Formel nach Blomstrand und Cleve:
 $R_2 = Pt \begin{Bmatrix} (NH_3)_2 \cdot R \\ (NH_3) \end{Bmatrix}$. Dieselben bilden sich durch Oxydation der Platomonodiamminverbindungen. Cleve hat die folgenden dargestellt.

Das Chlorochlorid $Cl_2 Pt \begin{Bmatrix} (NH_3)_2 Cl \\ NH_3 \cdot Cl \end{Bmatrix}$ durch Oxydation des Platomonodiamminnitrats mit Königswasser erhalten; hellgelbe sechsseitige Tafeln.

Das Bromonitrat $Br_2 Pt \begin{Bmatrix} (NH_3)_2 NO_3 \\ (NH_3) NO_3 \end{Bmatrix}$ durch Addition von Brom zu Platomonodiamminnitrat dargestellt; leicht lösliche, goldgelbe Krystallkrusten.

Das Hydroxylobromonitrat $HO > Pt \begin{Bmatrix} (NH_3)_2 NO_3 \\ NH_3 \cdot NO_3 \end{Bmatrix}$ aus dem vorhergehenden Salze durch Hinzufügung der genügenden Menge Silbernitrat dargestellt; ziemlich löslich; wird diese Verbindung mit der Lösung von überschüssigem Silbernitrat längere Zeit gekocht, so scheidet sich sämmtliches Brom als Silberbromid ab und man erhält im Filtrat das Hydroxylonitrat $(HO)_2 Pt \begin{Bmatrix} (NH_3)_2 NO_3 \\ (NH_3) NO_3 \end{Bmatrix}$.

Das Bromosulfat $\text{Br}_2\text{Pt}\left\{\begin{smallmatrix} (\text{NH}_3)_2 \\ \text{NH}_3 \end{smallmatrix}\right\} \text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ bildet sich auf Zusatz von Brom zu Platomonodiamminsulfat; schön gelbe mikroskopische Nadeln, in Wasser löslich.

c) Verbindungen, welche mehrere Atome Platin enthalten.

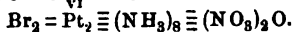
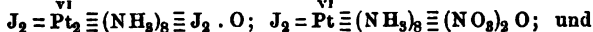
Die Kenntniss dieser Verbindungen verdanken wir ausschliesslich Cleve; die Bildungsweisen und Eigenschaften der wenigen, bisher bekannten, hierher gehörigen Verbindungen mögen in folgendem kurz nach einem Berichte von Blomstrand⁹⁾ erwähnt werden. Die ursprünglich von Cleve angegebenen Formeln hat Blomstrand durch Hinzufügung von 2 At. Wasserstoff abgeändert, so dass hierdurch auch bei diesen Verbindungen der allgemeine Charakter der ganzen Gruppe (Platin-salze mit eingeschobenen Ammoniakmolekülen) gewahrt bleibt.

1) *Diplatodiammine*: $\text{Pt}_2\left\{\begin{smallmatrix} (\text{NH}_3)_2 \cdot \text{R} \\ (\text{NH}_3)_2 \cdot \text{R} \end{smallmatrix}\right\}$ (Blomstrand), $\text{Pt}_2\left\{\begin{smallmatrix} \text{NH}_3 \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{R} \\ \text{NH}_3 \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{R} \end{smallmatrix}\right\}$ (Cleve).

Behandelt man das Platinsemidiamminchlorid mit Kali, so erhält man ein weisses Hydrat von der Formel: $\text{Pt}_2(\text{NH}_3)_4(\text{HO})_2 + \text{H}_2\text{O}$, welches sich an der Luft braun färbt und mit Salpetersäure und Schwefelsäure zu schwarzen, unlöslichen Salzen verbindet, wahrscheinlich von der Formel $\text{Pt}_2(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$ und $\text{Pt}_2(\text{NH}_3)_4\text{SO}_4$. Ebenso giebt das Hydrat mit Salzsäure behandelt (und nach Entfernung von beigemengtem Platinsemidiamminchlorid durch Auskochen mit Wasser) das Chlorid $\text{Pt}_2(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$; dasselbe verwandelt sich durch Behandlung mit überschüssiger Salzsäure in Platinsemidiamminchlorid. Das Nitrat ist explosiv. Ein Oxalat $(\text{NH}_3)_4\text{C}_4\text{O}_8\text{Pt}_2 + \text{H}_2\text{O}$, dem Anschein nach hierher gehörend, ist von Söderbaum beschrieben⁴⁶⁾.

2) *Diplatosindiammine* $\text{R}_2 = \text{Pt}_2 = (\text{NH}_3)_4 \cdot \text{R}_2$ (Blomstrand). Erwärmt man das Diplatodiamminchlorid mit Königswasser, so entsteht nach gehörigem Auswaschen mit Wasser ein gelbes Pulver von der Zusammensetzung $\text{Cl}_2 = \text{Pt}_2 = (\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$.

3) *Diplatindiammine* $\text{R}_2 = \text{Pt}_2 = \begin{smallmatrix} \text{VI} \\ (\text{NH}_3)_2 \cdot \text{R} \\ (\text{NH}_3)_2 \cdot \text{R} \\ (\text{NH}_3)_2 \cdot \text{R} \end{smallmatrix}$ (Blomstrand). Diese Verbindungen entstehen durch Behandlung des Jodids, des Jodonitrats oder Bromonitrats der Gros'schen Basis mit Ammoniak; man erhält hierdurch die Verbindungen:



Die erstere Verbindung giebt mit Salpetersäure behandelt, 2 Mol. Jodonitronitrat des Platindiammins $\text{N O}_2 > \text{Pt} = (\text{NH}_3)_4 = (\text{NO}_3)_2$; die beiden anderen Verbindungen nehmen, mit Salpetersäure behandelt, dieselbe auf und geben normales Jodonitrat, resp. Bromnitrat: $\text{J}_2 = \text{Pt}_2 \equiv (\text{NH}_3)_8 \equiv (\text{NO}_3)_4$ resp. $\text{Br}_2 = \text{Pt}_2 \equiv (\text{NH}_3)_8 \equiv (\text{NO}_3)_4 + 2 \text{H}_2\text{O}$.

Aus dem Jodonitrat erhält man durch Behandlung mit Kaliumjodid, Schwefelsäure, Natriumphosphat, Ammoniumoxalat die Verbindungen: Jodojodid $\text{J}_2 = \text{Pt}_2(\text{NH}_3)_8 \equiv \text{J}_4$; Jodosulfat $\text{J}_2 = \text{Pt}_2 \equiv (\text{NH}_3)_8 \equiv (\text{SO}_4)_2$; Hydroxylojodophosphat und Jodooxalat. Das Jodonitrat wird ferner durch Silbernitrat in Hydroxylonitrat $(\text{HO})_2\text{Pt}_2(\text{NH}_3)_8(\text{NO}_3)_4 + 2 \text{H}_2\text{O}$ und dieses wieder durch Salzsäure, Schwefelsäure oder Natriumphosphat in Hydroxylochlorid $(\text{HO})_2\text{Pt}_2(\text{NH}_3)_8\text{Cl}_4 + \text{H}_2\text{O}$, Hydroxylosulfat $(\text{HO})_2\text{Pt}_2(\text{NH}_3)_8(\text{SO}_4)_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$ und Hydroxylophosphat verwandelt. — Behandelt man das Jodonitrat mit Salzsäure, so erhält man Chlorojodoplatindiamminjodid. Aus dem Bromonitrat erhält man durch Behandlung mit Schwefelsäure das Bromosulfat $\text{Br}_2 = \text{Pt}_2 \equiv (\text{NH}_3)_8 \equiv (\text{SO}_4)_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$, mit Salzsäure das Bromochlorid $\text{Br}_2 = \text{Pt}_2 \equiv (\text{NH}_3)_8 \equiv \text{Cl}_4$ und mit concentrirter Salpetersäure das Nitratonitrat $(\text{NO}_3)_2 = \text{Pt}_2 \equiv (\text{NH}_3)_8 \equiv (\text{NO}_3)_4 + 4 \text{H}_2\text{O}$.

4) *Verbindungen mit mehr Platinatomen*. Behandelt man Jodoplatindiamminjodid mit Kali und den entstandenen gelben Körper mit Jodwasserstoffsäure, so erhält man ein amorphes schwarzes Jodid, welches die Zusammensetzung

$\text{Pt}_2(\text{NH}_3)_4\text{J}_6$ besitzt; dieses Jodid in derselben Weise behandelt, giebt das ebenfalls schwarze Jodid des Tetraplatinammins $\text{Pt}_4(\text{NH}_3)_8\text{J}_{10}$, aus welchem durch wiederholte gleiche Behandlung das Jodid des Octoplatinammins $\text{Pt}_6(\text{NH}_3)_{16}\text{J}_{18}$ entsteht. Diese Verbindungen lassen sich wiederum in zahlreiche und complicirt zusammengesetzte Derivate umwandeln, welche jedoch bisher noch wenig untersucht und bekannt sind.

d) Andere, hierher gehörige Verbindungen.

Wird eine Lösung von carbaminsaurem oder kohlensaurem Ammonium der Elektrolyse, unter häufigem, regelmässigem Wechsel des Stromlaufes unterworfen, so entstehen nach einer Beobachtung von Drechsel³⁰⁾ Platinbasen, welche von Gerdes³¹⁾ näher untersucht wurden. Der letztere hat zwei derselben isolirt. Wird die Flüssigkeit während der Elektrolyse mit Eis abgekühlt, so bildet sich neben anderen Producten, welche in Lösung bleiben, ein Niederschlag eines in Wasser unlöslichen Platinsalzes, dessen empirische Zusammensetzung $\text{Pt}(\text{NH}_3)_6\text{C}_2\text{O}_6$ ist und dem wahrscheinlich die Formel $\text{Pt}\left\{\begin{smallmatrix} \text{NH}_3 \cdot \text{NH}_3 \cdot \text{NH}_3 \\ \text{NH}_3 \cdot \text{NH}_3 \cdot \text{NH}_3 \end{smallmatrix}\right\}\text{C}_2\text{O}_6$, d. i. Platintriammincarbonat, zukommt. Dasselbe löst sich in Natronlauge und aus der Lösung wird durch Salzsäure das Chlorid $\text{Pt}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_4$ in Nadeln, welche allmählich sich in Rhomboëder verwandeln, gefällt. Das Chlorid lässt sich aus heissem Wasser leicht umkrystallisiren und bildet mit Platinchlorid ein schwerlösliches Doppelsalz $\text{Pt}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_4 \cdot \text{PtCl}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$. Das Carbonat bildet ferner mit Salpetersäure das Nitrat $\text{Pt}(\text{NH}_3)_6(\text{NO}_3)_4$, farblose, kleine, in Wasser leicht, in Salpetersäure schwerlösliche Nadeln; und mit Schwefelsäure das in Wasser fast unlösliche Sulfat $\text{Pt}(\text{NH}_3)_6(\text{SO}_4)_2 + \text{H}_2\text{O}$.

Lässt man jedoch die Temperatur der elektrolysirten Flüssigkeit auf 40° bis 50° steigen, so erhält man keinen Niederschlag; die Lösung setzt jedoch während des Erhaltens ein Salz ab von der Zusammensetzung $\text{Pt}_2\text{N}_7\text{C}_4\text{O}_{14}\text{H}_{27}$, während in Lösung das Nitrat des Platindiammins bleibt.

Eine andere Reihe hierher gehöriger Verbindungen (die sogenannten Knallplatine) ist von E. v. Meyer³²⁾ durch Einwirkung von Kali auf Platinsalmiak erhalten und näher untersucht worden. Dieselben enthalten sämmtlich Platin und Stickstoff im Verhältniss von 1 At. zu 1 At.; je nach der Menge des Kalis und der Art und Weise des Zusetzens desselben bilden sich verschiedenartige Producte, denen jedoch allen die Explosionsfähigkeit in höherer Temperatur gemein ist. Wird Platinsalmiak mit Wasser angerührt und in der Siedehitze mit einer ungenügenden Menge Kali versetzt, so bildet sich zunächst ein Körper von der empirischen Zusammensetzung $\text{PtO}_3\text{NH}_4\text{Cl}$, dessen Formel aber jedenfalls vervierfacht werden muss: $\text{Pt}_4\text{O}_{12}\text{N}_4\text{H}_{24}\text{Cl}_4$. Durch successive Einwirkung von Kali entstehen aus dieser Verbindung durch Entziehung von Chlor nach einander die Verbindungen: Trichlorknallplatin $\text{Pt}_4\text{O}_{12}(\text{OH})_3\text{N}_4\text{H}_{24}\text{Cl}_3$, Dichlorknallplatin $\text{Pt}_4\text{O}_{12}(\text{OH})_2\text{N}_4\text{H}_{24}\text{Cl}_2$ und Chlorknallplatin $\text{Pt}_4\text{O}_{12}(\text{OH})\text{N}_4\text{H}_{24}\text{Cl}$. Auch durch Ammoniak lassen sich die Chloratome hinwegnehmen und die hierdurch entstehenden Verbindungen explodiren noch heftiger. Das Tetrachlorknallplatin, bei Anwesenheit von verdünnter Schwefelsäure mit Oxalsäure gelinde erwärmt, oxydirt dieselbe zu Kohlensäure. Das Trichlorknallplatin scheint sich besonders leicht zu bilden, wenn Platinsalmiak mit 4,5 bis 5 Mol. Kali, welche ziemlich schnell zugefügt werden, zersetzt wird. Dasselbe verliert auf 150° erhitzt, 3 Mol. Wasser und zersetzt sich bei stärkerem Erhitzen vollständig unter Explosion. In Wasserstoff gelinde erwärmt, wird es unter lebhafter Reaction und Wasserbildung zersetzt; ein Theil des Stickstoffs entweicht als solcher, ein anderer in Form von Ammoniak oder Salmiak. Gegen Oxalsäure verhält es sich wie die vorige Verbindung. Dieser Verbindung sehr ähnlich, namentlich hinsichtlich des Verhaltens in der Wärme, zu Oxalsäure und im Wasserstoffstrome ist das Dichlorknallplatin, welches sich bildet, wenn Platinsalmiak mit Kalilauge in mässigen Portionen erhitzt wird. Dasselbe wird durch Zink und Salzsäure vollständig reducirt, durch schweflige Säure gelöst und aus der Lösung wird auf Zusatz von Natriumcarbonat das schwerlösliche Doppelsalz von Platin- und Natriumsulfat $\text{PtSO}_3 + 3\text{Na}_2\text{SO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ erhalten. Wird endlich Platinsalmiak mit 4,5 Mol. Kali, welche auf einmal zugesetzt werden, längere Zeit erhitzt, bis sich keine Spur von Ammoniak mehr entwickelt, so entsteht Chlorknallplatin, welches bei 152° 4 Mol. Wasser verliert von Oxalsäure fast gar nicht angegriffen wird, sich gegen Wasserstoff jedoch, wie die anderen Verbindungen verhält (2 At. Stickstoff werden hierbei in Form von Ammoniak entwickelt). Bei der Darstellung des Trichlorknallplatins wurde eine stark gelbe Lösung erhalten, welche nach Zusatz von wenig Kali längere Zeit zum Sieden

erhitzt, einen tief chocoladebraunen Niederschlag giebt, welcher mit verdünnter Salzsäure und Wasser ausgewaschen, die Zusammensetzung $\text{Pt}_3\text{O}_6\text{N}_3\text{H}_{14}\text{Cl}$ besitzt.

e) Organische Derivate der Platinbasen.

Methylaminverbindungen. Behandelt man mit Wasser angerührtes Platinchlorür mit einer concentrirten Lösung von Methylamin, so erhitzt sich das Gemenge und man erhält eine chromgrüne (deutlich dichroitische⁴⁴⁾, in Wasser unlösliche Verbindung von der Formel $\text{PtCl}_2 + 2\text{N}(\text{CH}_3)\text{H}_2$, welche dem grünen Magnus'schen Salze entspricht³³⁾. Aus dem alkalischen Filtrat wird durch Salzsäure in Folge des oxydirenden Einflusses der Luft eine dem Chloride von Gros entsprechende gelbe, krystallinische Verbindung: $\text{Cl}_2 < \text{Pt} \left\{ \begin{smallmatrix} \text{N}(\text{CH}_3)\text{H}_2 \\ \text{N}(\text{CH}_3)\text{H}_2 \end{smallmatrix} \right\}_2 \text{Cl}$ gefällt⁴⁴⁾.

Wird die grüne Verbindung in einer Glasröhre mit überschüssigem Methylamin im Wasserbade erwärmt, so löst sich dieselbe bis auf eine kleine Menge unlöslichen, schwarzen Pulvers auf, und aus der Flüssigkeit erhält man durch Verjagung des überschüssigen Methylamins und Eindampfen eine Krystallmasse, welche durch Auspressen zwischen Filtrirpapier von der anhaftenden Mutterlauge getrennt und durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Wasser und zuletzt aus Alkohol gereinigt wird. Die Krystalle lösen sich leichter in Alkohol als in Wasser, und haben die empirische Formel $\text{PtCl}_2 + 4[\text{N}(\text{CH}_3)\text{H}_2]$; sie entsprechen dem Chloride der ersten Reiset'schen Basis. Wird dieses Salz auf 160° erhitzt, so entwickelt sich daraus Methylamin; der Rückstand löst sich fast vollständig in heissem Wasser, und aus der wässrigen Lösung setzen sich während des Erkaltes kleine, glänzende Krystalle ab, welche vermuthlich dem Chloride der zweiten Base von Reiset entsprechen³³⁾. Die zugehörige Bromverbindung entsteht durch wiederholtes Eindampfen der Lösung des grünen Salzes in Methylamin mit concentrirter Bromwasserstoffsäure; sie bildet schwierig in siedendem Wasser lösliche, gelbe Rosetten von Prismen des zwei- und eingliedrigen (?) Systems⁴⁴⁾.

Wird die letztgenannte Verbindung in Ammoniak gelöst und die Lösung mit Silberchlorid behandelt, so erhält man Platomethylaminamminchlorid: $\text{Pt} \left\{ \begin{smallmatrix} \text{NCH}_2\text{H}_2 \cdot \text{NH}_3\text{Cl} \\ \text{NH}_3 \cdot \text{NCH}_2\text{H}_2\text{Cl} \end{smallmatrix} \right\}$ welches sich auch durch Auflösung von Platosamminchlorid in Methylamin bildet. Die Lösung dieser Verbindung giebt mit Kaliumplatinchlorür einen chamoisfarbigen Niederschlag. Eine hiermit isomere Verbindung $\text{Pt} \left\{ \begin{smallmatrix} \text{NH}_3 \cdot \text{NH}_3 \cdot \text{Cl} \\ \text{NCH}_2\text{H}_2 \cdot \text{NCH}_2\text{H}_2 \end{smallmatrix} \right\} \text{Cl}$ wird durch Auflösen von Platosamidiamminchlorid in erwärmtem wässrigen Methylamin erhalten. Das mit Salzsäure schwach sauer gemachte und erwärmte Filtrat giebt mit Kaliumplatinchlorür einen prachtvoll glänzenden chamoisrothen, krystallinischen, dichroitischen Niederschlag⁴⁴⁾.

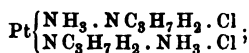
Aethylaminverbindungen. Wirkt Aethylamin auf Kaliumplatinchlorür, so bilden sich zwei Salze: Platosemiäthylaminchlorid und die dem Magnus'schen Salze entsprechende Verbindung. Erstere, $\text{Pt} \left\{ \begin{smallmatrix} \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{H}_2 \\ \text{Cl} \end{smallmatrix} \right\}_2 \text{Cl}$, ist ein blassgelbes Pulver, in kaltem Wasser und Alkohol fast unauflöslich, in heissem Wasser schwierig löslich; die letztere, $\text{Pt} \left\{ \begin{smallmatrix} (\text{N}\text{C}_2\text{H}_5\text{H}_2)_2 \\ (\text{N}\text{C}_2\text{H}_5\text{H}_2)_2 \end{smallmatrix} \right\} \text{Cl}$, PtCl_2 , welche sich auch durch Vereinigung der beiden Componenten in salzsaurer Lösung darstellen lässt, bildet feine rosenrothe, schwach dichroitische Nadeln, ist in kaltem Wasser und Weingeist unlöslich und lässt sich aus heisser, verdünnter Lösung umkrystallisiren⁴⁴⁾. Dieselbe Verbindung ist von Wurtz³³⁾ durch Einwirkung von Platinchlorür auf Aethylamin, nach Jörgensen jedoch nicht in reinem Zustande erhalten worden. Durch Auflösen dieser Verbindungen in wässrigem Aethylamin bildet sich Platin-diäthylaminchlorid $\text{Pt} \left\{ \begin{smallmatrix} (\text{N}\text{C}_2\text{H}_5\text{H}_2)_2 \\ (\text{N}\text{C}_2\text{H}_5\text{H}_2)_2 \end{smallmatrix} \right\} \text{Cl}$, schöne, farblose, prismatische Krystalle, welche ziemlich leicht löslich in Wasser, wenig löslich in Alkohol sind³³⁾⁴⁴⁾ und durch Zersetzung mit Silbersulfat das Sulfat³³⁾, mit Bromwasserstoffsäure das Bromid⁴⁴⁾ geben. Wird das Diäthylaminchlorid wiederholt mit Bromwasserstoffsäure im Wasserbade eingedampft, so entsteht Platosäthylaminbromid $\text{Pt} \left\{ \begin{smallmatrix} \text{N}\text{C}_2\text{H}_5\text{H}_2 \cdot \text{Br} \\ \text{N}\text{C}_2\text{H}_5\text{H}_2 \cdot \text{Br} \end{smallmatrix} \right\}$, ein citronengelbes Pulver, welches in kaltem Wasser fast unlöslich, in heissem Wasser und heissem Alkohol etwas löslich ist und sich leicht beim Erwärmen in wässrigem Aethylamin, Ammoniak, Methylamin und Propylamin löst. Es entsteht so eine Reihe intermediärer Diamminverbindungen, welche einerseits Aethylamin, andererseits Ammoniak, Methylamin oder Propylamin (s. Propylaminverbindungen S. 678) enthalten und für die Theorie der Platinbasen von Interesse sind.

Das Platosäthylamminchlorid $\text{Pt} \left\{ \begin{smallmatrix} (\text{NC}_2\text{H}_5\text{H}_2)_2 \cdot \text{Cl} \\ (\text{NH}_3)_2 \cdot \text{Cl} \end{smallmatrix} \right.$ wird sowohl durch Auflösen von Platosemidiamminchlorid ³⁴⁾ ⁴⁴⁾ in wässerigem Aethylamin, wie durch Auflösen von Platosemidiäthylamminchlorid in verdünntem Ammoniak ⁴⁴⁾ dargestellt; es hinterlässt, auf 100° erhitzt, $\text{Pt} \left\{ \begin{smallmatrix} \text{NC}_2\text{H}_5\text{H}_2 \cdot \text{Cl} \\ \text{NC}_2\text{H}_5\text{H}_2 \cdot \text{Cl} \end{smallmatrix} \right.$, giebt mit Kaliumjodid die Verbindung $\text{Pt} \left\{ \begin{smallmatrix} \text{NC}_2\text{H}_5\text{H}_2 \cdot \text{J} \\ \text{NC}_2\text{H}_5\text{H}_2 \cdot \text{J} \end{smallmatrix} \right.$, und mit Bromwasserstoffsäure erhitzt die Verbindung $\text{Pt} \left\{ \begin{smallmatrix} \text{NC}_2\text{H}_5\text{H}_2 \cdot \text{Br} \\ \text{NC}_2\text{H}_5\text{H}_2 \cdot \text{Br} \end{smallmatrix} \right.$. Durch Kaliumplatinchlorür wird ein Doppelsalz mit Platinchlorür gebildet ⁸⁾ ⁴⁴⁾. Dieselbe Doppelverbindung entsteht merkwürdigerweise auf Zusatz von Wasserstoffplatinchlorid, während ein Ueberschuss des letzteren eine Platinverbindung, wahrscheinlich $\text{Cl}_2 < \text{Pt} \left\{ \begin{smallmatrix} (\text{NC}_2\text{H}_5\text{H}_2)_2 \text{Cl} \\ (\text{NC}_2\text{H}_5\text{H}_2)_2 \text{Cl} \end{smallmatrix} \right.$ bildet. Wirkt Bromwasserstoffsäure auf Platosäthylamminchlorid bei reichlichem Luftzutritt ein, so bildet sich neben $\text{Pt} \left\{ \begin{smallmatrix} \text{NH}_3 \cdot \text{Br} \\ \text{NC}_2\text{H}_5\text{H}_2 \cdot \text{Br} \end{smallmatrix} \right.$ eine Verbindung $\text{Br}_2 \text{Pt}_2 (\text{NC}_2\text{H}_5\text{H}_2)_2 \cdot (\text{NH}_3)_2 \text{Br}_4$.

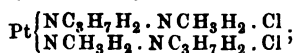
Eine mit Platosäthylamminchlorid isomere Verbindung $\text{Pt} \left\{ \begin{smallmatrix} \text{NC}_2\text{H}_5\text{H}_2 \cdot \text{NH}_3 \cdot \text{Cl} \\ \text{NH}_3 \cdot \text{NC}_2\text{H}_5\text{H}_2 \cdot \text{Cl} \end{smallmatrix} \right.$ wird erhalten durch Auflösen von Platosamminchlorid in Aethylamin ⁸⁾ oder durch Auflösen von Platosäthylamminbromid in heissem verdünnten Ammoniak und Zersetzung des gebildeten Bromids durch Silberchlorid, oder endlich durch Auflösen der dem Magnus'schen Salze entsprechenden Aethylaminverbindung in Ammoniak ³⁴⁾. Auch dieses Salz giebt sowohl mit Platinchlorür, wie mit Wasserstoffplatinchlorid eine Doppelverbindung mit Platinchlorür, während ein Ueberschuss des Wasserstoffplatinchlorids eine Platinverbindung erzeugt. Durch wiederholtes Eindampfen mit Bromwasserstoffsäure bildet sich ein Gemisch von $\text{Pt} \left\{ \begin{smallmatrix} \text{NC}_2\text{H}_5\text{H}_2 \cdot \text{Br} \\ \text{NC}_2\text{H}_5\text{H}_2 \cdot \text{Br} \end{smallmatrix} \right.$ und $\text{Pt} \left\{ \begin{smallmatrix} \text{NH}_3 \cdot \text{Br} \\ \text{NH}_3 \cdot \text{Br} \end{smallmatrix} \right.$ ⁴⁴⁾. Auch von den intermediären Methylaminverbindungen sind die beiden Isomeren $\text{Pt} \left\{ \begin{smallmatrix} \text{NC}_2\text{H}_5\text{H}_2 \cdot \text{NCH}_3\text{H}_2 \cdot \text{Cl} \\ \text{NCH}_3\text{H}_2 \cdot \text{NC}_2\text{H}_5\text{H}_2 \cdot \text{Cl} \end{smallmatrix} \right.$ und $\text{Pt} \left\{ \begin{smallmatrix} (\text{NC}_2\text{H}_5\text{H}_2)_2 \text{Cl} \\ (\text{NCH}_3\text{H}_2)_2 \text{Cl} \end{smallmatrix} \right.$, sowie deren Doppelsalze mit Platinchlorür dargestellt ⁴⁴⁾.

Propylaminverbindungen ⁴⁴⁾. Bei der Einwirkung von Propylamin auf Platinchlorür bildet sich neben kleinen Mengen der dem Magnus'schen Salze entsprechenden Verbindung als Hauptproduct Semidipropylamminchlorid $\text{Pt} \left\{ \begin{smallmatrix} (\text{NC}_3\text{H}_7\text{H}_2)_2 \text{Cl} \\ \text{Cl} \end{smallmatrix} \right.$, blassgelb, krystallinisch, in heissem Wasser und in kochender verdünnter Salzsäure schwierig löslich. Wird diese Verbindung in erhitztem wässerigen Propylamin aufgelöst, so scheidet sich aus der erkaltenden farblosen Lösung Platodipropylamminchlorid $\text{Pt} \left\{ \begin{smallmatrix} (\text{NC}_3\text{H}_7\text{H}_2)_2 \text{Cl} \\ (\text{NC}_3\text{H}_7\text{H}_2)_2 \text{Cl} \end{smallmatrix} \right.$ in schönen farblosen Prismen ab; die Lösung giebt mit Platinchlorür einen blassrothen krystallinischen Niederschlag, welcher aus heisser verdünnter Salzsäure umkrystallisirt werden kann. Das entsprechende Bromid lässt sich nicht darstellen; das Jodid fällt aus der warmen Lösung des Chlorids auf Zusatz von Kaliumjodid in Gestalt fast farbloser, diamantglänzender Nadeln nieder. Kocht man aber die verdünnte Lösung des Chlorids mit überschüssigem Kaliumjodid, so entwickelt sich Propylamin und es scheidet sich Platopropylaminjodid körnig krystallinisch aus, welches in siedendem Wasser ganz unlöslich, dagegen löslich in Weingeist ist. Wird das Chlorid auf 110° erhitzt, so verliert es langsam Propylamin und hinterlässt Platopropylamminchlorid; jedoch scheint die Reaction nicht glatt zu verlaufen. Ausserdem hat Jörgensen die folgenden intermediären Verbindungen beschrieben:

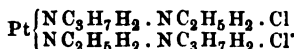
Platopropylaminamminchlorid $\text{Pt} \left\{ \begin{smallmatrix} (\text{NH}_3)_2 \text{Cl} \\ (\text{NC}_3\text{H}_7\text{H}_2)_2 \text{Cl} \end{smallmatrix} \right.$ und dessen Isomeres



Platopropylaminmethylamminchlorid $\text{Pt} \left\{ \begin{smallmatrix} (\text{NC}_3\text{H}_7\text{H}_2)_2 \cdot \text{Cl} \\ (\text{NCH}_3\text{H}_2)_2 \text{Cl} \end{smallmatrix} \right.$ und dessen Isomeres



Platopropylaminäthylamminchlorid $\text{Pt} \left\{ \begin{smallmatrix} (\text{NC}_3\text{H}_7\text{H}_2)_2 \text{Cl} \\ (\text{NC}_2\text{H}_5\text{H}_2)_2 \text{Cl} \end{smallmatrix} \right.$ und dessen Isomeres



Diese Verbindungen geben sämmtlich mit Platinchlorür charakteristische Doppelverbindungen.

Auch das Butylamin, sowie wahrscheinlich alle Amine der Fettreihe liefern Verbindungen, welche dem Magnus'schen und Reiset'schen Salze entsprechen.

Anilinverbindungen. Durch Einwirkung von Anilin auf Platinchlorür entsteht leicht das dem Magnus'schen Salze entsprechende phenylirte Salz von der Formel $\text{PtCl}_2 + 2\text{NC}_6\text{H}_5\text{H}_2$. Dieses löst sich zwar in der Siedehitze in überschüssigem Anilin, krystallisirt aber aus dieser Lösung wieder unverändert in gelben Nadeln aus. Wird dasselbe mit Ammoniak auf 100° erhitzt, so bildet sich neben etwas metallischem Platin salzsaures Anilin und Reiset'sches Chlorid⁸⁴. —

Durch Einwirkung von Anilin auf Platosamminchlorid $\text{Pt}\left\{\begin{smallmatrix} \text{NH}_3 \cdot \text{Cl} \\ \text{NH}_3 \cdot \text{Cl} \end{smallmatrix}\right.$ und Platosemidiamminchlorid $\text{Pt}\left\{\begin{smallmatrix} \text{N H}_3 \cdot \text{N H}_3 \cdot \text{Cl} \\ \text{Cl} \end{smallmatrix}\right.$ entstehen die isomeren Verbindungen

$\text{Pt}\left\{\begin{smallmatrix} \text{NH}_3 \cdot \text{N C}_6\text{H}_5\text{H}_2 \cdot \text{Cl} \\ \text{N C}_6\text{H}_5\text{H}_2 \cdot \text{N H}_3 \cdot \text{Cl} \end{smallmatrix}\right.$ und $\text{Pt}\left\{\begin{smallmatrix} (\text{N H}_3)_2 \cdot \text{Cl} \\ (\text{N C}_6\text{H}_5\text{H}_2)_2 \cdot \text{Cl} \end{smallmatrix}\right.$ ⁸⁵). Dem phenylirten Magnus'schen Chloride entsprechen vollkommen die Toluidin- und Xylidinverbindungen⁸⁴.

Von besonderem Interesse für die Theorie der Platinbasen (s. S. 660) sind die entsprechenden Pyridinverbindungen, welche zuerst von Anderson⁸⁶ dargestellt und von Jörgensen⁴⁴ in der Neuzeit näher untersucht worden sind.

Platosopyridinchlorid $\text{Pt}\left\{\begin{smallmatrix} \text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot \text{Cl} \\ \text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot \text{Cl} \end{smallmatrix}\right.$ wird aus dem Platodipyridinchlorid

$\text{Pt}\left\{\begin{smallmatrix} (\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2\text{Cl} \\ (\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2\text{Cl} \end{smallmatrix}\right.$ durch Eindampfen der wässrigen Lösung oder durch längeres Erhitzen mit überschüssiger concentrirter Salzsäure erhalten; es ist in kaltem Wasser schwierig löslich und krystallisirt aus der heiss gesättigten Lösung. Platosemidipyridinchlorid $\text{Pt}\left\{\begin{smallmatrix} (\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2\text{Cl} \\ \text{Cl} \end{smallmatrix}\right.$ entsteht durch Behandlung von reinem Kaliumplatin-

chlorür mit Pyridin als deutlich krystallinischer, schwefelgelber, in heissem Wasser etwas löslicher Niederschlag. Beide Verbindungen lösen sich in Pyridin, und durch Verdunsten dieser Lösung über Schwefelsäure wird Platodipyridinchlorid

$\text{Pt}\left\{\begin{smallmatrix} (\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2\text{Cl} \\ (\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2\text{Cl} \end{smallmatrix}\right.$ + $3\text{H}_2\text{O}$ in schönen, anscheinend rhomboëdrischen Krystallen erhalten. Das leicht lösliche Salz verliert über Schwefelsäure alles Wasser, desgl.

beim Erhitzen auf 100° , in letzterem Falle jedoch auch die Hälfte des Pyridins. Dargestellt sind ferner das Bromid, Jodid und Dithionat. Durch Vermischen mit Kaliumpermanganat und Kochen mit Salzsäure bildet sich ein gelber, deutlich krystallinischer Niederschlag: Chloroplatinpyridinchlorid $\text{Cl}_2\text{Pt}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2\text{Cl}_2$; dieselbe Verbindung bildet sich auch durch anhaltendes Erhitzen des Pyridinplatinchlorids $\text{NC}_5\text{H}_5 \cdot \text{HCl} + \text{PtCl}_4$ mit Wasser⁸⁵). Die dem Magnus'schen Salze entsprechende

Doppelverbindung $\text{Pt}\left\{\begin{smallmatrix} (\text{N C}_5\text{H}_5)_2 \cdot \text{Cl} \\ (\text{N C}_5\text{H}_5)_2 \cdot \text{Cl} \end{smallmatrix}\right.$, PtCl_2 ist ein in Wasser fast unlöslicher, aus mikroskopischen Krystallen bestehender, chamoisgefärbter Niederschlag.

Auch hier lassen sich zahlreiche intermediäre zum Theil isomere Verbindungen darstellen.

Platopyridinamminchlorid $\text{Pt}\left\{\begin{smallmatrix} (\text{N C}_5\text{H}_5)_2\text{Cl} \\ (\text{N C}_5\text{H}_5)_2\text{Cl} \end{smallmatrix}\right.$ lässt sich nicht in reinem Zustande darstellen, wird aber leicht in Lösung erhalten, sowohl wenn Platosemidipyridin-

chlorid in heissem verdünnten Ammoniak oder wenn Platosemidiamminchlorid in heissem Pyridin gelöst wird. Durch Erhitzen mit concentrirter wässriger Salzsäure bildet sich bei möglichstem Luftabschluss aus heissem Wasser umkrystallisir-

bares Platosopyridinamminchlorid $\text{Pt}\left\{\begin{smallmatrix} \text{N C}_5\text{H}_5 \cdot \text{Cl} \\ \text{N H}_3 \cdot \text{Cl} \end{smallmatrix}\right.$, bei reichlichem Luftzutritt

jedoch Diplatinpyridinamminchlorid $\text{Cl}_2 < \text{Pt}_2(\text{N C}_5\text{H}_5)_2(\text{N H}_3)_2\text{Cl}_4$, dunkelbraune, stark dichroitische Prismen, fast ganz unlöslich in Wasser und heisser verdünnter Salzsäure. Wird endlich die alkalische Lösung von Platindipyridindiamminchlorid

$\text{Pt}\left\{\begin{smallmatrix} (\text{N C}_5\text{H}_5)_2\text{Cl} \\ (\text{N H}_3)_2\text{Cl} \end{smallmatrix}\right.$ mit Salzsäure stark übersättigt und mit Kaliumpermanganat versetzt, längere Zeit im Wasserbade erwärmt, so scheidet sich Chloroplatinpyridin-

amminchlorid $\text{Cl}_2 < \text{Pt}\left\{\begin{smallmatrix} \text{N C}_5\text{H}_5 \cdot \text{Cl} \\ \text{N H}_3 \cdot \text{Cl} \end{smallmatrix}\right.$ in schönen citronengelben Nadeln aus. — Das

grüne, dem Magnus'schen Salze entsprechende Doppelsalz $\text{Pt}\left\{\begin{smallmatrix} (\text{N C}_5\text{H}_5)_2 \cdot \text{Cl} \\ (\text{N H}_3)_2 \cdot \text{Cl} \end{smallmatrix}\right.$, PtCl_2 bildet flache, centimeterlange, prächtig glänzende, carmoisinrothe Nadeln von schwachem, aber deutlichem Dichroismus, unlöslich in kaltem Wasser und Weingeist.

Der mit der Verbindung $\text{Pt} \begin{pmatrix} (\text{NC}_5\text{H}_5)_2\text{Cl} \\ (\text{NH}_3)_2\text{Cl} \end{pmatrix}$ isomere Körper $\text{Pt} \begin{pmatrix} (\text{NC}_5\text{H}_5 \cdot \text{NH}_3 \cdot \text{Cl}) \\ (\text{NH}_3 \cdot \text{NC}_5\text{H}_5 \cdot \text{Cl}) \end{pmatrix} + \text{H}_2\text{O}$ entsteht durch Auflösen von Platospyridinchlorid in verdünntem Ammoniak oder von Platosamminchlorid in verdünntem Pyridin, und wird aus der neutralen oder schwach sauren Auflösung durch absoluten Alkohol gefällt. Schneeweisses Krystallpulver, leicht löslich in kaltem Wasser, unlöslich in starkem Alkohol. Mit Platinchlorür und Platinchlorid bilden sich Doppelsalze, ferner sind dargestellt das Bromid und Jodid. Durch längeres Erhitzen mit überschüssiger Salzsäure bildet sich ein Gemenge von Platospyridinchlorid und Platosamminchlorid; ebenso entstehen durch Oxydation mit Salzsäure und Kaliumpermanganat die beiden Verbindungen $\text{Cl}_2\text{Pt}(\text{NC}_5\text{H}_5)_2\text{Cl}_2$ und $\text{Cl}_2\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$. Das Doppelsalz $\text{Pt} \begin{pmatrix} \text{NC}_5\text{H}_5 \cdot \text{NH}_3 \cdot \text{Cl} \\ \text{NH}_3 \cdot \text{NC}_5\text{H}_5 \cdot \text{Cl} \end{pmatrix}, \text{PtCl}_2$ bildet einen blass-chamoisfarbigen, aus voluminösen, dünnen, gefüllten Nadeln bestehenden oder aus heisser, stark saurer Lösung gefällt einen schön gelbrothen gross krystallinischen Niederschlag, und ist in kaltem Wasser und Weingeist unlöslich.

Auch vom Platospyridinäthylaminchlorid sind zwei isomere Verbindungen $\text{Pt} \begin{pmatrix} (\text{NC}_5\text{H}_5)_2\text{Cl} \\ (\text{NC}_2\text{H}_5\text{H}_2)_2\text{Cl} \end{pmatrix}$ und $\text{Pt} \begin{pmatrix} (\text{NC}_5\text{H}_5 \cdot \text{NC}_2\text{H}_5\text{H}_2 \cdot \text{Cl}) \\ (\text{NC}_2\text{H}_5\text{H}_2 \cdot \text{NC}_5\text{H}_5 \cdot \text{Cl}) \end{pmatrix}$, sowie deren Doppelverbindungen mit Platinchlorür darstellbar.

Auch das Aethylpyridin³⁵⁾, Picolin³⁵⁾, Chinolin³⁶⁾, Piperin³⁶⁾ und Cespitin³⁷⁾ geben Verbindungen, die denen der Platinbasen analog sind.

Phosphorhaltige Verbindungen.

Ueber einige andere Verbindungen, namentlich Doppelverbindungen mit Phosphortrichlorid und Phosphorsäureäthern vergl. die Arbeiten von Colchin³⁸⁾, Schützenberger³⁹⁾, Saillard⁴⁰⁾, Quesneville⁴¹⁾, sowie den Artikel: Platinchloride.

Ebenso wie Ammoniak wirken auch Trimethylphosphin, Triäthylphosphin und Triäthylarsin auf Platinchlorür ein und geben Verbindungen, welche dem Magnus'schen und Reiset'schen Salze entsprechen^{42) 43)}. Durch Einwirkung von Triäthylphosphin auf die wässrige Lösung von Platinchlorid (auch Platinchlorür), in der Siedehitze entsteht zunächst nach der Gleichung $3\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 + \text{PtCl}_4 = \text{PtCl}_2 \cdot 2\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 + \text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Cl}_2$ ein gelber Körper, welcher dem grünen Magnus'schen Salze entspricht, ausserdem eine hiermit isomere Verbindung, welche dem Platosamminchlorid analog ist. Die erstere Verbindung bildet hellgelbe Krystalle, in siedendem Alkohol, sowie in Aether leicht, in kaltem Alkohol und in Wasser kaum löslich. Aus der Lösung in Aether scheiden sich grosse harte, bernsteingelbe, durchsichtige, schiefe rhombische Prismen aus von $92^\circ 40'$, deren Endflächen zu den Seitenflächen unter einem Winkel von $112^\circ 31'$ geneigt sind. Die Verbindung schmilzt bei 150° und hat bei 10° ein spec. Gew. von 1,5. Durch doppelte Zersetzung in alkoholischer Lösung mit Kaliumbromid-, -jodid-, -hydrosulfid-, -acetat bilden sich neben Kaliumchlorid, welches sich ausscheidet, das Jodid, Bromid, Sulfhydrat, Sulfid oder Acetat. Die weisse isomere Verbindung bildet sich auch, wenn die Lösung der vorigen in Wasser, dem etwas Triäthylphosphin zugesetzt wird, schnell verdampft wird und die sich absetzenden nadelförmigen Krystalle mit Wasser in der Siedehitze behandelt werden, ferner, wenn die gelbe Verbindung in Aether gelöst und tropfenweise Triäthylphosphin zugesetzt oder eine alkalische Lösung derselben mehrere Stunden auf 100° erhitzt wird. Diese Verbindung ist in Wasser und Aether unlöslich, löslich in Alkohol und kann aus der alkoholischen Lösung krystallisiert erhalten werden. Beide Körper nehmen mit Brom oder Jod behandelt, ein Molekül desselben auf.

Völlig analog verhält sich Trimethylphosphin gegen Platinchlorid; auch hier entstehen eine gelbe und weisse isomere Verbindung, von denen die gelbe Verbindung sich unter denselben Umständen, wie die Aethylverbindung in die weisse verwandelt.

Die dem Reiset'schen Salze entsprechende Verbindung $4\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 + \text{PtCl}_4$ bildet sich, wenn die Lösung der gelben Verbindung in Wasser, dem etwas Triäthylphosphin zugesetzt ist, schnell verdampft wird. Sie verliert schon durch blosses Liegen an der Luft, schneller bei 100° Triäthylphosphin unter Zurücklassung der weissen Verbindung. Die Lösung giebt mit Silbersalzen einen Niederschlag von Silberchlorid unter Bildung der entsprechenden Salze, mit feuchtem Silberoxyd die freie Basis, eine stark alkalische Flüssigkeit, welche mit Salzsäure wieder das Chlorid bildet. Mit Platinchlorid und mit Goldchlorid giebt das Chlorid Doppelverbindungen; erstere ist ein kastanienbrauner, in kochendem Alkohol wenig löslicher Niederschlag, die letztere ein schön gelber Niederschlag, welcher aus Alkohol krystallisiert erhalten werden kann. — Auch die gelbe, dem Magnus'schen Salze

entsprechende Trimethylphosphinverbindung ist in Wasser, dem etwas Trimethylphosphin beigemischt ist, löslich und liefert ein Salz, welches wahrscheinlich dem Reiset'schen Chloride entspricht.

Durch Einwirkung von Triäthylarsin auf Platinchlorid entstehen gleichfalls zwei isomere Verbindungen, von denen die eine, bernsteingelbe Krystalle bildend, in Aether löslich, vollkommen der gelben Triäthylphosphinverbindung, mit der sie überdies isomorph ist, entspricht; während die andere, in Aether unlöslich, aus siedendem Alkohol in blassgelben Prismen krystallisirt, jedoch nicht unter den Umständen, welche in der Phosphorreihe die Verwandlung bewirken, aus der ersten Verbindung erhalten werden kann. Durch Einwirkung von Kaliumbromid, Kaliumjodid und Kaliumacetat in alkoholischer Lösung entstehen das Bromid, Jodid und Acetat der Base. Mit Triäthylarsin behandelt geben beide Verbindungen die dem Reiset'schen Chloride entsprechende Verbindung $\text{PtCl}_2 + 4\text{As}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$. Ph.

Platinblausäure syn. Platincyanwasserstoffsäure s. S. 697.

Platinblei s. Platinlegirungen.

Platinbor. Schmilzt man Platinschwamm und amorphes Bor unter einer Decke von Borax zusammen, so erhält man kleine Kugeln einer Verbindung von Bor und Platin^{1) 2)}, welche sich bei nochmaligem Zusatz von Bor und Borax in einem Kohlentiegel in starkem Coaksfeuer zu einer einzigen wohl geflossenen, sehr spröden Masse zusammenschmelzen lassen, welche die Farbe des Platins, ein Volumgewicht = 17,32 und blätterig krystallinischen Bruch (in einer Vertiefung waren deutlich treppenförmig angeordnete Würfel erkennbar) besitzt³⁾. Die Zusammensetzung derselben entspricht der Formel Pt_4B_3 . Ph.

Platinbromide. Man kennt ein Platinbromür PtBr_2 und ein Platinbromid PtBr_4 .

Platinbromür PtBr_2 bildet sich nach Topsoë¹⁾, wenn Platinbromidbromwasserstoff auf 200° erhitzt und alsdann mit kochendem Wasser ausgelaugt wird. Das zurückbleibende Platinbromür ist ein grünbraunes, in Wasser unlösliches, in Bromwasserstoffsäure, sowie in Kaliumbromid ziemlich leicht lösliches Pulver; es widersteht kurze Zeit einer Temperatur von 240° , zersetzt sich aber theilweise bei längerem Erhitzen auf 200° . — Ein Doppelsalz mit Kaliumbromid von der Zusammensetzung K_2PtBr_4 bildet sich²⁾, wenn 1 Mol. Kaliumplatinchlorür und 4 Mol. Natriumbromid durch eine sehr geringe Menge Wasser kochend zersetzt werden, so dass der grösste Theil des Chlornatriums sich abscheidet; aus der erhaltenden abgeseugten Lösung krystallisirt das Doppelsalz wasserfrei in grossen, fast schwarzen, rhombischen Octaëdern oder braunrothen, sehr leicht löslichen Nadeln. Die Bildungswärme beträgt nach Thomsen³⁾ für $\text{Pt}, \text{Br}_2, 2\text{KBr} = 32310 \text{ Cal.}$, die Lösungswärme = -10630 Cal.

Platinbromid PtBr_4 . Wird Wasserstoffplatinbromid auf 180° bis 200° so lange erhitzt, bis keine Dämpfe von Bromwasserstoff mehr bemerkbar sind, so löst kochendes Wasser aus dem Rückstande, mit Hinterlassung von etwas Platinbromür, das Bromid mit gelbrother Farbe auf. Behufs Reindarstellung desselben wird die Lösung zur Trockniss verdampft, der Rückstand wiederum auf 180° erhitzt und diese Operation nach der Auflösung in Wasser mehrmals wiederholt⁴⁾. Das Platinbromid ist ein dunkelbraunes, nicht hygroskopisches Pulver, in Wasser schwer löslich (100g der bei 20° gesättigten Lösung enthalten 0,41g PtBr_4), leichter in wässerigem Alkohol und sehr leicht löslich in absolutem Alkohol und Aether; in Bromwasserstoffsäure löst es sich reichlich mit schön rother Farbe. Die alkoholische und ätherische Lösung scheiden in der Wärme Platinmohr aus. Die wässrige Lösung giebt mit vielen in Wasser löslichen Metallbromiden Doppelsalze, welche aus concentrirten Lösungen meist feinpulverig, aus verdünnten in deutlich krystallinischem Zustande sich abscheiden. Silbernitrat giebt einen braunrothen Niederschlag.

Wasserstoffplatinbromid H_2PtBr_6 wird in schönen grossen, zwei- und eingliedrigen Krystallen erhalten, wenn Platinschwamm mit etwas Brom und Bromwasserstoffsäure (Siedepunkt 128°) eingeschmolzen und auf 180° erhitzt wird⁵⁾. Dieselbe Verbindung bildet sich, wenn fein zertheiltes Platin in einem Gemische

Platinbor: ¹⁾ Descotils, Ann. chim. 67, p. 88. — ²⁾ Deville u. Wöhler, JB. 1856, S. 279. — ³⁾ Martius, Ann. Chem. 109, S. 79.

Platinbromide: ¹⁾ Topsoë, N. Arch. ph. nat. 35, S. 58; 45, S. 223; JB. 1868, S. 273; Chem. Centr. [3] 4, S. 76. — ²⁾ Thomsen, J. pr. Chem. [2] 15, S. 295. — ³⁾ Halberstadt, Ber. 1884, S. 2962. — ⁴⁾ V. Meyer u. H. Zublin, Ebend. 1880, S. 404. — ⁵⁾ Gmel-Kraut 3, S. 1081. — ⁶⁾ Gmel-Kraut 3, S. 1163. — ⁷⁾ Pitkin, Chem. News 41, p. 118; JB. 1880, S. 362. — ⁸⁾ Thomsen, J. pr. Chem. [2] 15, S. 436.

von Salpetersäure und überschüssiger Bromwasserstoffsäure gelöst und die Lösung über Aetzkalk verdunstet wird^{6) 1)}. Die Krystalle sind in Wasser, Alkohol, Aether, Chloroform und Essigsäure leicht löslich und werden daher am besten mit Schwefelkohlenstoff auf einem Asbestfiltrum ausgewaschen⁵⁾. Carmoisinrothe, durchsichtige, etwas zerfliessliche Prismen mit $9\text{H}_2\text{O}$, welche bei 100° unter theilweiser Zersetzung schmelzen¹⁾.

Erhitzt man Platinschwamm mit Bromwasserstoffsäure und überschüssiger Salpetersäure, so erhält man eine Verbindung von Platinbromid mit Nitrosobromid $\text{PtBr}_4 + 2\text{NOBr}$ als dunkelbraunes, aus mikroskopischen Würfeln bestehendes Pulver, welches an der Luft zerfliesst und durch Wasser unter Entwicklung rother Dämpfe zersetzt wird¹⁾.

Die Doppelsalze des Platinbromids mit anderen Brommetallen sind nach den Untersuchungen von Topsoë¹⁾ sämmtlich isomorph mit den entsprechenden Doppelsalzen des Platinchlorids und des Zinnchlorids, sowie mit den Doppelbromiden des Zinns, Titans, Zircons und Siliciums.

Ammoniumdoppelsalz $\text{PtBr}_4 + 2\text{NH}_4\text{Br}$, durch Fällung der Lösung des Wasserstoffplatinbromids mit Ammoniumbromid erhalten; aus der wässrigen, allmählig verdunstenden Lösung scheidet es sich in glänzenden Octaedern aus¹⁾, Vol.-Gew. = $4,2^1$). 100 Thle. der bei 20° gesättigten Lösung enthalten 0,59 Gewthle. des Salzes³⁾. — Das Bariumsalz $\text{PtBr}_4 + \text{BaBr}_2 + 10\text{H}_2\text{O}$, durch Sättigung des Wasserstoffplatinbromids mit Bariumcarbonat erhalten, bildet carmoisinrothe, blätterige, etwas zerfliessliche Krystalle vom Vol.-Gew. 3,713¹⁾. — Das Bleisalz, ebenso erhalten, bildet glänzende rothbraune Körner vom Vol.-Gew. = 6,025, in Wasser leicht löslich und durch grössere Mengen von Wasser unter Abscheidung von Bleibromid zersetzbar¹⁾. — Das Calciumsalz krystallisirt mit 12 Mol. Wasser. — Das Kalium-Doppelsalz $\text{PtBr}_4 + 2\text{KBr}$ wird durch Fällung des Wasserstoffplatinbromids mit Kaliumbromid, auch durch Abdampfen von Platinchlorid mit überschüssigem Kaliumbromid⁷⁾ erhalten, krystallisirt aus der heissen, wässrigen Lösung in schön rothen Octaedern⁶⁾ vom Vol.-Gew. 4,541¹⁾. 1 Thl. löst sich bei 20° in 48,5 Thln.³⁾, bei 100° in 10 Thln. siedendem Wasser⁷⁾. Die Lösungswärme des Salzes bestimmte Thomsen zu — 12 260 Cal., die Bildungswärme für $\text{PtBr}_4, 2\text{KBr}$ = 59 260 Cal.⁸⁾. Doppelverbindungen des Kaliumplatinchlorids mit Kaliumplatinbromid sind von Piktin⁷⁾ beschrieben. — Das Kupfersalz $\text{PtBr}_4 + \text{CuBr}_2 + 8\text{H}_2\text{O}$ bildet grosse, tafelförmige, scheinbar zweigliedrige, zerfliessliche Krystalle¹⁾. — Das Natrium-Doppelsalz $\text{PtBr}_4 + 2\text{NaBr} + 6\text{H}_2\text{O}$ wird erhalten, wenn eine concentrirte Lösung von Wasserstoffplatinchlorid mit wässriger Bromwasserstoffsäure bis zur Verflüchtigung der Salzsäure erhitzt und alsdann mit 2 Mol. Natriumbromid versetzt wird. Aus der Lösung der zur Trockniss eingedampften Masse in Wasser krystallisirt das Salz in unregelmässig ausgebildeten, meist tafelförmig entwickelten Prismen²⁾ vom Vol.-Gew. 3,323¹⁾. Die Lösungswärme des wasserfreien Doppelsalzes Na_2PtBr_6 beträgt nach Thomsen⁸⁾ 9990 Cal., die des wasserhaltigen Salzes — 8550 Cal.; die Bildungswärme von $\text{PtBr}_4, 2\text{NaBr}$ fand derselbe gleich 46 790 Cal. — Das Nickelsalz $\text{NiPtBr}_6 + 6\text{H}_2\text{O}$ bildet bräunlichgelbe Combinationen eines Rhomboëders mit einem Prisma zweiter Ordnung. Vol.-Gew. = 3,715¹⁾. — Das Strontiumsalz $\text{SrPtBr}_6 + 10\text{H}_2\text{O}$ ist dem Calciumsalze ähnlich. Vol.-Gew. = 2,923. — Die Doppelsalze des Magnesiums (Vol.-Gew. = 2,802), Mangans (Vol.-Gew. = 2,759), Zinks (Vol.-Gew. = 2,877) und Kobalts (Vol.-Gew. = 2,762) enthalten 12 Mol. Wasser, sind zerfliesslich, sehr leicht löslich und krystallisiren leicht in unregelmässig ausgebildeten rhomboëdrischen Combinationen, isomorph den entsprechend zusammengesetzten¹⁾ Chloriden.

Ph.

Platincarbonylverbindungen s. Platinchloride.

Platincarburete, Platinkohlenstoff. In Berührung mit Kohle wird Platin in der Glühhitze brüchig und leichter schmelzbar (s. d. Art. Platin). Eine Verbindung von Platin mit Kohlenstoff PtC_2 ist von Zeise durch Glühen von Aechlorplatin bei Abschluss der Luft erhalten worden (Gmel-Kraut III, 1073). Ph.

Platinchloride. Es sind deren zwei bekannt, das Platinchlorür PtCl_2 und das Platinchlorid PtCl_4 . Beide vereinigen sich sowohl mit Salzsäure, wie mit Chlormetallen zu Doppelverbindungen. Das Platinchlorür ist dadurch ausgezeichnet, dass es sich leicht mit anderen ungesättigten Körpern wie Kohlenoxyd, Phosphortrioxyd u. a. (über die Verbindungen mit Ammoniak s. Platinbasen) vereinigt und so den Ausgangspunkt bildet für eine zahlreiche Klasse von Verbindungen, welche in Folge ihrer Umwandlungsfähigkeit das Interesse der Chemiker in der Neuzeit vielfach erregt haben, zum Theil jedoch noch genaueren Studiums bedürfen.

Platinchlorür. Erhitzt man getrocknetes und gepulvertes Wasserstoffplatinchlorid in einer Porzellanschale unter öfterem Umrühren bis zum Schmelzpunkt des Zinns, so entweichen Salzsäure und ein Theil des Chlors und es bleibt Platinchlorür als graugrünes Pulver zurück¹⁾. Erhitzt man so gelinde, dass ein ziemlich grosser Theil des Wasserstoffplatinchlorids unzersetzt bleibt, so löst sich der Rückstand völlig in Wasser zu einer dunkelbraunen, fast undurchsichtigen Flüssigkeit, aus der sich während des Abdampfens das Platinchlorür allmählig als Pulver von brauner Farbe ausscheidet (Magnus). Mit Natriumchlorid gemengt, erhält man nach Liebig Platinchlorür, wenn man in eine Lösung von Wasserstoffplatinchlorid so lange schweflige Säure leitet, bis dieselbe farblos geworden ist, alsdann durch Neutralisation mit Natriumcarbonat das von Litton und Schnedermann zuerst beschriebene Doppelsalz von schwefligsaurem Platinoxydul und schwefligsaurem Natron darstellt und dieses mit Salzsäure zersetzt. Dieselbe Verbindung bildet sich nach Schützenberger²⁾, wenn man über Platinschwamm, der in einer Glasröhre auf 240° bis 250° erhitzt wird, so lange trocknes Chlor leitet, bis nichts mehr aufgenommen wird. Das Platinchlorür ist je nach der Darstellung ein braunes oder blaugrünes Pulver vom spec. Gew. 5,87, ist unlöslich in Wasser, dagegen löslich in Salzsäure (bei Luftabschluss); in der Hitze zersetzt es sich in metallisches Platin und Chlor. Die Bildungswärme des Platinchlorürs beträgt nach Berthelot¹⁵⁾ 22600 Cal. Durch wässriges Kali wird schwarzes Platinhydroxydul abgeschieden. Ein basisches Platinchlorür von der Zusammensetzung $\text{PtCl}_2 + 3\text{PtO}$ soll man nach Kane als schwarzes Pulver erhalten, wenn man eine Lösung von Wasserstoffplatinchlorid mit concentrirter Schwefelsäure eindampft und die rückständige Masse mit Wasser auswäscht (?).

Wasserstoffplatinchlorür. Dasselbe ist nur in wässriger Lösung bekannt und wird erhalten, wenn Bariumplatinchlorür mit der erforderlichen Menge Schwefelsäure zersetzt³⁾ oder eine heiss gesättigte Lösung von Kaliumplatinchlorür mit einer concentrirten Lösung von Wasserstoffplatinchlorid vermischt wird⁴⁾. Die Lösung ($\text{PtCl}_2 + 2\text{HCl}$) lässt sich nicht über eine gewisse Grenze hinaus concentriren, ohne zu zerfallen; im Vacuum abgedampft, hinterlässt sie einen Rückstand von der Zusammensetzung $\text{HCl} \cdot \text{PtCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$, welcher bei 100° unter Verlust des Wassers und der Salzsäure sich in reines Platinchlorür verwandelt⁵⁾. Die Doppelverbindungen des Platinchlorürs mit anderen Chloriden, deren genauere Kenntniss wir zum grossen Theile Nilson⁶⁾ verdanken, sind meist leicht löslich in Wasser, oft zerfliesslich, krystallisiren jedoch bei grosser Concentration der Lösung in schön dunkelrothen, wohl ausgebildeten, oft grossen, messbaren Krystallen.

Aluminiumplatinchlorür $2\text{PtCl}_2 + \text{Al}_2\text{Cl}_6 + 21\text{H}_2\text{O}$. Bildet grosse, glänzende, vierseitige Prismen, ist sehr zerfliesslich, schmilzt bei 100° unter Verlust von 19 Mol. Wasser⁷⁾. — Das Ammoniumdoppelsalz, durch Eindampfen der salzsauren Lösung der Componenten erhalten, krystallisirt in vierseitigen Prismen oder Tafeln, welche nach dem Trocknen etwa 2 Proc. Wasser enthalten⁴⁾³⁾ (vergl. auch⁵⁾). Ueber andere Darstellungsweisen (Reduction von Platinsalmiak) siehe²⁾. Bildungswärme des Salzes $\text{Pt} \cdot \text{Cl}_2$, $2\text{NH}_4\text{Cl} = 42550 \text{ Cal.}$, Lösungswärme = -8480 Cal. ¹⁷⁾. — Das Bariumsalz $\text{BaCl}_2 + \text{PtCl}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ bildet dunkelrothe vierseitige Prismen, welche leicht in Wasser, nur sehr wenig in 93 proc. Weingeist löslich sind und bei 100° 2 Mol. Wasser verlieren⁷⁾⁸⁾. — Das Berylliumsalz $\text{PtCl}_2 + \text{BeCl}_2 + 5\text{H}_2\text{O}$, in schön rubinrothen, rhomboëderähnlichen Formen krystallisirend, zerfliesst an feuchter Luft, ist unveränderlich an trockner. Bei 100° entweicht mit dem Wasser auch reichlich Salzsäure⁹⁾. — Das Bleidoppelsalz $\text{PtCl}_2 + \text{PbCl}_2$ ist ein amorpher, hellrother Niederschlag³⁾, der sich bildet, wenn die Lösung des Kaliumdoppelsalzes mit der Lösung eines Bleisalzes vermischt wird. — Das Cadmiumdoppelsalz konnte Nilson nicht in fester Form erhalten³⁾; durch Vermischen der Lösung von Ammoniumplatinchlorür mit der ammoniakalischen Lösung von Cadmiumchlorid entsteht ein orange-gelb ge-

Platinchloride: 1) Gmelin-Kraut, 3, S. 1081. — 2) Schützenberger, Compt. rend. 70, p. 1134, 1287; Ann. Chem. Suppl. 8, S. 242. — 3) Nilson, J. pr. Chem. [2] 15, S. 260; Ber. 1876, S. 1143. — 4) Thomsen, J. pr. Chem. [2] 15, S. 295. — 5) Grimm, Ann. Chem. 99, S. 95. — 6) Schottländer, Ebend. 140, S. 200. — 7) Lang, J. pr. Chem. 86, S. 126. — 8) Böttger, Ebend. 91, S. 251. — 9) Thomsen, Ber. 1869, S. 668, aus: Oversight over det Kongelige danske Videnskabernes Selskabs Forhandlinger 1867, p. 225. — 10) Millon u. Commaille, Compt. rend. 57, p. 822; JB. 1863, S. 289. — 11) Schwarzenbach, Vierteljahrsschr. pr. Pharm. 11, S. 21; JB. 1862, S. 218. — 12) Commaille, Compt. rend. 63, p. 553; Chem. Centr. 1867, S. 125. — 13) Clarke, Sill. Am. J. [3] 16, p. 401; Ber. 1878, S. 1504. — 14) Schützenberger, Ann. ch. phys. [4] 15, p. 100; [4] 21, p. 350; J. pr. Chem. 107, S. 126. — 15) Berthelot, Compt.

färbter krystallinischer Niederschlag, in Wasser und Ammoniak unlöslich, in Salzsäure leicht löslich, dem die Zusammensetzung $\text{PtCl}_2 + \text{CdCl}_2 + 4 \text{NH}_3$ zukommt¹⁹). — Das Cäsiumdoppelsalz, welches nach Böttger⁸) leicht erhalten wird, wenn durch die Lösung des Cäsiumplatinchlorids so lange Schwefelwasserstoff geleitet wird, bis etwa die Hälfte des Platins ausgefällt ist, bildet lange feine Prismen, sonst dem Kalium- und Rubidiumsals ähnlich³). — Das Calciumdoppelsalz krystallisiert mit 8 Mol. Wasser und bildet dünne, biegsame, schiefe vierseitige Tafeln, welche an der Luft zerfliessen, über Schwefelsäure verwittern und bei 100° unter Verlust von 5 H₂O schmelzen³). — Das Cerdoppelsalz $4 \text{PtCl}_2 + \text{Ce}_2\text{Cl}_6 + 21 \text{H}_2\text{O}$, dünne, vierseitige, prismatische Krystalle, zerfliesst an der Luft und verliert bei 100° 15 Mol. Wasser³). — Die Chromverbindung $3 \text{PtCl}_2 + \text{Cr}_2\text{Cl}_6 + 18 \text{H}_2\text{O}$ bildet ausserordentlich dünne, schön rothe, zerfliessliche Prismen, welche bei 100° ausser Wasser auch Salzsäure verlieren³). — Von Didymsalzen hat Cleve zwei dargestellt: 1) $3 \text{PtCl}_2 + \text{D}_2\text{Cl}_6 + 18 \text{H}_2\text{O}$, dünne Prismen; 2) $4 \text{PtCl}_2 + \text{D}_2\text{Cl}_6 + 21 \text{H}_2\text{O}$, dünne vierseitige Prismen oder unregelmässige, sechsseitige, zerfliessliche Tafeln³). — Eine Eisenoxydverbindung konnte nicht dargestellt werden. — Mit Erbiumchlorid bildet Platinchlorür zwei Doppelsalze: 1) $2 \text{PtCl}_2 + \text{Er}_2\text{Cl}_6 + 27 \text{H}_2\text{O}$, dunkelrothe, vierseitige, an der Luft zerfliessende, über Schwefelsäure verwitternde Prismen, welche bei 100° schmelzen und 17 Mol. Wasser verlieren; 2) $3 \text{PtCl}_2 + \text{Er}_2\text{Cl}_6 + 24 \text{H}_2\text{O}$, lange vierseitige Prismen, welche an trockener Luft verwittern, an feuchter Luft zerfliessen und bei 100° 11 Mol. Wasser verlieren³). — Das Kaliumdoppelsalz $\text{PtCl}_2 + 2 \text{KCl}$ wird nach Thomsen⁴) am besten durch Reduction des Kaliumplatinchlorids mit Kupferchlorür erhalten. Man rührt das feuchte Kaliumplatinchlorid mit Wasser zu einem Brei an, erwärmt (nicht bis zum Sieden) und fügt vorsichtig feuchtes Kupferchlorür zu, so dass ersteres im Ueberschuss bleibt; aus der fast schwarzen Lösung setzt sich nach dem Filtriren und Erkalten das Doppelsalz in schönen rothen Krystallen ab, welche durch Waschen mit Weingeist gereinigt werden und nach einmaligem Umkrystallisiren vollständig rein sind. Dasselbe Salz wird erhalten durch Reduction des Kaliumplatinchlorids mittelst Schwefelwasserstoff, so dass nur die Hälfte des Platins ausgefällt wird⁸) oder durch Abdampfen der salzsauren Lösung des Platinchlorürs mit Kaliumchlorid (Magnus). Das Salz bildet prachtvoll rubinrothe vierseitige Prismen, welche über Schwefelsäure und bei 100° etwa 1 Proc. Wasser verlieren³). Das specif. Gewicht des Salzes bei 20,3° ist = 3,3056, bei 21° = 3,2909³). Die Verbindungswärme fand Thomsen¹⁷) für $\text{PtCl}_2, 2 \text{KCl} = 45170 \text{ Cal.}$, die Lösungswärme = 12 220 Cal. Die wässrige Lösung wird in der Kälte nicht durch Kali- oder Natronlauge gefällt; in der Siedehitze scheidet sich aus verdünnten Lösungen alles Platin als schwarzes Platinhydroxydul ab⁴). — Das Kobaltdoppelsalz $\text{PtCl}_2 + \text{CoCl}_2 + 6 \text{H}_2\text{O}$ bildet schön rothe, schiefe vierseitige oder sechsseitige Tafeln, zerfliesst ein wenig an feuchter Luft und verwittert an

rend. 87, p. 615; JB. 1878, S. 112. — ¹⁶) Thomsen, J. pr. Chem. [2] 18, S. 1. — ¹⁷) Thomsen, Ebend. [2] 15, S. 436. — ¹⁸) Blomstrand, Ebend. [2] 27, S. 189. — ¹⁹) Schützenberger, Bull. soc. chim. [2] 12, p. 97; [2] 17, p. 482; 13, p. 101, 148; Chem. Centr. 1870, S. 438, 456. — ²⁰) Colchin, Compt. rend. 86, p. 1402; JB. 1878, S. 315. — ²¹) Baudrimont, Compt. rend. 53, p. 637; JB. 1861, S. 114. — ²²) Pomey, Compt. rend. 92, p. 794; JB. 1881, S. 305. — ²³) Quesneville, Monit. scientif. [3] 6, p. 659; JB. 1876, S. 298. — ²⁴) Norton, J. pr. Chem. [2] 2, S. 469. — ²⁵) Jörgensen, Ebend. [2] 16, S. 345. — ²⁶) Schützenberger, Compt. rend. 70, p. 1134; Ann. Chem. Suppl. 8, S. 253. — ²⁷) Weber, Ann. Phys. 131, S. 441. — ²⁸) Topsoë, N. Arch. ph. nat. 35, p. 58; JB. 1868, S. 273. — ²⁹) Bonsdorff, Pogg. Ann. 17, S. 250. — ³⁰) Cleve, Bull. soc. chim. [2] 21, p. 118, 197, 247, 345. — ³¹) Nilson, Ber. 1876, S. 1056, 1142. — ³²) Welkow, Ebend. 1874, S. 304. — ³³) Schröder, Dichtigkeitsmessungen. Heidelberg 1873, S. 6; JB. 1879, S. 32. — ³⁴) Topsoë, Chem. Centr. 4, S. 76, aus: N. Arch. ph. nat. 45, p. 223. — ³⁵) Salm-Horstmar, Pogg. Ann. 99, S. 638. — ³⁶) Crookes, Chem. News 9, p. 37; JB. 1864, S. 256. — ³⁷) Topsoë, Wien. Acad. Ber. 69, S. 261. — ³⁸) Welkow, Ber. 1873, S. 1288; Thomsen, Ebend. 1870, S. 827; 1874, S. 75. — ³⁹) Birnbaum, JB. 1867, S. 319. — ⁴⁰) Cleve, Bull. soc. chim. [2] 21, p. 197, 247, 345; Jolin, Ebend. [2] 21, p. 534; Marignac, Ebend. 20, p. 84. — ⁴¹) Cleve, Ber. 1878, S. 910. — ⁴²) Frerichs u. Schmidt, Ann. Chem. 191, S. 331. — ⁴³) Holzmänn, J. pr. Chem. 84, S. 80. — ⁴⁴) Precht, Zeitschr. anal. Chem. 1879, S. 509. — ⁴⁵) Pitkin, JB. 1880, S. 362, aus: Chem. News 41, p. 118; Chemik. Zeitg. 1880, S. 553, aus: Chem. Soc. J. [2] 196, p. 46. — ⁴⁶) Clarke u. Owens, Am. Chem. J. 3, S. 350; JB. 1881, S. 305. — ⁴⁷) R. Weber, Ann. Phys. 131, S. 441. — ⁴⁸) Scheibler, J. pr. Chem. 67, S. 485. — ⁴⁹) Gmel-Kraut 3, S. 1174. — ⁵⁰) Brauner, Monatsh. f. Chem. 3, S. 58; JB. 1882, S. 351.

trockner, verliert bei 100° 5 Mol. Wasser. — Das Kupferdoppelsalz $\text{PtCl}_2 + \text{CuCl}_2 + 6 \text{H}_2\text{O}$ bildet olivenbraune oder fast schwarze, luftbeständige Tafeln, verliert bei 100° 5 Mol. Wasser⁸⁾. — Wird eine Lösung von Ammoniumplatinchlorür oder auch von Platinchlorür mit einer ammoniakalischen Lösung von Kupferchlorid⁹⁾, oder eine Lösung von Platinchlorid mit einer ammoniakalischen Lösung von Kupferchlorür¹⁰⁾ vermischt, so erhält man ein Salz, welches in Wasser und Ammoniak unlöslich, dagegen leicht löslich in Schwefelsäure ist und welches aufzufassen ist als eine Verbindung von Platinchlorür mit Kupferammoniumchlorid $\text{PtCl}_2 + \text{N}_4\text{H}_{12} \cdot \text{CuCl}_2$, isomer mit der Doppelverbindung von Ammoniumplatosamminchlorid und CuCl . Das Salz hat eine violette Farbe, widersteht einer Temperatur von 120° , ohne sich zu zersetzen und zerfällt in höherer Temperatur unter Hinterlassung eines Rückstandes, bestehend aus metallischem Platin und Kupferchlorid, während Ammoniumchlorid, Salzsäure und Stickstoff entweichen⁹⁾. — Mit Lanthanchlorid bildet Platinchlorür zwei Doppelsalze; das eine derselben $3 \text{PtCl}_2 + \text{La}_2\text{Cl}_6 + 18 \text{H}_2\text{O}$ besteht aus dünnen, vierseitigen, prismatischen, zerfliesslichen Krystallen, welche bei 100° 15 Mol. Wasser verlieren; das andere $3 \text{PtCl}_2 + \text{La}_2\text{Cl}_6 + 27 \text{H}_2\text{O}$ bildet grosse, schiefe vierseitige, zerfliessliche Prismen, welche bei 100° 16 Mol. Wasser abgeben⁵⁾. — Das Lithiumsalz $\text{PtCl}_2 + \text{LiCl}_2 + 6 \text{H}_2\text{O}$ krystallisiert in feinen, oft mehrere Centimeter langen vierseitigen Prismen mit schiefen Endflächen von dunkelrother Farbe mit grünem Reflex. — Das Magnesiumsalz $\text{PtCl}_2 + \text{MgCl}_2 + 6 \text{H}_2\text{O}$ bildet rhombische oder unregelmässig sechseckige, sehr leicht lösliche Tafeln, welche an der Luft ziemlich beständig sind und bei 100° kein Krystallwasser verlieren⁵⁾. — Das Mangansalz $\text{PtCl}_2 + \text{MnCl}_2 + 6 \text{H}_2\text{O}$, dem vorigen sehr ähnlich, verliert bei 100° 4 Mol. Wasser⁵⁾. — Die Natriumverbindung $\text{PtCl}_2 + 2 \text{NaCl} + 4 \text{H}_2\text{O}$ bildet kleine dunkelrothe, rhombische Prismen mit schiefer Endfläche, welche an feuchter Luft etwas zerfliesslich, in Wasser sehr leicht löslich sind⁵⁾. — Die Nickelverbindung, der Kobaltverbindung ähnlich, verliert bei 100° die Hälfte des Krystallwassers⁵⁾; mit ammoniakalischer Nickelchloridlösung erzeugt eine Lösung von Ammoniumplatinchlorür einen goldgelben Niederschlag, der in Bezug auf Eigenschaften und Zusammensetzung den in gleicher Weise entstehenden Zink-, Silber- und Kupferverbindungen ähnlich ist⁹⁾. — Die Quecksilberchlorürverbindung ist ein dunkelbrauner, amorpher, unlöslicher, bald schwarz werdender Niederschlag; eine Doppelverbindung von Platinchlorür mit Quecksilberchlorid scheint nicht zu existiren. Ueber das Verhalten von Platinchlorid zu Quecksilberchlorür s. auch¹¹⁾, zu salpetersaurem Quecksilberoxydul¹²⁾. — Das Rubidiumsalz $\text{PtCl}_2 + 2 \text{RbCl}$ bildet grosse, luftbeständige, vierseitige, eigenthümlich roth gefärbte Prismen, welche in kochendem Wasser sehr leicht, in kaltem schwer löslich sind und über Schwefelsäure etwa 2 Proc. Wasser verlieren; es lässt sich nach Böttger⁸⁾ durch Reduction der Rubidiumplatinchloridlösung mit einer unzureichenden Menge Schwefelwasserstoff darstellen. — Die Silberverbindung $\text{PtCl}_2 + 2 \text{AgCl}$, durch Fällung der Kaliumverbindung mit Silbernitrat erhalten, ist ein amorpher, fleischfarbiger (hellrother⁷⁾) Niederschlag, durch Salzsäure vollständig zersetzbar⁸⁾. Aus der ammoniakalischen Lösung von Silberchlorid fällt durch eine Lösung von Ammoniumplatinchlorür ein hellrosafarbiger Niederschlag von der Zusammensetzung $\text{PtCl}_2 + 2(\text{AgCl} \cdot 2 \text{NH}_3)$; derselbe zersetzt sich bereits bei 120° ⁹⁾. — Die Strontiumverbindung $\text{PtCl}_2 + \text{SrCl}_2 + 6 \text{H}_2\text{O}$ bildet rhombische, dünne, zerfliessliche, über Schwefelsäure verwitternde Tafeln, welche bei 100° schmelzen und 4 Mol. Wasser verlieren⁵⁾. — Die Thalliumverbindung ist ein krystallinisch fleischfarbiger Niederschlag, welcher in einer grossen Menge heissen Wassers löslich ist⁵⁾. — Die Thoriumverbindung $3 \text{PtCl}_2 + \text{Th}_2\text{Cl}_6 + 24 \text{H}_2\text{O}$, rhomboëdrische, sehr zerfliessliche Krystalle, schmilzt bei 100° unter allmählichem Verlust von 6 Mol. Wasser⁵⁾. — Das Yttriumsalz $3 \text{PtCl}_2 + \text{Y}_2\text{Cl}_6 + 24 \text{H}_2\text{O}$, dunkelrothe, an der Luft zerfliessliche, über Schwefelsäure verwitternde Prismen, verliert bei 100° 10 Mol. Wasser⁵⁾. — Die Zinkverbindung $\text{PtCl}_2 + \text{ZnCl}_2 + 6 \text{H}_2\text{O}$, ähnlich in der Form den übrigen Verbindungen der Magnesiumgruppe, verwittert an trockner Luft, zerfliesst an feuchter und verliert bei 100° alles Wasser unter gleichzeitiger Zersetzung in Zinkplatinchlorid und metallisches Platin. Aus der ammoniakalischen Lösung von Zinkchlorid fällt durch Ammoniumplatinchlorür ein krystallinischer, in Wasser und Salpetersäure nicht oder schwer löslicher, in Salzsäure leicht löslicher Niederschlag von der Zusammensetzung $\text{PtCl}_2 + \text{ZnCl}_2 \cdot 4 \text{NH}_3$, isomer mit dem von Buckton dargestellten Salze $\text{ZnCl}_2 + \text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$ ⁹⁾. — Die Zirkonverbindung $\text{PtCl}_2 + \text{ZrOCl}_2 + 8 \text{H}_2\text{O}$ bildet grosse, vierseitige, anscheinend quadratische Prismen oder äusserst feine, büschelförmig gruppirte Nadeln⁸⁾.

Verbindung des Platinchlorürs mit Aethylsulfid¹³⁾. Wird eine Lösung von Kaliumplatinchlorür mit 2 Mol. Aethylsulfid geschüttelt, so entsteht nach

Blomstrand eine Verbindung von der Zusammensetzung $\text{PtCl}_2 + 2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S}$, gelbe, kurze Prismen vom Schmelzpunkt 81° , in Wasser unlöslich, in Aether wenig, dagegen leicht löslich in Alkohol, Schwefelkohlenstoff und Chloroform. Bringt man diesen Körper mit weiteren 2 Mol. Aethylsulfid und viel Wasser zusammen, so scheint anfänglich sich das Ganze zu einer homogenen schmierigen Masse zu vereinigen, aber nach 24 Stunden sondert sich das überschüssige Aethylsulfid ab und die Lösung enthält nun ein Isomeres der vorigen Verbindung vom Schmelzpunkt 106° . Auch analoge Methyl-, Propyl- und Butylverbindungen scheinen zu existiren. Von besonderem Interesse sind diese Verbindungen deshalb, weil, wie bei den Salzen der Platinbasen das Ammoniak, hier das Schwefeläthyl sich derartig zwischen das Platin und Chlor einlagert, dass das Chlor durch andere Elemente und Atomgruppen ersetzt werden kann, ohne dass der Zusammenhang der Verbindung gelockert wird. Die Verbindung $\text{PtCl}_2 + 2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S}$ verhält sich mithin wie das Chlorid einer Basis von der Zusammensetzung $\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S}_2 \cdot (\text{HO})_2$. Blomstrand hat diese Basis selbst (löslich in Wasser; die Lösung reagirt alkalisch) und von deren Salzen ausser dem Chloride das Jodid (roth und sublimirbar), das Sulfat (mit 7 Mol. Wasser, leicht krystallisirbar), das Nitrat, Phosphat (beide in Wasser löslich) und das Nitrit (schwer löslich) dargestellt. Die Haloidverbindungen nehmen mit Leichtigkeit noch 1 Mol. Cl oder Br auf und verwandeln sich in die entsprechenden Platinverbindungen.

Verbindungen des Platinchlorürs mit Kohlenoxyd.

Dieselben sind von Schützenberger^{2) 14)} entdeckt und beschrieben. Leitet man über Platinschwamm, welcher in einer 1 bis 1,5 cm weiten und 1 m langen Glasröhre einen Raum von 30 cm einnimmt und auf 240° bis 250° erhitzt wird, so lange trocknes Chlor, bis alles Platin in Chlorür verwandelt ist und darauf Kohlenoxyd, am besten gemischt mit Kohlensäure, so verflüchtigt sich das Platinchlorür und am kälteren Theile der Röhre verdichtet sich ein gelbes, krystallisirtes, theilweise geschmolzenes Sublimat, welches aus dem Gemenge mehrerer Verbindungen des Platinchlorürs mit Kohlenoxyd besteht. Die entstandene Masse, in einem indifferenten Luftstrome mässig erhitzt, ist ohne Zersetzung flüchtig; bei einer der Rothgluth nahen Temperatur zersetzt sie sich in metallisches Platin und Kohlenoxychlorid. Desgleichen wirkt Wasser lebhaft zersetzend ein unter Bildung von Platin, Kohlensäure und Salzsäure. Ein ähnliches Product bildet sich, wenn Phosgengas auf Platin, oder Kohlenoxyd auf Platinchlorid einwirkt. Mit Hülfe von Kohlenstofftetrachlorid lässt sich das Rohproduct durch fractionirte Krystallisation in zwei Körper von bestimmter Zusammensetzung: $2\text{PtCl}_2 \cdot 3\text{CO}$ und $\text{PtCl}_2 \cdot 2\text{CO}$ trennen. Eine dritte Verbindung von der Zusammensetzung $\text{PtCl}_2 \cdot \text{CO}$ bildet sich, indem Kohlenoxyd entweicht, wenn man diesen Körper in einem langsamen Kohlensäurestrom auf 250° erhitzt. Diese letztere Verbindung schmilzt bei 194° zu einer orangefarbenen, durchsichtigen Flüssigkeit, welche im Kohlensäurestrom bei 250° in Gestalt goldgelber langer Nadeln sublimirbar ist, löst sich in erwärmtem Kohlenstofftetrachlorid und scheidet sich beim Erkalten wieder in Nadeln ab. Wasser zersetzt unter Abscheidung von Platin in Kohlensäure und Salzsäure; jedoch bleibt ein Theil des Platins gelöst. Alkohol liefert Chlorkohlensäureäther. Bei einer Temperatur von 300° bis 400° wird die Verbindung zersetzt, und zwar in Platin und Phosgengas.

Die Verbindung $\text{PtCl}_2 \cdot 2\text{CO}$ bildet sich auch, wenn die letztere Verbindung oder das ursprüngliche Rohproduct im Kohlenoxydstrome auf 150° erhitzt wird; sie sublimirt in Form fast farbloser Nadeln, welche bei 142° zu einer gelben, durchsichtigen, in langen Nadeln erstarrenden Flüssigkeit schmelzen. Bei stärkerem Erhitzen und gegen Wasser verhält sie sich wie die vorige Verbindung. In einem Strome von trockenem Chlorgas bildet sich bei 150° unter Entweichen von Phosgengas eine dunkelrothe Flüssigkeit, welche bei 120° zu einer durchscheinenden, amorphen Masse erstarrt und mit der vorigen Verbindung isomer oder polymer zu sein scheint.

Die Verbindung $2\text{PtCl}_2 \cdot 3\text{CO}_2$ ist ein Bestandtheil des ursprünglichen Rohproductes und krystallisirt aus dessen Lösung in Kohlenstofftetrachlorid zuerst heraus in feinen, gelben Nadeln, welche bei 130° schmelzen und bei 250° unter Abspaltung von Kohlenoxyd in die Verbindung $\text{PtCl}_2 \cdot \text{CO}$ übergehen.

Die Verbindungen des Platinchlorürs mit 1 oder 2 Mol. CO , in Chlorkohlensstoff aufgelöst, absorbiren 2 Mol. NH_3 . Die entstehenden Verbindungen $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{PtCl}_2$ und $\text{N}_2\text{H}_6(\text{CO})_2 \cdot \text{PtCl}_2$ schmelzen beim Erwärmen und zersetzen sich dabei in Platin, Ammoniumchlorid, Stickstoff, Wasserstoff und eine stechend riechende Flüssigkeit (vielleicht Formylchlorid COHCl ?).

Desgleichen absorbirt das Kohlenoxyd-Platinchlorür, wenn es auf 95° erhitzt

wird, Aethylen; es entsteht eine gelbe, beim Erkalten erstarrende Flüssigkeit (wahrscheinlich $C_2H_4 \cdot CO \cdot PtCl_2$), welche, wenig über 95° erhitzt, Salzsäure abspaltet und ein dunkel gefärbtes, in Wasser unlösliches Product von der Zusammensetzung $C_2H_3 \cdot ClPtCO$ hinterlässt.

Verbindungen von Platinchlorür mit Phosphorchlorür.

Diese Verbindungen, deren Kenntniss wir gleichfalls Schützenberger verdanken — Baudrimont²¹⁾ hatte bereits früher einen hierher gehörigen Körper erhalten, dessen Natur aber, wie es scheint, nicht richtig erkannt — bilden den Ausgangspunkt einer grossen Reihe complicirt zusammengesetzter Körper, welche entstehen, wenn das Chlor sowohl im Platinchlorür wie im Phosphorchlorür durch einwerthige Elemente ersetzt wird. Die unwahrscheinlichen Formeln, welche manchen dieser Derivate von ihren Entdeckern beigelegt worden, mögen wohl gerechten Zweifeln begegnen, immerhin erscheinen die mitgetheilten Thatsachen wichtig und interessant genug, um zu erneuten Versuchen auf diesem Gebiete anzuregen.

1) Verbindung von 1 Mol. $PtCl_2$ mit 1 Mol. PCl_3 . 1 At. gut getrockneter Platinschwamm und 1 Mol. Phosphorchlorid (PCl_3), welches vorher in einem trocknen Luftstrome von der Temperatur 110° von PCl_3 und PCl_3O gereinigt ist, werden in einem langhalsigen Kolben im Sandbade auf ungefähr 250° , unter häufiger Bewegung des Kolbens während einer halben Stunde erhitzt. Die Mischung erstarrt schnell während des Erkaltes zu einer krystallinischen, strahlenförmigen, rothbraunen Masse, welche in gut verschlossenem Gefässe aufbewahrt werden muss, und wird durch Schmelzen bei 200° im trocknen Luftstrome (wobei eine kleine Menge unangegriffenen metallischen Platins am Boden sich absetzt und durch Decantiren entfernt wird) oder durch Umkrystallisiren aus heissem Benzin gereinigt. Dieselbe Verbindung bildet sich durch directe Vereinigung von Platinchlorür mit Phosphorchlorür (das überschüssige Phosphorchlorür wird durch einen trocknen Luftstrom bei 250° entfernt), ferner durch Einwirkung von Phosphortrichlorid auf die Verbindungen des Platinchlorürs mit Kohlenoxyd. Das Platinphosphorchlorür ist fest, röthlichgelb, schwer flüchtig, sehr zerfliesslich, raucht nicht an der Luft, schmilzt bei 170° und zersetzt sich bei langsamem Erhitzen in Phosphorchlorür und zurückbleibendes Platinchlorür, bei schnellem Erhitzen in Phosphorpentachlorid und metallisches Platin. Es löst sich in Kohlenstofftetrachlorid, Chloroform, Benzin und Toluol, und scheidet sich aus der heiss gesättigten Lösung in Benzin während des Erkaltes in schön rothgelben Nadeln aus.

Derivate: Das Platinphosphorchlorür löst sich in überschüssigem Wasser sehr leicht zu einer gelben Flüssigkeit, welche Salzsäure und eine Säure von der Zusammensetzung $PtCl_2 \cdot P(OH)_3$, platinchlorürphosphorige Säure, enthält. Durch Verdunsten der Lösung im Vacuum über zwei Gefässen, von denen das eine concentrirte Schwefelsäure, das andere Aetzkalk enthält, kann dieselbe krystallisirt erhalten werden. Die Krystalle sind prismatisch, sehr zerfliesslich, orangegelb und besitzen sauren und metallischen Geschmack. Die Lösung giebt mit Silbernitrat einen gelblichweissen Niederschlag, wahrscheinlich $PtCl_2 \cdot P(AgO)_3HO$, mit basischem Bleiacetat einen eben solchen von der Zusammensetzung $PtCl_2 \cdot P(PbO)_3 \cdot Pb_2O + 2H_2O$ ($Pb = 104$), mit normalem Bleiacetat das normale Bleisalz $P(PbO)_3 \cdot PtCl_2 + 4H_2O$ ($Pb = 104$). Sättigt man die Säure durch Alkalien oder kohlen saure Alkalien, so schwärzt sich die Flüssigkeit sehr schnell und liefert auf Zusatz von Alkohol einen schwarzflockigen Niederschlag, der die Zusammensetzung $P(KO)_3 \cdot PtO$ (?) zu besitzen scheint.

Ganz analog wie Wasser wirken Aethyl- und Methylalkohol auf das Platinphosphorchlorür; es bilden sich die Aether $PtCl_2 \cdot P(CH_3O)_3$ und $PtCl_2 \cdot P(C_2H_5O)_3$. Beide Verbindungen sind gelb und können durch wiederholtes Umkrystallisiren aus alkoholischer Lösung gereinigt werden. Sie sind wenig löslich in Wasser, dagegen löslich in Wasser, welches mit Salzsäure schwach angesäuert ist, sowie in Alkohol, Aether und Benzol, und werden daher aus der Lösung des Platinphosphorchlorürs in Alkohol durch Wasser ohne Weiteres nicht gefällt, wohl aber, wenn die freie Säure durch Natriumcarbonat sorgfältig neutralisirt wird. Der Aethyläther schmilzt bei ungefähr 83° und zersetzt sich bei einer Temperatur nahe 180° . Aus der alkoholischen Lösung wird 1 At. Chlor sofort durch Silbernitrat gefällt, das andere nur langsam, wenn das Gemisch der Lösungen verdampft wird. Die Lösung des Aethyläthers in Alkohol oder Benzin besitzt die Fähigkeit, zweiwerthige Atomgruppen, wie $C_2H_4, CO, PCl_3, Br_2, Cl_2, NH_3$ (s. weiter unten), zu absorbiren. Schützenberger hat so folgende Verbindungen dargestellt: $P(C_2H_5O)_3 \cdot C_2H_4 \cdot PtCl_2 + P(C_2H_5O)_3 \cdot PtCl_2$; $P(C_2H_5O)_3 \cdot CO \cdot PtCl_2$; $P(C_2H_5O)_3 \cdot P(C_2H_5O)_3$, denen sich die von Pomey²²⁾ in gleicher Weise erhaltenen Verbindungen

$P(C_2H_5O)_3 \cdot Br_2 \cdot PtCl_2$ und $P(C_2H_5O)_3 \cdot Cl_2 \cdot PtCl_2$ anreihen. Aus der CO-Verbindung entsteht durch Wasser ein Körper von der Zusammensetzung $PH(C_2H_5O)_3$; die Phosphorchlorürverbindung liefert, mit Wasser, Methylalkohol und Aethylalkohol behandelt, die Verbindungen: $P(HO)_3 \cdot P(C_2H_5O)_3 \cdot PtCl_2$; $P_2(C_2H_5O)_6 \cdot PtCl_2$ und $P_3(C_2H_5O)_9 \cdot PtCl_2$.

Die alkoholische Lösung des Aethers $PtCl_2 \cdot P(C_2H_5O)_3$ färbt sich durch die Einwirkung von Zink und Salzsäure braun, und Wasser scheidet nach einiger Zeit einen flockigen, dunkeln Niederschlag aus. Wird die alkoholische Lösung desselben im Vacuum verdampft, so bleibt eine braune, amorphe Masse zurück, welche kein Chlor mehr enthält und die Zusammensetzung $[P(C_2H_5O)_3Pt]_2Zn$ besitzen soll. Lässt man Zink und Salzsäure in der Wärme einwirken, so entsteht in derselben Weise eine amorphe, harzige, fast schwarze, leicht veränderliche Masse, der Schützenberger die Formel $[P(C_2H_5O)_3Pt]_2 + P_2(C_2H_5O)_6Pt_3$ glaubt zuertheilen zu können.

Wirkt die alkoholische Auflösung von Kali auf die alkoholische Auflösung des Aethers ein, so setzt sich Kaliumchlorid ab, während aus der Auflösung durch Wasser braune Flocken gefällt werden, welche mit Wasser gewaschen und im Vacuum getrocknet eine braune pulverige Masse, welche selbstentzündlich ist, liefern. Löst man dieselbe nach dem Trocknen in Alkohol und verdampft die Lösung im Vacuum, so erhält man eine amorphe, schwarze, zerreibliche, beständigere Masse, welcher der Analyse zufolge die Zusammensetzung $PO \cdot (C_2H_5O)_3Pt$ oder $[PO(C_2H_5O)_2Pt]_2O$ zugeschrieben wird.

Der Amylather $PtCl_2 \cdot P(C_5H_{11}O)_3$ wurde von Risler durch Einwirkung von Amylalkohol auf $PtCl_2 \cdot PCl_3$, wenn auch nicht in reinem Zustande dargestellt. — Durch die Einwirkung des Allylalkohols auf $PtCl_2 \cdot PCl_3$ entsteht eine krystallisirbare, in Wasser lösliche Verbindung von der Zusammensetzung $PtCl_2 \cdot P(C_3H_5O)(HO)_2$.

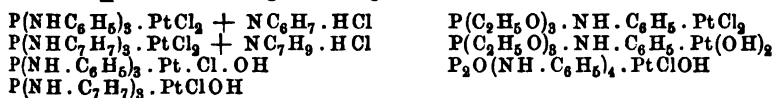
2) Verbindung von $PtCl_2$ mit 2 Mol. PCl_3 . Dieselbe wird leicht erhalten in Form zeisiggelber Krystalle, wenn die Verbindung Platinphosphorchlorür $PtCl_2 \cdot PCl_3$, event. das durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Platinschwamm entstehende Rohproduct in der Wärme in einem Ueberschuss von Phosphortrichlorid gelöst und die hellgelbe Lösung von dem metallischen Platin durch Decantation getrennt wird. Die sich ausscheidenden Krystalle werden mit etwas Benzin oder Chloroform gewaschen und in einem trocknen Luftstrom bei 100° getrocknet. Die Verbindung schmilzt bei 160° und zersetzt sich bei einer höheren Temperatur unter Entwicklung von Phosphortrichlorid. Leicht löslich ohne Veränderung in Phosphortrichlorid, Kohlenstofftetrachlorid, Chloroform, Toluol und Benzol.

Derivate. Das Platindiphosphorchlorür $PtCl_2 \cdot (PCl_3)_2$ bildet unter der Einwirkung des Wassers die Säure $PtCl_2 \cdot P_2(HO)_6$. Das Chlorid wird in einer von einer Glocke überdeckten in Wasser tauchenden Schale Wasserdämpfen ausgesetzt; sobald die Masse zerfließen, bringt man sie unter den Recipienten einer Luftpumpe über zwei Gefässe, von denen das eine Schwefelsäure, das andere Kalk enthält, und vermeidet aufs Sorgfältigste jede Temperaturerhöhung. Die Säure krystallisiert alsdann in Gestalt hellgelber Nadeln, welche äusserst löslich in Wasser und zerfließlich sind. Die wässrige Lösung zersetzt sich bei der geringsten Temperaturerhöhung unter Verlust von 1 Mol. HCl und verwandelt sich in eine neue Säure von der Zusammensetzung $P_2O(HO)_5 \cdot PtCl$, welche krystallisirbar, beständiger und weniger zerfließlich ist und deren wässrige Lösung mit Silbernitrat einen weissen, hellgelblichen Niederschlag von der Zusammensetzung $P_2O(HO)(AgO)_4 \cdot PtCl$ giebt. Wird die letztere Säure auf 150° erhitzt, so verliert sie Wasser und verwandelt sich in ein hellgelbes Pulver von der Zusammensetzung $P_2O_2(OH)_3 \cdot PtCl$. Die Lösung dieser Verbindung giebt mit Silbernitrat einen Niederschlag von der Zusammensetzung $P_2O_2(AgO)_3 \cdot PtCl + P_2O_2(HO)(AgO)_2 \cdot PtCl$. Behandelt man das Platindiphosphorchlorür mit absolutem Aethyl- oder Methylalkohol, mit der Vorsicht, dass jede Erwärmung vermieden wird, so bilden sich leicht die Aether $P_2(CH_3O)_6 \cdot PtCl_2$ und $P_2(C_2H_5O)_6 \cdot PtCl_2$; sie werden aus der alkoholischen Lösung durch Wasser gefällt, mit Wasser gewaschen und aus Alkohol umkrystallisiert. Beide sind fast farblos, in Wasser so gut wie unlöslich. Der Methyläther besteht aus schönen weissen, prismatischen Nadeln, während der Aethyläther prismatische Krystalle bildet von butterähnlicher Consistenz, welche in hohem Grade die Erscheinung der Ueberschmelzung zeigen. Durch Einwirkung von Bromwasser auf den Aethyläther hat Pomey²²⁾ die Verbindung $[P(OC_2H_5)_3]_2 \cdot PtCl_2 \cdot Br_2$ erhalten.

3) Eine Verbindung von 2 Mol. Platinchlorür mit 1 Mol. Phosphortrichlorid $2PtCl_2 \cdot PCl_3$ ist von Colchin²⁰⁾ durch Zusammenschmelzen von Platinphosphorchlorür $PtCl_2 \cdot PCl_3$ mit $PtCl_2$ dargestellt worden; dieselbe löst sich in Alkohol unter Bildung des Aethers $P(OC_2H_5)_3 \cdot 2PtCl_2$.

Eine grosse Reihe weiteren Studiums werther Körper entsteht durch Einwirkung von Ammoniak auf diese Verbindungen; die hauptsächlichsten derselben mögen ihrer Bildung und Zusammensetzung nach hier erwähnt werden. Durch Einwirkung von Ammoniak auf die Lösung des Platinphosphorchlorürs, resp. Platinphosphordichlorürs erhielt Quesneville²³⁾ Körper von der Zusammensetzung $P(NH_2)_3 \cdot (NH_3)_2 \cdot PtCl_2 + 3NH_4Cl$ und $P_2(NH_2)_6(NH_3)_2 \cdot PtCl_2 + 6NH_4Cl$. Ob das Ammoniumchlorid in chemischer Verbindung oder nur beigemischt ist, bleibt unentschieden. — Der Aether $P(C_2H_5O)_3 \cdot PtCl_2$ absorbiert direct Ammoniak und entstehen so die Verbindungen: $P(C_2H_5O)_3 \cdot 2NH_3 \cdot PtCl_2$ und $P_2(C_2H_5O)_6 \cdot 5NH_3 \cdot Pt_2Cl_4$. Beide geben in wässriger Lösung mit Platinchlorid einen Niederschlag des Platinchloriddoppelsalzes. Wird die letztere Verbindung auf 150° erhitzt, so zersetzt sie sich unter Entwicklung von Ammoniak und Aethylchlorid und hinterlässt einen Rückstand von der Zusammensetzung $P(C_2H_5O)_3 \cdot NH_2 \cdot NH_3 \cdot PtCl(HO)$; durch Behandlung derselben Flüssigkeit mit Kali hat Schützenberger einen Körper von der Zusammensetzung $P_2(C_2H_5O)_6(NH_2)_2 \cdot NH_3 \cdot (PtO)_2$ erhalten.

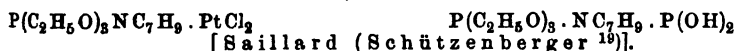
Durch Einwirkung von Ammoniak auf den noch unreinen Amyläther stellte Bissler²² einen kristallisierbaren Körper vor der Zusammensetzung $P(C_6H_{11}O)_5 \cdot NH_3 \cdot 2H_2O$. PtCl₂·OH dar. Der Methyläther $P_2(CH_3O)_6$ ·PtCl₃ und der Äthyläther $P_2(C_2H_5O)_6$ ·PtCl₂ geben mit Ammoniak die Additionsprodukte: $P_2(CH_3O)_6 \cdot (NH_3)_2$ ·PtCl₂ und $P_2(C_2H_5O)_6 \cdot (NH_3)_2$ ·PtCl₂²³. Durch Behandlung des Äthyläthers mit Ammoniak erhält man ferner den Körper: $P_2(C_2H_5O)_5 \cdot NH_2 \cdot PtCl(OH)^{19}$. Durch Einwirkung von Anilin oder Toluidin auf die Platinphosphorchlorürverbindungen und deren Aether sind folgende Körper erhalten worden:



(Quesneville ²⁸).



(Colchin²⁰).



[Saillard (Schützenberger¹⁹)].

Platinchlorid. Auch das Platinchlorid PtCl_4 besitzt grosse Neigung, sich mit Salzsäure, Chlormetallen u. a. zu stabilen Verbindungen zu vereinigen; das reine Platinchlorid ist nur mit Mühe und auf Umwegen zu erhalten. Aus dem meist kurzweg Platinchlorid genannten Wasserstoffplatinchloride H_2PtCl_6 lässt sich die Salzsäure durch Erhitzen nicht entfernen, ohne dass gleichzeitig das Platinchlorid eine Reduktion zu Platinchlorür erleidet.

Das freie Platinchlorid PtCl_4 ist zuerst von Norton ²⁴⁾ dargestellt worden; Jörgensen ²⁵⁾ hat die Vorgänge, die zu seiner Bildung führen, näher studirt und klar gelegt. Versetzt man eine Lösung von Wasserstoffplatinchlorid mit einer Lösung von Silbernitrat im Verhältniss von 1 Mol. zu 2 Mol. dieses Salzes, so fällt ein gelber Niederschlag nieder, der nach Jörgensen ²⁵⁾, wie bereits früher Berzelius und Dumas gefunden hatten, die Zusammensetzung $\text{PtCl}_4 + 2\text{AgCl}$ besitzt. Wird dieser in der Kälte gefällte Niederschlag durch Decantiren mit kaltem Wasser ausgewaschen und alsdann mit Wasser auf dem Wasserbade erwärmt, so spaltet er sich geradezu in Platinchlorid, welches sich auflöst, und Silberchlorid, welches mit nur wenig Platinverbindung verunreinigt, zurückbleibt. Aus der intensiv rothgelben Lösung erhält man nach dem Eindampfen, welches zuletzt über Schwefelsäure zu Ende geführt wird, das Platinchlorid mit 5 Mol. Wasser in schönen, grossen, wohnausgebildeten Krystallen, welche zwei- und eingleidrig zu sein scheinen ²³⁾. Von den Wassermolekülen lassen sich vier mit Leichtigkeit abspalten; das fünfte dagegen entweicht nur bei gleichzeitiger Zersetzung des Platinchlorids ²⁴⁾. Das Salz ist nicht zerfliesslich ²³⁾. Die Lösung giebt, mit Salmiaklösung versetzt, allmählig einen Niederschlag von Ammoniumplatinchlorid ²⁴⁾.

Platinooxychlorid. Wird die Lösung des Platinchlorids mit noch 2 Mol. Silbernitrat oder die ursprüngliche Lösung des Wasserstoffplatinchlorids in der Wärme mit 4 Mol. Silbernitrat versetzt, so erhält man einen gelben, nach dem Trocknen chamoisgefärbten Niederschlag von der Zusammensetzung $\text{PtCl}_2(\text{OH})_2 \cdot 2\text{AgCl}$, in welchem mithin die Existenz eines basischen Platinchlorids $\text{PtCl}_4 + \text{PtH}_2\text{O}_4$ anzunehmen ist. Auch die Niederschläge, welche Kalk und Aetzbaryt in Lösungen von Wasserstoffplatinchlorid erzeugen (s. Oxyde), enthalten wahrscheinlich basisches Platinchlorid.

Eine Verbindung des Platinchlorids mit Alkohol von der Zusammensetzung $\text{PtCl}_4 + 2\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$ bildet sich nach Schützenberger²⁶⁾ durch Verdunsten der Auflösung des Wasserstoffplatinchlorids in absolutem Alkohol im Vacuum als eine krystallinische, rothgelbe, äusserst zerfliessliche Masse, welche schon bei 50° sich zersetzt. Eine Verbindung des Platinchlorids mit Schwefeläthyl von der Zusammensetzung $\text{PtCl}_4 + 2(\text{C}_4\text{H}_{10}\text{S})$ ist von Blomstrand¹⁸⁾ beschrieben.

Wasserstoffplatinchlorid H_2PtCl_6 . Es ist dies diejenige Platinverbindung, welche am häufigsten dargestellt und benutzt wird und fast ausschliesslich den Ausgangspunkt für die Darstellung aller übrigen Platinverbindungen bildet. Die Lösung des Wasserstoffplatinchlorids bildet sich stets, wenn Platin in Königswasser aufgelöst wird. Dampft man die Lösung, welche einen Ueberschuss von Salzsäure enthalten muss, event. unter wiederholtem Zusatz von Salzsäure, um jede Spur von Stickstoffverbindungen zu entfernen, ein, so scheidet sich die Verbindung in rothbraunen strahligen Krystallen aus, welche 6 Mol. Krystallwasser enthalten, wie Weber²⁷⁾ [s. auch²⁶⁾ und²⁸⁾] zuerst gefunden hat.

Das Wasserstoffplatinchlorid ist zerfliesslich; es zeichnet sich besonders durch die Hartnäckigkeit aus, mit welcher die Salzsäure an dem Platinchlorid haftet, so dass dieselbe nicht ohne Weiteres vom Platinchlorid getrennt werden kann; es verhält sich vielmehr wie eine complexe Säure, welche durch Austausch von Wasserstoff gegen Metalle und die Radicale organischer Basen Veranlassung zur Bildung einer grossen Anzahl von Salzen (Doppelverbindungen des Platinchlorids mit anderen Chloriden) giebt. Viele derselben, so das Kalium- und Ammoniumsalz und die Salze der meisten organischen Basen, sind in Wasser schwer, in Alkohol unlöslich, und es findet deshalb das Wasserstoffplatinchlorid häufig Verwendung zur Abscheidung und Reindarstellung organischer Basen, sowie zur Abscheidung des Kalis und Ammoniaks behufs deren quantitativer Bestimmung. Auch mit Phosphorchlorür sowie mit Nitroschlorid geht das Platinchlorid eigenthümliche Doppelverbindungen ein. Ueber die Verbindungen desselben mit Ammoniak s. Platinbasen. Das specif. Gewicht des Wasserstoffplatinchlorids ist = 2,431. Die Wärmetönung bei der Neutralisation der wässrigen Lösung des Wasserstoffplatinchlorids durch die wässrige Lösung von 2 Mol. NaHO beträgt nach Thomsen¹⁷⁾ 27216 Cal. Ueber die Reactionen der Lösung des Wasserstoff-Platinchlorids vergl. Platinoxyde.

Die äusserst zahlreichen Doppelverbindungen des Platinchlorids mit anderen Chloriden sind zuerst von Bonsdorff²⁹⁾, später von Topsoë²⁸⁾, Cleve³⁰⁾, Nilson³¹⁾ untersucht. Bemerkenswerth sind die zahlreichen Fälle von Isomorphismus, welchen viele dieser Salze unter sich oder mit anderen ähnlich constituirten Doppelverbindungen zeigen. Derartige isomorphe Gruppen sind: 1) Die Verbindungen $\text{R}_2\text{R}^{\text{IV}}\text{Cl}_6$ (worin $\text{R} = \text{Am, K, Rb, Cs, Tl, R} = \text{Pt, Pd, Ir, Sn}$). Regulär. Die Verbindungen dieser Gruppe sind auch isomorph mit Kalium- (oder Ammonium-) Platinbromid oder -Jodid, ferner mit den Fluorsilicaten, Fluorzirkonaten und Fluorstannaten von analoger Zusammensetzung. 2) Die Gruppe $\text{RR}^{\text{IV}}\text{Cl}_6 + 6 \text{ aq.}$ ($\text{R} = \text{Mg, Mn, Fe, Ni, Co, Cd, Zn, Cu, R} = \text{Pt, Pd}$ oder Sn); sechsgliedrig. 3) Die Gruppe $\text{RPtCl}_6 + 12 \text{ H}_2\text{O}$ ($\text{R} = \text{Mg}$ oder Mn), zugleich isomorph mit den entsprechenden Bromiden; sechsgliedrig. 4) Die Gruppe $\text{RPt}_2\text{Cl}_{14} + 24$ (26 ?) aq. $\text{R} = \text{Ce}_2\text{La}_2(\text{Di}_2 ?)$; sechsgliedrig. Keine Doppelsalze mit Platinchlorid bilden die Chloride des Wismuths, Arsens und Antimons, sowie Quecksilberchlorür.

Das Aluminiumplatinchlorid $\text{Al}_2\text{Cl}_6 + 2\text{PtCl}_4 + 30\text{H}_2\text{O}$ ist von Welkow³²⁾, vergl. auch³⁵⁾, durch Auflösen von Aluminium in Salzsäure und Eindampfen der mit einer genügenden Menge von Platinchlorid vermischten Lösung über Schwefelsäure erhalten worden. Orangegelbe, zerfliessliche, grosse, säulenförmige Krystalle, welche nach Schrauf dem eingliedrigen System angehören. Das Salz ist leicht in Wasser und Alkohol löslich, in Aether unlöslich, schmilzt bei 52°, verliert bei 120° 24 Mol. Wasser, den Rest erst bei einer über 200° liegenden Temperatur unter gleichzeitiger Zersetzung. — Ammoniumplatinchlorid (Platinsalmiak) $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$ fällt als gelber, krystallinischer, in kaltem Wasser schwer, in Alkohol, Aether und Salmiaklösung unlöslicher, krystallinischer Niederschlag nieder, wenn eine Auflösung von Ammoniumchlorid mit einer solchen von Wasserstoff-Platinchlorid versetzt wird. Die Verbindung besitzt ein Vol.-Gew. = 2,936³³⁾, 3,065³⁴⁾, ist in 150 Thln. Wasser von 15° und 80 Thln. von 100° löslich und zersetzt sich in der Glühhitze unter Zurücklassung von fein zertheiltem metallischen Platin (Platinschwamm). Ueber das Verhalten gegen Ammoniak s. Platinbasen. — Bariumplatinchlorid $\text{BaPtCl}_6 + 4\text{H}_2\text{O}$, nach Topsoë zwei- und eingliedrig,

Vol.-Gew. = 2,868, zerfällt durch absoluten Alkohol in BaCl_2 und PtCl_4 (?) ²⁸⁾ ²⁹⁾ ³⁷⁾ ⁴⁴⁾. — Berylliumplatinchlorid $\text{BePtCl}_6 + 8 \text{H}_2\text{O}$ bildet sich, wenn die gemischten concentrirten Lösungen von Berylliumchlorid und Wasserstoff-Platinchlorid über Schwefelsäure verdunstet werden, und bildet schöne, mehr oder weniger dunkelgelbe, tetragonale, hygroscopische Krystalle, welche in Alkohol leicht, in Aether unlöslich sind, bei 100° die Hälfte ihres Wassergehaltes verlieren und, über 150° erhitzt, sich zersetzen ⁸⁵⁾. — Bleiplatinchlorid $\text{PbPtCl}_6 + 3 \text{H}_2\text{O}$ ²⁸⁾ ($4 \text{H}_2\text{O}$ ³⁹⁾) scheidet sich durch Verdunsten der Lösung von Chlorblei in concentrirter, möglichst neutraler Lösung von Wasserstoff-Platinchlorid aus. Hellgelbe ²⁸⁾ (orange-rothe ³⁹⁾, würfelförmige Krystalle, welche über Schwefelsäure verwitern und sowohl in Wasser, als in Alkohol leicht löslich sind ³⁹⁾. Durch heisses Wasser wird das Salz unter Abscheidung von Bleichlorid zersetzt ²⁸⁾, Vol.-Gew. nach Topsoë = 3,681 ²⁴⁾. — Cadmiumplatinchlorid ²⁸⁾ $\text{CdPtCl}_6 + 6 \text{H}_2\text{O}$, durch Lösen von Cadmiumoxyd in Wasserstoffplatinchlorid erhalten, ist sechsgliedrig und besitzt das spec. Gew. 2,882 ⁸⁴⁾. Das Wasser entweicht bei 100° vollständig. — Cäsiumplatinchlorid Cs_2PtCl_6 , wird wie das Ammoniumsalz erhalten, löst sich in 1266 Thln. Wasser von 20° und 158 Thln. von 100° (Bunsen), nach Crookes ³⁶⁾ in 1308 Thln. von 15° und 261 Thln. von 100°. — Calciumplatinchlorid $\text{CaPtCl}_6 + 9 \text{H}_2\text{O}$ ($8 \text{H}_2\text{O}$ Bonsdorff) bildet hellgelbe, etwas zerfliessliche Krystalle ²⁸⁾; leicht in absolutem Alkohol löslich ⁴⁴⁾. — Cerplatinchlorid $\text{Ce}_2\text{Cl}_6 \cdot 2 \text{PtCl}_4 + 26$ (27) H_2O ⁴⁰⁾, nach Marignac: $4 \text{CeCl}_3 + 3 \text{PtCl}_4$ (Ce zweierthig) + $36 \text{H}_2\text{O}$, bildet kleine viergliedrige, orangefarbige, in Wasser und Alkohol sehr lösliche Tafeln, welche an feuchter Luft zerfliessen und über Schwefelsäure 14,15 Proc., bei 110° 20,04 Proc. Wasser = 18 Mol. verlieren. Ein Salz $2 \text{Ce}_2\text{Cl}_6 + 3 \text{PtCl}_4 + 24 \text{H}_2\text{O}$ (oder $2 \text{CeCl}_3 + \text{PtCl}_4 + 8 \text{H}_2\text{O}$, wenn Ce zweierthig), ist von Holzmänn ⁴³⁾ beschrieben. — Chromplatinchlorid $\text{Cr}_2\text{Cl}_6 \cdot 2 \text{PtCl}_4 + 21 \text{H}_2\text{O}$; grüne, vierseitige, zerfliessliche Prismen, welche bei 100° 10 Mol. Wasser verlieren ⁸¹⁾. — Didymplatinchlorid $\text{Dy}_2\text{Cl}_6 + 2 \text{PtCl}_4 + 21 \text{H}_2\text{O}$ ⁴⁰⁾ ⁴¹⁾. Orangeroth, in feuchter Luft zerfliesslich, in Wasser sehr löslich, verliert über Schwefelsäure 3 Mol. Wasser. Frerichs und Schmidt ⁴²⁾ beschreiben ein Salz $\text{Dy}_2\text{Cl}_6 + 3 \text{PtCl}_4 + 24 \text{H}_2\text{O}$, welches in schön dunkel-orangefarbenen Tafeln krystallisirt. Ein anderes Salz ist von Marignac beschrieben, welcher demselben die Formel $4 \text{DyCl}_3 + 3 \text{PtCl}_4 + 36 \text{H}_2\text{O}$ (Dy zweierthig) giebt und welches isomorph ist mit dem entsprechenden Cer- und Lanthansalz. — Eisenplatinchloride a) $\text{FeCl}_2 + \text{PtCl}_4 + 6 \text{H}_2\text{O}$, sechsgliedrig, sehr leicht löslich ²⁸⁾ ²⁹⁾. Vol.-Gew. = 2,714 ²⁴⁾. b) $\text{Fe}_2\text{Cl}_6 + 2 \text{PtCl}_4 + 21 \text{H}_2\text{O}$, grosse, gelbe, wohlaugebildete, schiefe, vierseitige Prismen, welche bei 100° 10 Mol. Wasser verlieren ⁸¹⁾. — Erbiumplatinchlorid $\text{Er}_2\text{Cl}_6 \cdot 2 \text{PtCl}_4 + 21 \text{H}_2\text{O}$, grosse, tafelförmige, äusserst zerfliessliche Krystalle, welche über Schwefelsäure 7 Mol. Wasser verlieren ⁴⁰⁾. — Indiumplatinchlorid $\text{In}_2\text{Cl}_6 \cdot 5 \text{PtCl}_4 + 36 \text{H}_2\text{O}$, honiggelbe, schiefe, vierseitige Prismen mit schiefen Endflächen, welche an der Luft schnell zerfliessen und bei 100° 18 Mol. Wasser verlieren ⁸¹⁾. — Kaliumplatinchlorid K_2PtCl_6 entsteht leicht als gelber, krystallinischer Niederschlag, wenn die concentrirte Lösung eines Kaliumsalzes mit einer Lösung von Wasserstoffplatinchlorid vermischt wird. Es ist, wie das Ammonium-, Cäsium- und Rubidiumsalz schwer löslich in kaltem Wasser (108 Thle. von 15°, Crookes, 89,3 Thle. von 20°), leichter in heissem (19 Thle. von 100°, Crookes, 19,3 Thle. Bunsen), fast unlöslich in absolutem Alkohol (1 Thl. in 42600 Thln. ⁴⁴⁾). Das specif. Gewicht beträgt 3,344 ⁵³⁾, nach Bödecker 3,586. Die Lösungswärme ist nach Thomsen ¹⁷⁾ = - 13760 Cal., die Bildungswärme für Pt , K_2 , 2KCl = 89500 Cal. Das Salz krystallisirt wie die anderen gleich construirten regulär, meist in Octaëdern. Durch Glühen wird es, jedoch schwierig, zersetzt in metallisches Platin und Kaliumchlorid, welches sich durch Wasser ausziehen lässt; leichter geht diese Zersetzung im Wasserstoffstrom oder bei Gegenwart von organischen Substanzen (Oxalsäure) vor sich. — Mehrere Doppelverbindungen von Platinchlorid mit Kaliumbromid oder von Platinbromid mit Kaliumchlorid in verschiedenen Verhältnissen sind von Pitkin ⁴⁵⁾ beschrieben. Eine eigenthümliche Doppelverbindung von der Zusammensetzung $\text{K}_2\text{PtCl}_6 \text{CyO} + \text{H}_2\text{O}$ (?) erhielten Clarke und Owens ⁴⁶⁾ durch Einwirkung von Kaliumcyanat auf Wasserstoffplatinchlorid in alkoholischer Lösung. — Kobalt-, Kupfer- (Vol.-Gew. = 2,734), Magnesium- (Vol.-Gew. = 2,437), Mangan- (Vol.-Gew. = 2,692), Nickel- (Vol.-Gew. = 2,789) und Zink-

platinchlorid sind sämmtlich nach der Formel $\text{R PtCl}_6 + 6 \text{H}_2\text{O}$ zusammengesetzt, leicht löslich und krystallisiren mehr oder weniger gelb gefärbt, sechsgliedrig; sie werden durch Vermischen der Lösungen des Wasserstoffplatinchlorids und Chlormetalles oder durch Auflösen der Oxyde resp. Carbonate in Wasserstoffplatinchlorid

erhalten²⁸⁾ 29). — Bei einer Temperatur unter 20° krystallisiren das Magnesium- und Mangansalz mit 12 Mol. Wasser in unregelmässig ausgebildeten, sechsgliedrigen Krystallen. Das specifische Gewicht des Magnesiumdoppelsalzes ist = 2,06, das des Mangansalzes = 2,112³⁴⁾. — Lanthanplatinchlorid La_2PtCl_6 . $2\text{PtCl}_4 + 27\text{H}_2\text{O}$ bildet grosse quadratische Tafeln (nach Marignac $4\text{LaCl}_3 + 3\text{PtCl}_4 + 36\text{H}_2\text{O}$, La zweiwerthig) von Orangefarbe, ist sehr löslich und verliert über Schwefelsäure 10 Mol. und bei 100° bis 110° 18 Mol. Wasser⁴⁰⁾ 41). Frerichs und Schmidt beschreiben ein Salz $\text{La}_2\text{PtCl}_6 + 3\text{PtCl}_4 + 24\text{H}_2\text{O}$ ⁴²⁾. — Lithiumplatinchlorid $\text{Li}_2\text{PtCl}_6 + 6\text{H}_2\text{O}$ bildet sechsgliedrige, orangegelbe Krystalle, welche an der Luft verwittern und dabei matt werden (zerfliesslich sind⁴³⁾, leicht in Wasser und Alkohol, nicht in Aether löslich. Das Wasser entweicht bei 180°. — Natriumplatinchlorid $\text{Na}_2\text{PtCl}_6 + 6\text{H}_2\text{O}$, krystallisirt in hellrothen, durchsichtigen, dem eingliedrigen System angehörenden Krystallen, isomorph mit dem Bromid, ist in Wasser und Alkohol leicht löslich und zwar nach Precht⁴⁷⁾ in absolutem Alkohol leichter löslich, als in 95 proc., in Aether unlöslich. Die Lösungswärme des wasserfreien Salzes beträgt 8540 Cal., die des wasserhaltigen — 10630 Cal.¹⁶⁾; die Bildungswärme für $\text{PtCl}_4, 2\text{NaCl} = 73\,720\text{ Cal.}^{17)}$. Das specif. Gewicht des wasserhaltigen Salzes nach Topsoë²⁴⁾ = 2,5. — Nitrosochlorid-Platinchlorid. Die Lösung des Wasserstoffplatinchlorids mit rauchender Salpetersäure behandelt, giebt einen gelben Niederschlag, welcher, durch Asbest filtrirt und über Schwefelsäure getrocknet, die Zusammensetzung $\text{PtCl}_4 + \text{N}_2\text{O}_2\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O}$ besitzt. Braungelbes, zerfliessliches Pulver, welches sich in Wasser unter Entwicklung von Stickstoffoxyd löst, von Kalilauge aber ohne Gasentwicklung unter Bildung von Salpetersäure zersetzt wird⁴⁷⁾. Eine ähnliche, wahrscheinlich hiermit identische Verbindung ist schon früher von Boyé und Rogers durch Verdampfen des Platinchlorids mit Königswasser erhalten worden und scheint sich stets neben Wasserstoffplatinchlorid beim Auflösen von Platin in Königswasser zu bilden. — Phosphorchlorür-Platinchlorid $\text{PCl}_3 \cdot \text{PtCl}_4$. Das von Schützenberger dargestellte Phosphorplatinchlorür vereinigt sich direct mit 2 At. Chlor und giebt diese Verbindung. Orangegelbes Pulver, welches, der Luft ausgesetzt, Dämpfe von Salzsäure ausstösst und zerfliesslich ist, bei 200° in PCl_3 und PtCl_4 (?) zerfällt¹⁹⁾. Der von Baudrimont²¹⁾ durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Platin erzeugte Körper war wahrscheinlich ein Gemenge von diesem Körper mit $\text{PCl}_3 \cdot \text{PtCl}_4$ — Quecksilberplatinchlorid. Quecksilberchlorür wird durch Platinchlorid unter Abscheidung von Quecksilber zersetzt; die Lösung liefert durch Verdunsten zuerst Krystalle von Quecksilberchlorid und zuletzt eine dunkelbraune, nicht krystallinische, zerfliessliche Masse, welche jedenfalls eine Doppelverbindung von Quecksilberchlorid mit Platinchlorid ist, aber nicht von constanter Zusammensetzung erhalten wurde³⁹⁾. — Rubidiumplatinchlorid Rb_2PtCl_6 , ähnlich dem Cäsiumplatinchlorid, regulär, in kaltem Wasser sehr schwer löslich [in 740 Thln. Wasser von 15° und 157 Thln. von 100°, Crookes³⁶⁾; in 709 Thln. Wasser von 20° und 158 Thln. von 100°, Bunsen]. — Silberplatinchlorid. Silberchlorid löst sich in sehr concentrirten Lösungen von Wasserstoffplatinchlorid reichlich, scheidet sich aber nach einiger Zeit unverändert wieder aus³⁸⁾. Der Niederschlag, welchen eine Lösung von 1 Mol. Wasserstoffplatinchlorid mit 2 Mol. Silbernitrat in der Kälte giebt, hat die Zusammensetzung $2\text{AgCl}, \text{PtCl}_4$; er wird schon durch kaltes Wasser zerlegt in Silberchlorid und sich lösendes Platinchlorid. In der Wärme oder auf Zusatz von 4 Mol. Silbernitrat entsteht eine Verbindung $\text{PtCl}_2(\text{OH})_2, 2\text{AgCl}$ ²⁵⁾ (s. auch Platin-oxychlorid S. 689). Wird eine ganz neutrale, mit viel Ammoniak versetzte Lösung von Platinchlorid sofort mit einer ammoniakalischen Silberlösung vermisch, so entsteht ein Niederschlag von der Zusammensetzung $\text{Ag}_2\text{PtCl}_6, 2\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$, der bei 100° das Wasser verliert und in Wasser unlöslich ist; durch Kali wird schon in der Kälte das Ammoniak vollständig ausgetrieben³⁹⁾. — Strontiumplatinchlorid $\text{SrPtCl}_6 + 8\text{H}_2\text{O}$, sechsgliedrig, leicht löslich in Wasser²⁹⁾. — Thoriumplatinchlorid $\text{ThCl}_4 \cdot \text{PtCl}_4 + 12\text{H}_2\text{O}$. Orangerothe, sehr zerfliessliche Tafeln³⁰⁾. — Thalliumplatinchlorid $2\text{TlCl}_2 + \text{PtCl}_4$ entsteht als gelber Niederschlag, wenn Lösungen der Thalliumoxydulsalze mit Wasserstoffplatinchlorid versetzt werden. In Wasser ausserordentlich schwer löslich, 1 Thl. in 15585 Thln. Wasser von 15° und 1948 Thln. von 100°³⁶⁾. — Vanadiumoxyplatinchlorid $\text{VOCl}_2 \cdot \text{PtCl}_4 + 10\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ bildet sich, wenn Vanadinsäure in starker Salzsäure bei Gegenwart von Wasserstoffplatinchlorid aufgelöst wird als dunkelgrüne Krystallmasse, aus deren Lösung bei Gegenwart von überschüssigem Platinchlorid prachtvoll grüne tafelförmige Krystalle sich ausscheiden⁵⁰⁾. — Yttriumplatinchlorid $2\text{Y}_2\text{Cl}_6 \cdot 5\text{PtCl}_4 + 52\text{H}_2\text{O}$ (51 H_2O , Nilson⁵¹⁾). Grosse, gut ausgebildete, tief orangegelbe Krystalle, welche über Schwefelsäure 18 Mol. Wasser verlieren⁴⁶⁾. —

Zinnplatinchlorid $\text{SnCl}_4 \cdot \text{PtCl}_4 + 12\text{H}_2\text{O}$, grosse, hellgelbe, dünne, tafelförmige Krystalle ³¹⁾. — Zirconoxyplatinchlorid $\text{ZrOCl}_2 \cdot \text{PtCl}_4 + 12\text{H}_2\text{O}$, kleine, honiggelbe, rhombische Tafeln, vielleicht isomorph mit Thoriumplatinchlorid ³¹⁾. Pa.

Platincyanide. Platincyanür. Durch Glühen des Quecksilberplatincyanürs ¹⁾, Ammoniumplatincyanürs ²⁾, sowie durch Zersetzung der Platincyanwasserstoffsäure ³⁾ ⁴⁾ oder der concentrirten Lösungen löslicher Platincyanmetalle mittelst Schwefelsäure oder Salpetersäure ¹⁾ ²⁾ erhält man einen gelben bis braungelben, in Wasser, Säuren und Alkalien unlöslichen Körper, der die der Formel PtCy_2 , (PtCy_3 ⁵⁾) entsprechende Zusammensetzung zu besitzen scheint. Nach Rössler ¹⁰⁾ erhält man einen Niederschlag von derselben Zusammensetzung, wenn eine genau neutralisirte Lösung von Platinchlorür mit einer Lösung von Quecksilbercyanid vermischt wird. Derselbe ist von gelblich-weisser Farbe, löst sich in Cyanwasserstoffsäure und wird durch längeres Kochen aus dieser Lösung wieder gefällt. — Besser bekannt und genauer untersucht sind die Doppelverbindungen, welche das Platincyanür mit anderen Cyanmetallen eingeht. Diese reihen sich den Verbindungen des Eisenyanürs mit anderen Cyanmetallen an, insofern Säuren aus ihnen nicht unmittelbar Blausäure entwickeln und das Platin durch die gewöhnlichen Reagentien nicht nachgewiesen werden kann. Sie sind insbesondere ausgezeichnet durch prachtvollen Di- oder Trichroismus. Viele dieser Doppelverbindungen vereinigen sich wieder unter einander zu Tripelverbindungen, welche zum Theil ein fast noch schöneres Farbenspiel als die einfachen Salze zeigen ⁶⁾ ³⁸⁾.

Durch Einwirkung von Chlor, Brom, Jod oder Salpetersäure entstehen aus diesen Doppelcyanüren andere Verbindungen, in denen ein höheres Cyanid des Platins PtCy_4 (oder PtCy_3 s. später) als Bestandtheil enthalten ist. Die Angaben über viele derselben sind jedoch zweifelhaft und machen weitere Untersuchungen wünschenswerth.

Als Ausgangspunkt für die Darstellung der Doppelcyanüre dient das nach dem Entdecker Gmelin-Salz genannte Kaliumplatincyanür K_2PtCy_4 , welches nach Gmelin ¹⁾ durch Schmelzen von Cyankalium oder Blutlaugensalz mit Platin-

Platincyanide: ¹⁾ Handwb. 1. Aufl. 6, S. 579. — ²⁾ Weselsky, Wien. Acad. Ber. 20, S. 282; J. pr. Chem. 69, S. 276. — ³⁾ Quadrat, Ann. Chem. 63, S. 164. — ⁴⁾ Schafarik, Wien. Acad. Ber. 17, S. 57; J. pr. Chem. 66, S. 385. — ⁵⁾ Ueber optische u. a. physikal. Eigensch. d. Platincyanmetalle: Böttger, Ann. Phys. 97, S. 333; Jahresber. d. phys. Ver. z. Frankfurt a. M. 1855/1856; JB. 1857, S. 273; Graillich, Krystallograph.-optische Untersuch., Wien 1858; Greiss, Ann. Phys. Jubelbd. S. 106, 645; Haidinger, Ann. Phys. 71, S. 324; 77, S. 89; Stokes, Ebend. 96, S. 541; Werther, J. pr. Chem. 65, S. 349; Hagenbach, Ann. Phys. Jubelbd. S. 310, 413; 146, S. 402; Lommel, Ann. Phys. [2] 8, S. 634; 9, S. 108; v. Lang, Ebend. 135, S. 29. — ⁶⁾ Martius, Inaug.-Dissert. über d. Cyanverbind. d. Platins, Göttingen 1860; Ann. Chem. 117, S. 374. — ⁷⁾ Claus, Beitr. z. Chem. d. Platinmetalle, Dorpat 1854; JB. 1855, S. 445. — ⁸⁾ Knop, Chem. Centr. 1859, S. 17; JB. 1859, S. 274. — ⁹⁾ Deville u. Debray, Compt. rend. 82, p. 241; JB. 1876, S. 299. — ¹⁰⁾ Rössler, Zeitschr. Chem. 1866, S. 175; JB. 1866, S. 290. — ¹¹⁾ v. Thann, Ann. Chem. 107, S. 315. — ¹²⁾ Schwarzenbach, Vierteljahrsschr. pr. Pharm. 11, S. 26; JB. 1862, S. 219. — ¹³⁾ Quadrat, Ann. Chem. 70, S. 300. — ¹⁴⁾ Weselsky, J. pr. Chem. 103, S. 506. — ¹⁵⁾ Schabus, Wien. Acad. Ber. 1850, S. 589; JB. 1850, S. 360. — ¹⁶⁾ Toscynsky, Zeitschr. Chem. 1871, S. 276; Chem. Centr. 1871, S. 564. — ¹⁷⁾ Ditscheiner, Wien. Acad. Ber. 50, S. 373; JB. 1865, S. 293. — ¹⁸⁾ Czudnowitz, J. pr. Chem. 80, S. 16. — ¹⁹⁾ Topsoë, Koen. Svenska Vetenskaps Akademiens Handlingar II, 1874; Wien. Acad. Ber. 73. — ²⁰⁾ Jolin, Bull. soc. chim. [2] 21, p. 535. — ²¹⁾ Cleve, Ebend. [2] 21, p. 116, 198, 248. — ²²⁾ Cleve, Compt. rend. 91, p. 381; JB. 1880, S. 305. — ²³⁾ Rössler, Zeitschr. Chem. 1866, S. 175; JB. 1866, S. 292. — ²⁴⁾ Werther, J. pr. Chem. 76, S. 186. — ²⁵⁾ Richard u. Bertrand, Bull. soc. chim. [2] 34, p. 630; JB. 1880, S. 364. — ²⁶⁾ Hadow, Chem. Soc. J. 13, p. 106; JB. 1860, S. 226. — ²⁷⁾ Debus, Chem. Soc. J. [2] 4, p. 345; J. pr. Chem. 100, S. 30. — ²⁸⁾ Rammelsberg, Ann. Phys. 73, S. 116. — ²⁹⁾ Friswell, Chem. Soc. J. [2] 9, p. 461; Ann. Chem. 150, S. 383; Friswell u. Greenaway, Chem. News 35, p. 272; Ber. 1877, S. 1858. — ³⁰⁾ Scholz, Wien. Acad. Ber. [2] 82, S. 1233; JB. 1881, S. 320. — ³¹⁾ Gerhardt, Laur u. Gerhardt, Compt. rend. 1850, p. 145; JB. 1849, S. 303; 1850, S. 360. — ³²⁾ Blomstrand, J. pr. Chem. [2] 3, S. 207; Ber. 1868, S. 202. — ³³⁾ Holst, Bull. soc. chim. [2] 22, p. 347; JB. 1874, S. 298. — ³⁴⁾ Naumann, J. pr. Chem. 37, S. 465. — ³⁵⁾ Holst, Ber. 1875, S. 124. — ³⁶⁾ v. Rath, Ann. Phys. 110, S. 110. — ³⁷⁾ Cleve, Ber. 1873, S. 1467 (Corr.). — ³⁸⁾ Wilm, Ebend. 1886, S. 950, 963; 1887, Ref. S. 313.

schwamm und Extraction der schwarzen, halbgeflossenen Masse mit Wasser, nach Claus⁷⁾ durch Zusammenschmelzen von Platinsalmiak mit $1\frac{1}{2}$ Thln. Cyankalium oder nach Knop⁸⁾ durch Lösen von Platinchlorür in der erwärmten Lösung von Cyankalium dargestellt wird. Ueber andere Methoden zur Darstellung des Gmelin'schen Salzes s. ⁶⁾ ⁹⁾. Quadrat³⁾ hat nach der Methode von Knop ein Salz von anderer, complicirter Zusammensetzung erhalten, welches wiederum den Ausgangspunkt für eine Reihe ähnlich constituirter Verbindungen bildet. Da jedoch die letzteren von anderen Autoren⁴⁾ ³¹⁾ nicht wieder erhalten werden konnten, ihre Existenz an und für sich unwahrscheinlich ist, kann wohl angenommen werden, dass die von Quadrat angegebene Zusammensetzung der von ihm untersuchten Salze zum grossen Theile wenigstens auf eine geringe Verunreinigung zurückzuführen ist, zumal namentlich Farbe und Aussehen des Kaliumplatincyanürs schon durch geringe Beimengung des Natriumsalzes wesentlich verändert werden³⁸⁾. Einzelbeschreibung der wichtigsten Doppelcyanüre:

Aethylplatincyanür¹¹⁾ $(C_2H_5)_2PtCy_4 + 2H_2O$. Behandelt man die Lösung von Platincyanwasserstoff in absolutem Alkohol mit trockenem salzsauren Gas, so erwärmt sich die Flüssigkeit in Folge der schnellen Absorption und erstarrt nach dem Erkalten zu einem Krystallbrei, der aus vielen kleinen morgenrothen Krystallen zusammengesetzt ist und schnell abfiltrirt, über concentrirter Schwefelsäure und Kali mit grosser Vorsicht getrocknet werden muss. Dieselbe Verbindung bildet sich auch, wenn Aethyljodid auf Silberplatincyanid bei gewöhnlicher Temperatur einwirkt, lässt sich alsdann jedoch nicht von dem gleichzeitig gebildeten Silberjodid isoliren. Die Krystalle gehören dem eingiedrigen System an und scheinen isomorph mit Kaliumplatincyanür zu sein. Unter dem Mikroskop erscheint die Verbindung braun in verschiedenen Nuancen; jedoch zeigt die Oberfläche Farben, die von farblos bis dunkel stahlblau variiren. Das Salz löst sich in Alkohol ausserordentlich leicht, wird durch Wasser zersetzt in Platincyanwasserstoff und Alkohol, und zersetzt sich auch, indem es sich dunkler färbt, beim Stehen an der Luft. Längere Zeit im Wasserbade erhitzt werden die Krystalle citronengelb und verwandeln sich zuletzt in wasserfreie Platincyanwasserstoffsäure. Durch trocknes Ammoniak werden sie erst blau, dann milchweiss gefärbt und verwandeln sich in Ammoniumplatincyanür; über die Einwirkung von wässrigem Ammoniak s. Platinbasen. — Aluminiumplatincyanür ist von Quadrat³⁾ durch Wechselersetzung des Kaliumsalzes mit Aluminiumsulfat dargestellt worden; es bildet gelbe, sternförmig gruppirte Krystalle, welche sehr zerfliesslich sind, bei 100° sich rothbraun färben und höher erhitzt wie Zunder verbrennen. — Ammoniumplatincyanür $(NH_4)_2PtCy_4 + 2H_2O$ (?) entsteht durch Einwirkung von Ammoniak auf Aethylplatincyanür¹⁾, durch Einwirkung von weissem Präcipitat auf Kaliumplatincyanür¹²⁾, durch Sättigung der Platincyanwasserstoffsäure mit Ammoniak¹³⁾, durch Wechselersetzung zwischen Kaliumplatincyanür und Ammoniumsulfat¹³⁾, endlich durch Fällung der Lösung des Bariumsalzes durch ein Gemisch von Ammoniak und Ammoniumcarbonat⁴⁾. Nach Schafarik⁴⁾ bildet das nach der letzten Methode dargestellte Salz citronengelbe, lange, dünne Prismen mit prächtig blauem Farbenschiller, die sich im gleichen Gewichte Wasser, leichter noch in absolutem Alkohol lösen. Werden sehr concentrirte Lösungen mit Ammoniak versetzt, im Wasserbade verdampft, so bilden sich farblose, durchsichtige Nadeln mit demselben lasurblauen Schiller, welche an der Luft sogleich gelb werden. Nach anderen Angaben ist das normale Salz farblos, wird aber an der Luft durch Ammoniakverlust gelb¹⁾. Bei 150° (auch über Schwefelsäure¹⁾) entweicht sämmtliches Wasser, über 300° tritt Zersetzung in Platincyanür und Ammoniumcyanid ein. — Bariumplatincyanür $BaPtCy_4 + 4H_2O$, durch Zersetzung des Kupfersalzes mittelst Aetzbaryt³⁾ ¹³⁾, sowie durch Sättigung der Platincyanwasserstoffsäure mit Bariumcarbonat⁴⁾ darstellbar. Weselsky²⁾ empfiehlt, in ein inniges Gemisch von 2 Thln. Platinchlorür (oder Wasserstoffplatinchlorid¹⁴⁾) und 3 Thln. Bariumcarbonat mit 10 Thln. Wasser nahe bei der Siedehitze Cyanwasserstoffsäure so lange einzuleiten, als noch Kohlensäure entweicht. Aus der heiss filtrirten Lösung krystallisirt das Salz heraus und wird durch mehrmaliges Umkrystallisiren gereinigt. Tief citronengelbe, durchsichtige Krystalle, welche auf den Prismenflächen violettblau schillern, in der Axenrichtung mit gelbgrüner Farbe durchsichtig sind. Das Salz ist in heissem Wasser löslicher, als in kaltem, färbt sich bei 140° bis 150° (unter Verlust des Wassers⁴⁾) orange, mit einem Stich ins Braune, dann grünlich und zuletzt weiss¹³⁾. Ueber Schwefelsäure verliert es die Hälfte des Wassers⁴⁾. Das von Quadrat³⁾ (s. oben) beschriebene Salz $Pt_6Ba_6Cy_{22} + 22H_2O$ krystallisirt nach Schabus¹⁵⁾ (zwei- und eingiedrig. Die Krystalle sind in der Hauptaxe betrachtet zeisiggrün, senkrecht darauf schwefelgelb, lösen sich in 33 Thln. Wasser von 16°, in heissem leichter und besitzen ein

Vol.-Gew. = 3,054. Das Bariumplatincyanür bildet mit Kaliumplatincyanür (Grailich⁶) sowie mit Rubidiumplatincyanür (Ditscheiner¹⁷) ein zwei- und eingliedrig krystallisirendes Tripelsalz $K_2(Rb)_2PtCy_4 + BaPtCy_4 + nH_2O$. — Berylliumplatincyanür, durch Wechselersetzung des Kaliumsalzes mit Berylliumsulfat erhalten, ist unterhalb 300° wasserhaltig und goldgelb, bei 300° färbt es sich orange, in höherer Temperatur roth und grün¹⁸). — Bleiplatincyanür $PbPtCy_4$ scheidet sich während des Erkaltes in Krystallen aus, wenn die kochend gesättigten Lösungen von Kaliumplatincyanür und einem Bleisalz gemischt werden. Dieselben sind gelblichweiss mit bläulichem Flächenschiller, werden, an der Luft erwärmt, erst gelblich, dann weiss⁶). — Cadmiumplatincyanür $CdPtCy_4$. Die Lösung des Kaliumplatincyanürs giebt mit Cadmiumchloridlösung einen krystallinischen Niederschlag, welcher getrocknet eine gelblichweisse Farbe und blauen Flächenschiller zeigt, sich beim Erwärmen erst weiss färbt und dann verglimmt. Durch Lösen in Ammoniak erhält man $Pt(NH_3)_2Cy_2, CdCy_2 + H_2O$, eine in schönen grossen Nadeln krystallisirende Verbindung⁶). — Calciumplatincyanür $CaPtCy_4 + 5H_2O$, wie das Bariumsalz dargestellt, krystallisirt zweigliedrig und zeichnet sich durch ausserordentlichen Glanz und Reichthum der Farbe aus; stark diamagnetisch (Grailich⁶). Die Krystalle werden bei 100° rothbraun, dann blau (unter Verlust von 3 Mol. H_2O rosenroth⁴), bei 180° gelb¹⁸). Das Calciumplatincyanür bildet mit Calciumchlorid¹⁸), ferner mit Kaliumplatincyanür (zwei- und eingliedrig) und mit Ammoniumplatincyanür (viergliedrig) krystallisirende Tripelverbindungen [Grailich⁶), Martius⁶)]. — Cerplatincyanür $Ce_2Cy_6 + 3PtCy_2 + 18H_2O$, durch Wechselersetzung von Bariumplatincyanür und Cersulfat erhalten, bildet schön gelbe, stark fluorescirende Prismen des zwei- und eingliedrigen Systems (isomorph mit dem Lanthan- und Didymsalz) mit lasurblauen Flächen- und zeisigrünem Axenschimmer. Die Krystalle haben ein Vol.-Gew. = 2,557, verlieren über Schwefelsäure 9 (6²⁰) Mol., bei 100° 15 Mol.²⁰) Wasser, lassen sich jedoch ohne Zersetzung nicht wasserfrei erhalten¹⁸),¹⁹). — Cinchoninplatincyanür bildet farblose, nadelförmige Krystalle, welche leicht in Alkohol, schwer in Wasser löslich sind⁶). — Didymplatincyanür $Di_2Cy_6 + 3PtCy_2 + 18H_2O$, schmutzig gelb mit bläulichem Reflex, färbt sich an der Luft roth und verliert allmählig 14 H_2O , durch deren Verlust es gelb oder weiss wird. Dieselbe Wassermenge entweicht bei 100°²¹). Die stark glänzenden Krystalle gehören dem zwei- und eingliedrigen System an, ihr Vol.-Gew. ist 2,679¹⁹). — Eisen(cyanür)platincyanür ist ein bläulichweisser, Eisen(cyanid)platincyanür ein fleischfarbiger Niederschlag, der an der Luft sich theilweise grün färbt³),¹³). — Erbiumplatincyanür $2ErCy_3 + 3PtCy_2 + 21H_2O$ ist zweigliedrig, dunkelroth mit lebhaft grünem Metallglanz. Vol.-Gew. 2,620²²)¹⁹). — Kaliumplatincyanür $K_2PtCy_4 + 3H_2O$ (Darstellung s. oben) krystallisirt in Formen des zweigliedrigen Systems (Grailich⁶) und erscheint bei durchfallendem und quer auf die Säulenaxe fallendem Lichte gelb, bei in der Richtung der Axe auffallendem Lichte lebhaft blau; an der Luft verwittern die Krystalle schnell, werden undurchsichtig und rosenroth, verlieren bei 100° alles Wasser und zersetzen sich in der Glühhitze. In heissem Wasser löst sich das Salz sehr leicht; Schwefelsäure löst es in der Kälte ohne Entwicklung von Blausäure, scheidet aber beim Erhitzen Platincyanür (?) ab. Die Lösung giebt mit Metallsalzen verschiedenartig gefärbte Niederschläge der betreffenden Metallplatincyanüre (s. d.). Das Kaliumplatincyanür besitzt grosse Neigung, mit anderen Metallplatincyanüren (s. d.) sich zu Tripelverbindungen zu vereinigen; Rössler²³) beschrieb eine Doppelverbindung von Kaliumplatincyanür mit Kaliumpalladiumcyanür. — Kupferplatincyanür ist ein voluminöser, blaugrüner Niederschlag, der sich nach 24 Stunden klar absetzt, aber schwer auszuwaschen ist. Alkalien und alkalische Erden scheiden Kupferoxyd ab⁴), Schwefelwasserstoff Schwefelkupfer unter Bildung von Platincyanwasserstoff³). Aus der ammoniakalischen Lösung scheinen sich bei langsamem Verluften je nach der Menge des Ammoniaks verschiedene Verbindungen auszuscheiden; die ammoniakreichere Lösung liefert lasurblaue Krystalle, welche in Wasser, Alkohol und Aether löslich sind, an der Luft allmählig Ammoniak abgeben und annähernd der Formel $PtCu(NH_3)_2Cy_2 + H_2O$ entsprechen. — Lanthanplatincyanür $2LaCy_3 + 3PtCy_2 + 18H_2O$ (isomorph dem Ce- und Di-Salz) hat ein Vol.-Gew. = 2,626, verliert über Schwefelsäure unter Rothfärbung 9 Mol. (13 Clave²¹), im Vacuum, indem es sich schmutzig gelbbraun färbt, 15 Mol.¹⁸)¹⁹), bei 100° bis 110° 14 Mol. Wasser²¹). — Lithiumplatincyanür giebt mit Kaliumplatincyanür eine Tripelverbindung $K_2PtCy_4 + Li_2PtCy_4 + 6H_2O$, welche in Formen des zwei- und eingliedrigen Systems krystallisirt¹⁶). — Magnesiumplatincyanür $MgPtCy_4 + 7H_2O$. Behufs Darstellung dieses schönen Salzes verdampft man die gemischten Lösungen des Kaliumsalzes und Magnesiumsulfats

zur Trockniss und behandelt den Rückstand mit Alkohol oder sättigt die Platin-cyanwasserstoffsäure mit Magnesiumcarbonat. Es krystallisirt aus heiss gesättigter wässriger Lösung in blutrothen Krystallen des viergliedrigen Systems mit prachtvollem Farbenspiel; aus der Lösung des scharf entwässerten Salzes in heissem, absolutem Alkohol krystallisiren während des Erkaltes zarte, weisse, atlasglänzende Krystalle, welche bei Luftzutritt gelb werden und sich nachher zu carminrothen, goldglänzenden Krystallkrusten zusammenziehen. Wird die alkoholische Lösung an der Luft (über Schwefelsäure²⁵) verdampft, so erhält man citronengelbe, rectanguläre Tafeln mit blauem Flächenschimmer⁴). Das gelbe Salz, welches nur 6 Mol.²) (5 Mol.²⁴) Wasser enthält, krystallisirt auch aus einer gesättigten, heissen, wässrigen Lösung des gewöhnlichen Magnesiumsalzes, wenn dieselbe einer Temperatur, welche 45⁰ bis 50⁰ nicht übersteigen darf, ausgesetzt wird. Das rothe Salz verliert bei 150⁰ 5 Mol. Wasser, wird farblos und bei 200⁰ bis 300⁰ völlig wasserfrei und orangegeb. Das gelbe Salz verliert bei 100⁰ bis 150⁰ 3 Mol. Wasser und wird weiss. Nur das gelbe Salz zeigt die Erscheinung der Fluorescenz. Das Magnesiumplatincyanür geht mit Vorliebe Verbindungen mit anderen Doppelcyanüren ein. Es sind folgende dargestellt und beschrieben: Magnesiumplatincyanür $\text{MgPtCy}_4 + \text{MgPdCy}_4 + 14 \text{H}_2\text{O}$, orangeroth, ohne Flächenschiller, wird schon unter 100⁰ smaragdgrün, dann farblos und bei 200⁰ wasserfrei und citronengelb; das entwässerte Salz nimmt durch Anhauchen oder Anfeuchten das Wasser wieder auf, wobei der umgekehrte Farbenwechsel beobachtet wird; die wässrige Lösung ist vollkommen farblos¹⁰). — Ammoniummagnesiumplatincyanür $(\text{NH}_4)_2\text{MgPt}_2\text{Cy}_8 + 6 \text{H}_2\text{O}$, kirschrothe, fluorescirende Krystalle des zweigliedrigen Systems¹⁷). — Berylliummagnesiumplatincyanür $\text{BeMgPt}_2\text{Cy}_{12} + 6 \text{H}_2\text{O}$, farblose Krystalle¹⁶). — Kaliummagnesiumplatincyanür $\text{K}_2\text{MgPt}_2\text{Cy}_8 + 7 \text{H}_2\text{O}$, eingliedrige (sechsgliedrige²⁶), im reflectirten Lichte stahlblau glänzende (farblose²⁶) Krystalle, welche bei 100⁰ 5 Mol. Wasser, den Rest erst bei einer höheren Temperatur verlieren, und beim Umkrystallisiren in die einzelnen Salze zerfallen²⁶) (Grailich⁶). — Methyaminplatincyanür bildet sich nach Debus²⁷) neben Methyllummoniumcyanür, wenn ein trockenes Gemenge von Cyanwasserstoff und Wasserstoff über auf 110⁰ erhitztes Platinschwarz geleitet wird. — Natriumplatincyanür $\text{Na}_2\text{PtCy}_4 + 3 \text{H}_2\text{O}$, durch Zersetzung des Kupfersalzes mit überschüssigem Natriumcarbonat oder Wechselzersetzung zwischen Bariumsalz und Natriumsulfat erhalten, bildet grosse, lebhaft glänzende Krystalle des zweigliedrigen Systems (Grailich⁶), in Wasser und Alkohol löslich¹³)⁴). Eine Doppelverbindung des Natriumsalzes mit dem Kaliumsalze von der Zusammensetzung $\text{KNaPtCy}_4 + 3 \text{H}_2\text{O}$ erhielt Martius⁹) durch Zersetzung des Kupfersalzes mit einer Lösung von Kalium-Natriumcarbonat; dieselbe bildet prächtig orange-farbige Nadeln (mit stahlblauem Reflex) des zwei- und eingliedrigen Systems (Grailich⁶), welche an der Luft ausserordentlich beständig sind, bei 120⁰ jedoch sämmtliches Krystallwasser verlieren²⁸). — Nickelplatincyanür ammoniak $\text{NiPtCy}_4 + 2 \text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$ erhält man nach Knop und Schnedermann¹) durch Fällung des Kaliumsalzes mit einer zur Ausfällung nicht hinreichenden Menge von in Ammoniak gelöstem Nickelhydroxyd; violette, nadelförmige Krystalle. — Quecksilber(cyanür)platincyanür. Eine Lösung von Kaliumplatincyanür giebt mit einer solchen von Quecksilberoxydulnitrat einen weissen Niederschlag, der bei weiterem Zusatz des letzteren Salzes gelbgrün, zuletzt schön blau wird. Durch Waschen mit heissem Wasser wird der blaue Niederschlag wieder weiss, während Quecksilberoxydulnitrat gelöst wird. Der weisse Niederschlag ist Quecksilberplatincyanür, der blaue dagegen eine Verbindung desselben mit Quecksilberoxydulnitrat von der Formel $\text{Hg}_2\text{N}_2\text{O}_6 + 10 \text{H}_2\text{O} + 5 \text{Hg}_2\text{PtCy}_4$ ²⁹). Wird das Salz im Platintiegel geglüht, so bleibt Platincyanür (?) zurück⁴)³). Mit Quecksilberchlorid giebt Kaliumplatincyanür einen weissen Niederschlag, der in Salzsäure löslich, in Wasser und Salpetersäure unlöslich ist³). — Rubidiumplatincyanür bildet grünlich-gelbe, schwach fluorescirende Prismen des zwei- und eingliedrigen Systems¹⁷). — Silberplatincyanür ist ein flockiger, weisser, am Lichte sich nicht schwärzender Niederschlag³); wird die Lösung von Kaliumplatincyanür mit der ammoniakalischen Lösung von Silbercarbonat vermischt, so erhält man nach Knop und Schnedermann farblose oder schwach gelb gefärbte Schuppen eines Salzes von der Zusammensetzung $\text{Ag}_3\text{PtCy}_4 + 2 \text{NH}_3$ ¹). — Strontiumplatincyanür $\text{SrPtCy}_4 + 3 \text{H}_2\text{O}$, wie das Calcium- und Bariumsalz dargestellt, bildet milchfarbige Tafeln oder farblose bis gelbliche, prismatische Krystalle des zweigliedrigen⁶) Systems, welche in axialer Richtung violett schimmern. Ueber Schwefelsäure färben sich dieselben in 24 Stunden prachtvoll purpurviolett mit goldgrünem, metallischem Oberflächenschimmer, und erhalten in wenigen Tagen durch Aufnahme von Wasser an der Luft ihr früheres

Ansehen wieder. Bei 100° wird das Salz trübe, tief orangefarbig mit lasurblauem Flächenschimmer, bei 150° weiss und wasserfrei⁴⁾. Eine Doppelverbindung mit Kaliumplatincyanür $\text{SrPtCy}_4 + \text{K}_2\text{PtCy}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$ bildet zwei- und eingliedrige (Graulich⁵⁾ Krystalle von gelber Körperfarbe mit blauem Flächenschiller⁶⁾. — Thalliumplatincyanür Pt_2Cy_4 wird durch Wechselzersetzung zwischen Bariumplatincyanür mit Thalliumsulfat, auch durch Sättigung der Platincyanwasserstoffsäure mit Thalliumcarbonat in Form vollkommen farbloser Krystalle erhalten. Wendet man im letzteren Falle einen Ueberschuss von Thalliumcarbonat an oder vermischt man die heisse Lösung von Kaliumplatincyanür mit überschüssigem Thalliumcarbonat, so erhält man prachtvoll carmoisinrothe Prismen mit intensiv grünem Metallglanzschimmer eines Salzes von der Formel $\text{PtTl}_2\text{Cy}_4 + \text{Tl}_2\text{CO}_3$, welche in heissem Wasser schwer, in kaltem unlöslich sind. Die wässrige Lösung ist farblos und scheidet, erkaltend, das Salz nicht wieder aus; dagegen lässt sich dasselbe aus einer verdünnten Lösung von Thalliumcarbonat ohne Veränderung umkrystallisiren²⁹⁾. — Thoriumplatincyanür $\text{ThPt}_2\text{Cy}_6 + 16\text{H}_2\text{O}$ krystallisirt zweigliedrig und hat ein spec. Gew. = 2,461¹⁹⁾ 21). — Wasserstoffplatincyanür, Platincyanwasserstoffsäure, H_2PtCy_4 erhält man, wenn man das in Wasser vertheilte Kupfersalz durch Schwefelwasserstoff zersetzt, die Lösung schnell zur Trockniss verdampft und die trockne Masse mit einem Gemisch von Alkohol und Aether auszieht. Die Platincyanwasserstoffsäure bildet grüngelbe feine Krystalle mit Gold- resp. Kupferglanz, ist an feuchter Luft zerfliesslich, in Wasser, Alkohol und Aether löslich und bis 140° erhitzt, beständig; sie zersetzt kohlen-saure Salze und wird durch Schwefelsäure unter Abscheidung von gelbem Platincyanür PtCy_2 (?) zersetzt. Die alkoholische Lösung hinterlässt, in der Wärme auf Glas verdunstet, einen schönen Platinspiegel³⁾. Dieselbe Verbindung in wasserhaltigem Zustande $\text{H}_2\text{PtCy}_4 + 5\text{H}_2\text{O}$ erhielt Weselsky²⁾ durch Zerlegung des Bariumsalzes mittelst concentrirter Schwefelsäure und Extraction mittelst Aethylalkohols; sie bildet alsdann Krystalle von prächtig zinnoberrother Farbe mit blauem Flächenschimmer auf den Prismenflächen, zersetzt wie die vorige Verbindung kohlen-saure Salze und vermag sogar aus Ammoniumchlorid die Chlorwasserstoffsäure auszutreiben. An trockner Luft nehmen die Krystalle bald das Ansehen der wasserfreien Säure an, während letztere sich durch Wasserentziehung roth färbt. — Yttriumplatincyanür $2\text{YCl}_3 + 3\text{PtCy}_2 + 21\text{H}_2\text{O}$ krystallisirt zweigliedrig, isomorph dem Erbiumsalze; spec. Gew. = 2,376¹⁹⁾ 37). — Zinkplatincyanür-Ammoniak $\text{ZnPtCy}_4 + 2\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$ bildet farblose, verwitternde Krystalle, welche erhalten werden, wenn die Lösung des Kaliumsalzes mit der ammoniakalischen Lösung von Zinkchlorid vermischt wird¹⁾. R. Scholz³⁰⁾ hat eine Reihe von Platincyanverbindungen verschiedener organischer Basen dargestellt.

Verbindungen, welche ein höheres Cyanid des Platins (PtCy_4) enthalten.

Die Doppelcyanüre des Platins haben die Fähigkeit, sich direct mit 2 At. Chlor, Brom oder Jod zu vereinigen. Die so entstehenden Verbindungen sind aufzufassen entweder als Additionsproducte, z. B. $\text{K}_2\text{PtCy}_4 + \text{Cl}_2$ ³²⁾ 33), oder als Doppelverbindungen von Platincyanid mit Chlormetall: $\text{PtCy}_4 + 2\text{KCl}$. Für die erstere Auffassung spricht deren leichte Reducirbarkeit zu Platincyanürdoppelverbindungen, sowie die Beständigkeit der den betreffenden Salzen entsprechenden Säuren, z. B. $\text{H}_2\text{PtCy}_4\text{Cl}_2$. Die erste hierher gehörende Verbindung, Kaliumplatincyanürchlorid, ist von Knop und Schnedermann¹⁾ beschrieben; später haben dann Hadow³⁶⁾, Blomstrand³²⁾ und Holst³³⁾ die Kenntniss dieser Verbindungen erweitert. Die meisten derselben besitzen einen mehr oder minder starken Glanz, entbehren aber ganz und gar des schönen Farbenspiels, durch welches sich die Metallplatincyanüre auszeichnen.

Die freien Säuren lassen sich durch die Zersetzung der Bariumsalze mittelst Schwefelsäure leicht erhalten. Die gebromte Platincyanwasserstoffsäure $\text{H}_2\text{PtCy}_4\text{Br}_2$ bildet ziemlich voluminöse Krystalle, welche äusserst leicht löslich und zerfliesslich sind; die Lösung reagirt sehr sauer und löst z. B. mit Leichtigkeit metallisches Zink. Die entsprechende Chlorverbindung krystallisirt mit 4 Mol. Wasser und ist gleichfalls sehr löslich³²⁾ 33). — Das Aluminiumplatincyanürbromid $\text{Pt}_2\text{Cy}_{12}\text{Al}_2\text{Br}_6 + 22\text{H}_2\text{O}$, durch Wechselzersetzung des Bariumsalzes mit Aluminiumsulfat erhalten, bildet rectanguläre, zerfliessliche Tafeln³³⁾. — Von den Additionsproducten des Ammoniumplatincyanürs sind das Bromid und Chlorid durch Zersetzung der entsprechenden Bariumsalze mittelst Ammoniumsulfat dargestellt³³⁾; das erstere $\text{PtCy}_4(\text{NH}_4)_2\text{Br}_2$ bildet gelbe Krystalle des eingliedrigen Systems¹⁹⁾, das letztere $\text{PtCy}_4(\text{NH}_4)_2\text{Cl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ fast farblose, schnell verwitternde Krystalle des zwei- und eingliedrigen Systems¹⁹⁾. — Das Bariumplatincyanür vereinigt sich direct mit Brom und Jod. Die Bromverbindung

bildet gelbe, an der Luft unveränderliche, in Wasser und Alkohol sehr leicht lösliche Krystalle des viergliedrigen Systems¹⁹⁾ von der Zusammensetzung $\text{BaPtCy}_4 \cdot \text{Br}_2 + 5\text{H}_2\text{O}$; die Jodverbindung ist sehr leicht zersetzbar und tief blau gefärbt. Durch Einwirkung von Chlor auf die Bromverbindung entsteht Bariumplatincyanürchlorid $\text{BaPtCy}_4 \cdot \text{Cl}_2 + 5\text{H}_2\text{O}$, schwach grüngelbe Tafeln, optisch einaxig, negativ und isomorph¹⁹⁾ mit der Bromverbindung³³⁾. — Bleiplatincyanürbromid $\text{PbPtCy}_4 \cdot \text{Br}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ wird durch Neutralisation der Bromplatincyanwasserstoffsäure mit Bleicarbonat erhalten; rothe Prismen des zwei- und eingliedrigen Systems¹⁹⁾ 34). — Kadmiumplatincyanürbromid $\text{CdPtCy}_4 \cdot \text{Br}_2 + 5\text{H}_2\text{O}$; reguläre, braungelbe Würfel, welche leicht nach den Würfelflächen spaltbar sind und dann schnell verwittern³³⁾. — Das Kaliumplatincyanür nimmt direct 2 At. Jod auf und giebt die Verbindung $\text{K}_2\text{PtCy}_4 \cdot \text{J}_2$, welche grosse, dunkelbraune, wahrscheinlich zwei- und eingliedrige, ziemlich beständige Krystalle bildet; durch wiederholtes Abdampfen der wässerigen Lösung verflüchtigt sich das Jod wieder³³⁾. Durch Einwirkung von Chlor oder Brom entstehen hieraus die entsprechenden Chlor- resp. Bromverbindungen. Das Chlorid $\text{K}_2\text{PtCy}_4 \cdot \text{Cl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ entsteht auch nach Knop und Schnedermann¹⁾, wenn die Lösung des Kaliumplatincyanüres mit Königswasser bis fast zum Sieden erhitzt oder nach Hadow²⁶⁾ mit Salzsäure und Kaliumpermanganat versetzt wird. Grosse farblose, leicht in Wasser und Alkohol lösliche, schnell verwitternde Krystalle des eingliedrigen Systems³⁴⁾, welche aus Jodkalium Jod ausscheiden³⁶⁾ und durch Zink, schweflige Säure u. s. w. zu Kaliumplatincyanür¹⁾ reducirt werden. Die wässrige concentrirte Lösung giebt mit einer Lösung von Kaliumplatincyanür einen kupferrothen krystallinischen Niederschlag von der Zusammensetzung $(\text{K}_2\text{PtCy}_4)_6 \cdot \text{Cl}_2 = 5\text{K}_2\text{PtCy}_4 + \text{K}_2\text{PtCy}_4 \cdot \text{Cl}_2$ ²⁶⁾ (s. Platintricyanidverbindungen). Die Bromverbindung $\text{K}_2\text{PtCy}_4 \cdot \text{Br}_2$ bildet im wasserfreien Zustande tafelförmige, gelbe, wahrscheinlich zwei- und eingliedrige¹⁹⁾ Krystalle, welche isomorph mit dem Ammoniumsals sind und sich bei 200° unter Ausstossung von Bromdämpfen zersetzen. Das Salz krystallisirt mit 2 Mol. Wasser in grossen, gelben, rhombischen Krystallen, welche die Erscheinungen der Fluorescenz zeigen³³⁾. — Kobaltplatincyanürbromid $\text{CoPtCy}_4 \cdot \text{Br}_2 + 5\text{H}_2\text{O}$ (?) bildet kleine, röthliche, wenig lösliche Würfel³³⁾. — Manganplatincyanürchlorid $\text{MnPtCy}_4 \cdot \text{Cl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$, krystallinisches weisses Pulver, sehr löslich in Wasser und Alkohol³³⁾. Die Bromverbindung krystallisirt mit 5 Mol. Wasser; regulär, spaltbar nach den Würfelflächen. — Strontiumplatincyanürbromid $\text{SrPtCy}_4 \cdot \text{Br}_2 + 7\text{H}_2\text{O}$ bildet grosse, tafelförmige (zwei- und eingliedrige?) Krystalle, welche an der Luft das Wasser verlieren³³⁾. Holst³⁶⁾ erwähnt ferner ein Salz von der Zusammensetzung $10\text{SrPtCy}_4 + \text{SrPtCy}_4 \cdot \text{J}_2$. — Zinkplatincyanür nimmt leicht 2 At. Chlor auf und bildet eine in Würfeln krystallisirende Verbindung $\text{ZnPtCy}_4 \cdot \text{Cl}_2$; die entsprechende Bromverbindung besitzt eine schön gelbe oder fast rothgelbe Farbe³²⁾. Die letztere krystallisirt nach Holst³³⁾ mit 5 Mol. Wasser und bildet dann prismatische oder tafelförmige röthlichgelbe wenig lösliche Krystalle³³⁾. — Ueber einige andere, nicht oder nicht vollständig analysirte derartige Verbindungen vergl. die Arbeit von Holst³³⁾.

Platintricyanidverbindungen (?). Knop und Schnedermann¹⁾, sowie später Weselsky²⁾ haben einige eigenartige Verbindungen beschrieben, welche gleichfalls durch Oxydation der Platindoppelcyanüre mittelst Chlor oder Salpetersäure entstehen und deren Zusammensetzung als der Formel $\text{M}_2\text{PtCy}_6 + \text{aq.}$ entsprechend angesehen wurde. Dieselben zeichnen sich meist durch eine schön rothe Farbe aus, während die wässrige Lösung farblos ist, besitzen wie die Verbindungen der vorigen Gruppe oxydirende Eigenschaften und verwandeln sich unter dem Einflusse reducirender Körper in die ursprünglichen Metallplatincyanüre. Um die Annahme eines sonst nicht bekannten und der Analogie entbehrenden Platintricyanids zu umgehen, betrachtete Berzelius diese Salze als Verbindungen von Metallplatincyanür mit Metallplatincyanid $\text{M}_2\text{PtCy}_4 + \text{M}_2\text{PtCy}_6$ und Gerhard³¹⁾ als Verbindungen von dem Typus $\text{M}_4\text{PtCy}_8 + \text{PtCy}_2$. Die letztere Auffassung würde gewisse Beziehungen zu den Verbindungen der vorigen Gruppe erkennen lassen, insofern letztere alsdann als analog constituirte Verbindungen betrachtet werden können, welche nur an Stelle des Platincyanüres Platinchlorid PtCl_4 (resp. PtBr_4 , PtJ_4) enthalten. Die angeführte Zusammensetzung dieser Salze ist jedoch zweifelhaft geworden, nachdem Hadow²⁶⁾ die Behauptung aufgestellt hatte, dass diese Verbindungen stets noch eine kleine Menge des zu ihrer Bildung angewandten Oxydationsmittels Cl , Br , NO_2 u. a. enthalten und durch einfache Addition des letzteren zu dem ursprünglichen Metallplatincyanür entstehen. Hadow giebt u. a. dem Kaliumsalze K_2PtCy_6 die Formel $(\text{K}_2\text{PtCy}_4)_6 \cdot \text{Cl}_2 = 5\text{K}_2\text{PtCy}_4 + \text{K}_2\text{PtCy}_4 \cdot \text{Cl}_2$ und stützt seine Ansicht darauf, dass letzteres Salz, in

salzsaure Lösung mit Kaliumpermanganat behandelt, nur noch auf 6 At. Platin 10 At. Chlor, das ursprüngliche Kaliumplatincyannür dagegen unter diesen Umständen auf 6 At. Platin 12 At. Chlor aufnimmt, dass ferner dasselbe Salz erhalten wird, wenn eine Lösung von Kaliumplatincyannür mit der der Formel entsprechenden Menge Kaliumplatincyannürchlorid (s. d.) versetzt wird, dass endlich seine Lösung auf Zusatz eines Zinksalzes zerfällt in niederfallendes Zinkplatincyannür und gelöst bleibendes Kaliumplatincyannürchlorid ($K_2PtCy_4.Cl_2$). Der gleichen Ansicht ist neuerdings Wilm beigetreten³⁸). Die Kaliumverbindung $K_2PtCy_5 + 2\frac{1}{2}H_2O$ ¹⁾; $K_2PtCy_5 + 3H_2O$ ²⁾ ³⁹⁾; $5K_2PtCy_4 + K_2PtCy_4.Cl_2 + 21H_2O$ ⁴⁰⁾ ($2KCy_5PtCy_2 + 3H_2O$)₂³⁸⁾ entsteht, wenn Chlorgas durch eine warm gesättigte Lösung von Kaliumplatincyannür so lange geleitet wird, bis die Flüssigkeit zu einem kupferrothen Magma erstarrt, welches durch Umkrystallisiren aus sehr wenig Wasser, dem etwas Salzsäure zugesetzt ist, gereinigt wird. Nach Hadow²⁶⁾ (s. o.) erhält man dasselbe Salz, wenn man $\frac{1}{8}$ der concentrirten Lösung von Kaliumplatincyannür mit überschüssigem Chlor behandelt und nach gelindem Erwärmen die übrigen $\frac{7}{8}$ der ursprünglichen Lösung hinzufügt; bei Anwendung von Brom an Stelle von Chlor wird ein ähnliches Brom enthaltendes Salz erhalten, während eine entsprechende Jodverbindung auf diesem Wege nicht darstellbar ist. Wilm hat auch die entsprechenden Additionsproducte mit Salzsäure, Salpetersäure, Wasserstoffhyperoxyd und Sauerstoff dargestellt³⁹⁾. Das Salz bildet feine Prismen des viergliedrigen Systems mit kupferrothem Metallglanze, welche unter dem Mikroskop und im Sonnenlichte blassgrün durchscheinend sind, ist in Alkohol unlöslich, giebt mit Wasser eine farblose Lösung, und verliert nach Hadow²⁶⁾ bei 100° 18 Mol. Wasser, den Rest bei 186° (bei 120°³⁸⁾). Ob das von Weselsky²⁾ durch Einwirkung von Salpetersäure auf Kaliumplatincyannür erhaltene Salz hiermit identisch ist, wie dies nach der Beschreibung der Fall zu sein scheint, oder wie Hadow glaubt, ein Oxyd des Stickstoffs enthält, bleibt dahingestellt. Hadow erwähnt sogar ein Salz, welches aus dem Kaliumplatincyannür durch Aufnahme der Sulfurylgruppe entsteht. — Die Bleiverbindung⁶⁾ (nach der Ansicht von Martius $PbPtCy_5 + 2\frac{1}{2}H_2O$) bildet sich, wenn zu dem Gemisch der concentrirten kochenden Lösungen von Kaliumplatincyannür und Bleiacetat allmählig das gleiche Volumen Salpetersäure von 1,2 spec. Gew. zugesetzt wird. Während des Erkaltsens scheiden sich prächtig mennigrothe (im reflectirten Licht tief laurblaue), wie es scheint, eingliedrige Krystalle aus, welche durch Umkrystallisiren gereinigt werden. Das Salz wird bei 40° unter Verlust von etwas Wasser zinnberroth, bei 50° bis 60° tief kirschroth mit grauem Metallschimmer, bei 200° unter Verlust des sämmtlichen Wassers fast ganz weiss. — Durch Einwirkung von Salpetersäure auf die entsprechenden Metallplatincyannüre sind ferner von Weselsky²⁾ dargestellt: die Ammoniumverbindung $(NH_4)_2PtCy_5$, die Lithiumverbindung $Li_2PtCy_5 + 3H_2O$ und die Magnesiumverbindung $MgPtCy_5 + 7H_2O$. Dieselben bilden sich schon, wenn die mit Salpetersäure von 1,3 vermischte gesättigte Lösung des Metallplatincyannürs der freiwilligen Verdunstung überlassen wird; die erhaltenen Krystalle werden durch Umkrystallisiren gereinigt. Ph.

Platine ist eine weisse Kupfer-Zink-Legirung (s. Bd. III, S. 1225).

Platinerz. Das Platinerz (gediegen Platin, rohes Platin) besteht aus unregelmässigen, rundlichen, zum Theil abgeplatteten, meist kleinen Körnern. Neben den scheinbar amorphen Stücken finden sich namentlich im uralischen Platinerz häufig kleine Krystalle von hexaëdrischem, seltener octaëdrischem Typus, deren Grösse zwischen 1 und 3,5 mm schwankt¹⁾. Ueber die Fundstätten des Platinerzes vergl. den Artikel Platin. Seine wesentlichsten Bestandtheile sind Platin, Eisen, Iridium, Rhodium, Kupfer, Palladium, Osmium, Ruthenium, Gold, mitunter auch Silber und Quecksilber. Osmium und Iridium kommen auch mit einander verbunden, gemengt mit den Körnern des Platinerzes vor, ebenso wenn auch seltener platinhaltiges Iridium sowie iridiumhaltiges Platin. Der Bruch des Platinerzes ist hakig, seine Härte 4,0 bis 4,5, das spec. Gew. 16 bis 18, die Farbe ist stahlgrau, platingrau, mitunter schwarz angelaufen. Viele Platinerze sind magnetisch, wohl in Folge des Eisengehaltes²⁾; doch ist zu bemerken, dass Platinerze mit hohem Eisengehalte oft nicht magnetisch sind, und solche, welche wenig Eisen enthalten, starken Magnetismus zeigen³⁾. Der Platinegehalt im Platinerze schwankt

Platinerz: 1) Zere mejew, JB. 1875, S. 1195; Zeitschr. Kryst. 3, S. 436. —

2) Daubrée, Compt. rend. 80, p. 528; JB. 1875, S. 1195. — 3) Wilm, Ber. 1883, S. 664.

— 4) Deville u. Debray, Ann. ch. phys. [3] 56, p. 385; JB. 1859, S. 230, 787. —

5) Claus, Beiträge zur Chemie der Platinmetalle; JB. 1855, S. 423, 906. — 6) Böcking, Ann. Chem. 96, S. 243. — 7) Gent h, Sill. Am. J. [2] 15, p. 248; JB. 1853, S. 775.

zwischen 60 und 86 Proc., der Eisengehalt zwischen 4 und 13 Proc.; die übrigen Bestandtheile sind stets nur in geringer Menge vorhanden. Ein Bild von der wechselnden Zusammensetzung der Platinerze mögen die folgenden von Deville⁴⁾ ausgeführten Analysen geben:

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Pt.	86,2	80	76,82	85,50	79,85	76,50	51,45	45,70	59,80	61,40	77,50	76,40
Ir.	0,85	1,55	1,18	1,05	4,20	0,85	0,40	0,95	2,20	1,10	1,45	4,30
Rh.	1,40	2,50	1,22	1,00	0,65	1,95	0,65	2,65	1,50	1,85	2,80	0,30
Pa.	0,50	1,00	1,14	0,6	1,95	1,30	0,15	0,85	1,50	1,80	0,85	1,40
Au.	1,00	1,50	1,22	0,8	0,55	1,20	0,85	3,15	2,40	1,20	?	0,40
Cu.	0,60	0,65	0,88	1,4	0,75	1,25	2,15	1,05	1,10	1,10	2,15	4,10
Fe.	7,80	7,20	7,43	6,75	4,45	6,10	4,30	6,80	4,30	4,55	9,60	11,70
Os = Ir. . . .	0,95	1,40	7,98	1,10	4,95	7,55	37,30	2,85	25,00	26,00	2,35	0,50
Gangart	0,95	4,35	2,41	2,95	2,60	1,50	3,00	35,95	1,20	1,20	1,00	1,40
Pb.	—	—	—	—	—	0,55	—	—	—	—	—	—
Os u. Verlust. .	—	—	—	—	0,05	1,25	—	0,05	0,80	—	2,30	—

1 bis 3 Columbisches Erz (Choco); 4 bis 6 Californische Erze; 7 Erz vom Oregon;
8 Erz aus Spanien; 9 bis 10 Australische Erze; 11 bis 12 Russische Erze.

Andere Analysen von Platinerzen sind veröffentlicht worden von Claus⁵⁾, Böcking⁶⁾, Genth⁷⁾, Bleekerode⁸⁾, Weil⁹⁾, Kromeyer¹⁰⁾, Terreil¹¹⁾, Kern¹²⁾, Collier¹³⁾, Frenzel¹³⁾.

Die Darstellung der Platinmetalle aus dem Platinerze und deren Trennung gehört mit zu den schwierigsten Aufgaben der Mineralchemie, an deren Lösung sich eine grosse Anzahl der bedeutendsten Forscher betheiligt haben. Das Material für die Gewinnung der dem Platin verwandten sogenannten Platinmetalle liefern hauptsächlich die Rückstände, welche bei der Gewinnung des Platins (s. d. Art. Platin) aus dem Platinerze erhalten werden. Wird letzteres in Königswasser gelöst, so bleibt zunächst ein Rückstand, welcher Osmium-Iridium und die beigemengte Gangart enthält und hauptsächlich zur Gewinnung von Osmium, Iridium und Ruthenium benutzt wird. Bei der weiteren Verarbeitung des Platins finden sich die übrigen Platinmetalle nebst etwas Platin in der Flüssigkeit, welche nach Ausscheidung des Platins als Platinsalmiak zurückbleibt. Bei dem Verfahren, wie es u. a. in der russischen Münze zur Anwendung gelangte, werden durch Kalkmilch die Platinmetalle gefällt; der so gebildete Niederschlag wird mit verdünnter Schwefelsäure behandelt; die aus der Lösung durch Eisen gefällten Platinmetalle bilden alsdann ein weiteres ergiebiges Material, namentlich für die Darstellung von Iridium, Palladium und Rhodium.

1. Verarbeitung der in Königswasser unlöslichen Rückstände. Ist dieser Rückstand fein zertheilt oder von blättrigem Gefüge, so lässt sich aus ihm das Osmium durch einfaches Glühen in einem Luftstrome in Form von Ueberosmiumsäure abdestilliren (Fremy). In den meisten Fällen muss jedoch behufs einer weiteren Verarbeitung des Osmium-Iridiums dasselbe, nachdem es durch einen Schlammprozess oder Schmelzen mit Natriumcarbonat von seiner Gangart befreit worden, durch Einwirkung energisch wirkender chemischer Agentien in lösliche Form übergeführt werden. Es kann dies geschehen: 1) durch Erhitzen

— ⁸⁾ Bleekerode, Ann. Phys. 103, S. 656; 107, S. 189. — ⁹⁾ Weil, Arm. gén. industr. 1859, p. 262; Dingl. pol. J. 153, S. 41. — ¹⁰⁾ Kromeyer, Arch. Pharm. [2] 110, S. 14; JB. 1862, S. 707. — ¹¹⁾ Terreil, Compt. rend. 82, p. 116; JB. 1876, S. 290. — ¹²⁾ Kern, Compt. rend. 85, p. 72, 623; Ber. 1877, S. 1738. — ¹³⁾ Collier, Sill. Am. J. [3] 21, p. 123; JB. 1881, S. 1347. Frenzel, JB. 1874, S. 1230. — ¹⁴⁾ Martius, Inaug.-Diss. Gött. 1860; Ann. Chem. 117, S. 357. — ¹⁵⁾ Claus, N. Petersb. Acad. Bull. 4, p. 453; J. pr. Chem. 85, S. 129. — ¹⁶⁾ W. Gibbs, Ann. Chem. 120, S. 99; J. pr. Chem. 84, S. 65; 91, S. 171; 94, S. 10. — ¹⁷⁾ Fremy, Compt. rend. 38, p. 1008; J. pr. Chem. 62, S. 340. — ¹⁸⁾ Forster, Zeitschr. anal. Chem. 5, S. 117. — ¹⁹⁾ Bettendorff, Niederrh. Sitzungsber. 1872, S. 9. — ²⁰⁾ Deville u. Debray, Ann. ch. phys. [3] 61, p. 84. — ²¹⁾ Schneider, Ann. Chem. Suppl. 5, S. 281. — ²²⁾ Guyard, Compt. rend. 56, p. 1177; Dingl. pol. J. 169, S. 278. — ²³⁾ Hofmann, Bericht über die Wiener Ausstellung 1874, S. 1007. — ²⁴⁾ Bunsen, Ann. Chem. 146, S. 265. — ²⁵⁾ Wilm, Ber. 1880, S. 1198; 1881, S. 629; 1885, S. 2536. — ²⁶⁾ Claus, J. pr. Chem. 80, S. 290; Nelson, W. Perry, Chem. News 1879, 39, p. 89.

der mit Natriumchlorid gemengten Substanz in einem Strome feuchten Chlors, wobei die Ueberosmiumsäure in die Vorlage übergeht (Wöhler); 2) durch Schmelzen mit Aetzkali und Salpeter (Claus); 3) durch Schmelzen mit Aetzkali und chlórsäurem Kali (Fritzsche und Struve); 4) durch Glühen mit Barium-superoxyd oder einem Gemenge dieses mit Bariumnitrat (Deville und Debray). Die letzteren Forscher empfehlen, das Osmium-Iridium vor der weiteren Behandlung mit Zink zusammenzuschmelzen, und letzteres aus der entstehenden Legirung durch Destillation oder Behandlung mit Salzsäure zu entfernen. Man erhält auf diese Weise das Osmium-Iridium in fein vertheiltem Zustande, so dass es dem Angriffe der Reagentien leicht zugänglich ist. Die Gewinnung der Ueberosmiumsäure ist im Artikel „Osmiumoxyde“ (Ueberosmiumsäure) besprochen. Für die Gewinnung der übrigen Metalle, namentlich des Iridiums und Rutheniums, kommen hauptsächlich die folgenden Methoden in Betracht:

Deville und Debray⁴⁾ scheiden zunächst aus der durch Aufschliessen mit Bariumsuperoxyd oder einem Gemenge dieses mit Bariumnitrat erhaltenen schwarzen Masse durch sehr langes Kochen mit Königswasser den grössten Theil des Osmiums in Form der flüchtigen Ueberosmiumsäure ab, fällen dann den Baryt durch die genau berechnete Menge Schwefelsäure, verdampfen unter Zusatz von Salzsäure und sehr viel Salmiak zur Trockniss und waschen den Rückstand zunächst mit gesättigter (wodurch etwas Rhodium ausgezogen wird) und alsdann mit verdünnter Salmiaklösung. Es bleibt Iridiumsalmiak mit etwas Platinsalmiak und Rutheniumsesequichlorid zurück. Durch Glühen im Wasserstoffstrome werden die Metalle erhalten, aus welchen durch verdünntes Königswasser noch eine kleine Menge Platin ausgezogen wird. Das Iridium wird mit Kali und Salpeter geschmolzen; nach dem Ausziehen des gebildeten ruthensauren Kalis wird es durch Schmelzen im Knallgasgebläse, zuletzt unter Zuführung von reinem Sauerstoff, um noch vorhandene Spuren von Ueberosmiumsäure zu entfernen, gereinigt.

Martius¹⁴⁾ führt das Osmium-Iridium durch Schmelzen mit Zink, welches durch stärkeres Erhitzen wieder entfernt wird, in fein vertheilten Zustand über, glüht alsdann im Sauerstoffstrome, um den grössten Theil des Osmiums zu entfernen, und schliesst den Rückstand mit Chlornatrium nach Wöhler's Methode im Chlorstrome auf. Die dunkelbraune wässrige Lösung der Doppelchloride wird in einer Retorte mit etwas Salzsäure und $\frac{1}{4}$ des Volumens gewöhnlicher Salpetersäure bis auf $\frac{1}{3}$ eingedampft, wodurch sämtliche noch vorhandene Ueberosmiumsäure abdestillirt wird und alsdann mit dem gleichen Volumen einer gesättigten Salmiaklösung versetzt. Hierdurch werden alle Platinmetalle als Ammoniumdoppelchloride gefällt, welche nach mehrtägigem Stehen abfiltrirt und mit Salmiaklösung ausgewaschen werden. Das Waschwasser enthält alles Rhodium. Die Ammoniumdoppelsalze schmilzt man mit dem $\frac{1}{2}$ fachen Gewichte Cyankalium in einem geräumigen Porzellantiegel zusammen, löst die erkaltete Masse in möglichst wenig Wasser und filtrirt. Die Lösung enthält die Cyandoppelverbindungen des Iridiums, Platins und Rutheniums nebst überschüssigem Cyankalium, welches durch Erwärmen mit sehr verdünnter Salzsäure zerstört wird. Durch Fällung mit Kupfervitriol erhält man die Kupferdoppelcyanide als violetten Niederschlag, welcher nach dem Auswaschen durch Kochen mit Aetzbarytlösung unter Abscheidung von Kupferoxyd die in Wasser löslichen Bariumdoppelcyanide liefert; dieselben werden einfach durch Krystallisation getrennt. Beim Erkalten scheidet sich zunächst das in kaltem Wasser schwer lösliche und prachtvoll gefärbte Bariumplatincyannür aus, erst später aus der Mutterlauge das weisse Iridiumsalz. Die kleine Menge Ruthencyankalium bleibt in der Mutterlauge des Iridiumsalzes. Eine etwaige Beimengung von Rhodiumsalz kann durch Essigsäure ausgefällt werden.

Methode von Claus¹⁵⁾. Lässt man die mit Kali und Salpeter geschmolzene Masse, mit vielem Wasser tüchtig durchschüttelt, an einem dunklen Orte mehrere Stunden stehen, so erhält man eine orangefarbige Lösung, welche nur Osmium und Ruthenium enthält und einen Bodensatz, in dem hauptsächlich sich Iridium neben etwas Ruthenium findet. Ueber die Trennung des Osmiums und Rutheniums in der Lösung s. den Art. Osmiumoxyde. Der das Iridium enthaltende Bodensatz wird zunächst mit überschüssigem Königswasser oxydirt, bis alle Ueberosmiumsäure übergegangen ist; wird die zurückbleibende Flüssigkeit (nur etwas Rhodium bleibt ungelöst) in einer Schale stark eingedampft, so scheidet sich nach dem Erkalten das meiste Iridium als Iridium-Kaliumchlorid K_2IrCl_6 aus. Die Mutterlauge, welche noch etwas Iridium enthält, wird behufs dessen Abscheidung mit etwas Salmiak versetzt, nach längerem Stehen filtrirt und alsdann mit viel Salmiak vermischt; der sich bildende braune Krystallbrei liefert nach dem Auswaschen mit Salmiaklösung und schwachem Weingeist das Ruthenium als fast reines Ammoniumrutheniumchlorid $Ru_2Cl_6 + 4NH_4Cl$.

Enthält das Osmium-Iridium Platin und unedle Metalle, so wird die eingeeengte und von der Ueberosmiumsäure befreite Lösung des Rückstandes in Königswasser mit concentrirter Salmiaklösung versetzt, einige Tage stehen gelassen und filtrirt. Der Niederschlag wird mit verdünnter Salmiaklösung gewaschen, bis das Filtrat farblos ist und mit wenig Wasser behandelt, wodurch Ruthenium- und etwas Iridiumsalmiak gelöst werden. Der Rückstand besteht aus Iridium- und Platinsalmiak. Das Filtrat wird erhitzt und mit etwas Ammoniak versetzt, wodurch fast alles Ruthenium als schwarzer flockiger Niederschlag gefällt wird. Die eingedampfte Mutterlauge liefert eine weitere Menge Iridiumsalmiak, der mit der Hauptmenge vereinigt und vom Platinsalmiak am besten durch Behandlung mit concentrirter, wässriger, schwefliger Säure getrennt wird. Es löst sich das Iridiumsalz mit olivengrüner Farbe, während reiner, in schwefliger Säure sehr schwer löslicher Platinsalmiak zurückbleibt. Bei Gegenwart von Rhodium wird das Iridium durch Kochen mit Salpetersäure wieder oxydirt und als Iridiumsalz gefällt; das Rhodium bleibt gelöst.

Gibbs¹⁶⁾ benutzt zur Trennung der Platinmetalle das verschiedene Verhalten ihrer Chloride gegen Natriumnitrit. Nach Abscheidung der Ueberosmiumsäure durch wiederholtes Abdampfen mit Salzsäure werden durch Zusatz überschüssig zugesetzter gesättigter Chlorkaliumlösung die Doppelchloride des Platins, Rutheniums, Rhodiums und Iridiums gefällt, während Palladium und Eisen in Lösung bleiben. Der Niederschlag wird mit verdünnter Chlorkaliumlösung gewaschen, alsdann mit dem vier- bis fünffachen Volumen kochenden Wassers übergossen und etwa dem halben Gewichte Natriumnitrit und etwas Natriumcarbonat (behufs Neutralisation) durchgerührt, welche Operation mehrmals wiederholt wird, bis grüne Färbung nicht mehr auftritt und fast Alles gelöst ist. Das Unlösliche besteht wesentlich aus Eisenoxyd und beigemengter Gangart; aus dem Filtrate, welches die Sesquioxyde des Iridiums und Rhodiums, das Chlorid und Chlorür des Rutheniums, sowie Platinchlorid enthält, scheidet sich nach dem Erkalten der grösste Theil des Platins als Kaliumplatinchlorid nebst etwas Kaliumiridiumchlorid aus. Das Filtrat wird mit einer Lösung von Natriumnitrit gekocht, bis es hell orangefarben geworden, mit Natriumsulfid gefällt und schliesslich bis zur schwach sauren Reaction mit verdünnter Salzsäure versetzt. Die gebildeten Sulfide bringt man auf ein Filtrum und behandelt das Filtrat noch einmal in gleicher Weise, worauf nur noch Iridiumsalz in Lösung bleibt. Man löst die Sulfide des Platins, Rhodiums und Rutheniums in Königswasser, dampft die Lösung zur Trockniss und fällt aus der wässrigen Lösung die Metalle durch Zink. Die letzteren werden mit Chlornatrium gemengt, im Chlorstrome schwach geglüht. Es bilden sich Doppelchloride, welche durch Lösen in Wasser, Abdampfen mit Kaliumnitrit (und etwas Kaliumcarbonat) zur Trockniss in die Nitrite verwandelt werden. Aus der trocknen Masse zieht absoluter Alkohol nur das Rutheniumsalz aus. Die zurückbleibenden Nitrite des Rhodiums und Platins werden in Salzsäure gelöst, und aus dieser Lösung lässt sich durch wiederholtes Eindampfen und Lösen das Rhodiumsalz als schön orangefarbenes krystallinisches Pulver abscheiden; Kaliumplatinchlorür bleibt schliesslich gelöst. Ist bei den Sulfiden des Rhodiums, Platins und Rutheniums etwas Iridium geblieben, so müssen die Nitrite wieder in Salzsäure gelöst und durch nochmalige Behandlung mit salpetrigsaurem Salz und Schwefelnatrium in Sulfide verwandelt werden, wobei das Iridium in Lösung geht. Eine andere von Gibbs angegebene Trennungsmethode beruht auf dem Verhalten der Platinmetalle gegen Luteokobaltchlorid. — Ueber die Verarbeitung des Osmium-Iridiums s. ferner die Arbeiten und Mittheilungen von Frey¹⁷⁾, Forster¹⁸⁾, Bettendorff¹⁹⁾, Deville und Debray²⁰⁾, Schneider²¹⁾, Guyard²²⁾, Philipp²³⁾.

2. Verarbeitung der nach Abscheidung des Platins verbleibenden Rückstände. Die schwierige Aufgabe, diese Rückstände zunächst für die Wissenschaft nutzbar zu machen, ist gleichfalls von den verschiedensten Seiten zu lösen versucht worden. Von den bekannt gewordenen Methoden, welche den Zweck verfolgten, die Platinmetalle zu isoliren, mag hier die von Bunsen²⁴⁾ erwähnt werden. 1 kg des durch Eisen gefällten Rückstandes (s. oben) wird mit $\frac{1}{3}$ bis $\frac{1}{2}$ seines Gewichtes Salmiak gemengt in einem hessischen Tiegel schwach geglüht, bis der Salmiak verflüchtigt ist und nur noch Dämpfe von Chloreisen entweichen. Die Masse wird alsdann mit Salpetersäure eingedampft und ergiebt eine Lösung a sowie einen unlöslichen Rückstand b. Die Lösung a wird zur Gewinnung des in ihr enthaltenen Platins und Palladiums benutzt. Die Gewinnung dieser Metalle ist im Artikel Palladium beschrieben, auf den verwiesen werden mag. Hier sei nur nachgetragen, dass das gefällte Kaliumpalladiumchlorid noch kleine Mengen des Platin-Iridium- und Rhodiumdoppelsalzes enthält. Nach nochmaliger Auf-

lösung und Abscheidung des Platins und Palladiums (s. Art. Palladium) bleiben Rhodium und Iridium in der Lösung und werden durch Eindampfen mit Jodkalium zur Trockniss als Jodmetalle abgeschieden; die letzteren werden in Königswasser gelöst und am besten durch saures schwefligsaures Natron getrennt (siehe später).

Verarbeitung des unlöslichen Theiles b. Man schmilzt in einem 2 l fassenden hessischen Tiegel 3 bis 3,5 kg käuflicher Zinkabfälle unter einer Chlorzinkschicht und jeweiligem Zusatz von trockenem Salmiak (das Zink erhält hierdurch eine rein metallische Oberfläche, dem Quecksilber ähnlich), trägt den zuvor mit etwas Salmiak geglähten 0,4 kg wiegenden Rückstand ein und hält die Temperatur zwei bis 3 Stunden lang wenig über den Schmelzpunkt der gebildeten Legirung, indem man von Zeit zu Zeit etwas Salmiak zugebt. Die erkaltete Schmelze besteht aus drei Schichten, einer oberen, welche keine Platinmetalle enthält, einer mittleren (kleineren), in welcher sehr wenige Partikeln einer Zinklegirung vertheilt sind, und einer unteren, oft sehr schön krystallisirten, welche die Metalle enthält. Man trennt die obere Schicht durch einen Hammerschlag ab, isolirt aus der mittleren den Metallgehalt durch Zerkleinern und Abschlämmen, und vereinigt denselben mit dem Begulus. Derselbe wird nochmals unter Aufstreuen von Salmiak mit 0,5 kg Zink zusammengeschmolzen und durch Eingiessen in Wasser granulirt. Behandelt man die Granalien mit rauchender Salzsäure, so wird zunächst das Zink gelöst und durch weitere Digestion des zurückbleibenden Metallpulvers mit Salzsäure auch Kupfer, Blei und Eisen, während ein schweres Metallpulver zurückbleibt, welches hauptsächlich aus Rhodium und Iridium besteht, aber auch mehr oder weniger von den ursprünglich vorhandenen Platinmetallen, sowie Spuren von Kupfer, Blei, Eisen und Zink enthält. Es explodirt beim Erhitzen unter schwacher Feuererscheinung, wie es scheint in Folge des Ueberganges in eine allotrope Modification. Dieses Metallpulver wird nun mit der drei- bis vierfachen Menge fein gepulverten wasserfreien Chlorbariums innig zusammengerieben, in kleine Kölbchen gebracht und in einem Strome von trockenem Chlorgas etwa 3 Stunden so weit erhitzt, dass das Glas nicht erweicht. Nach Entfernung des theilweise abdestillirten Eisenchlorids aus den Hälsen der Kolben wird die braune Masse mit Wasser ausgelaugt; der Rückstand enthält alles Ruthenium, welches mit Wasserstoff reducirt und mit Zink in der oben angegebenen Weise extrahirt wird. In Lösung gehen: Bariumchlorid, Rhodium, Iridium, Kupfer, Blei, Eisen, Zink und kleine Mengen der übrigen Platinmetalle. Nachdem das Barium durch Schwefelsäure ausgefällt worden, werden die Platinmetalle durch Wasserstoff bei einer Temperatur von nahezu 100° abgeschieden. Die Reduction geht langsam vor sich und ist erst nach 5 bis 6 Tagen vollständig; sie wird beschleunigt, wenn die freie Salzsäure von Zeit zu Zeit durch Abdampfen entfernt wird. Zuerst fallen Platin und Palladium, später vorwiegend Rhodium und zuletzt hauptsächlich Iridium. Man unterbricht die Operation, wenn die Lösung eine grüne Farbe angenommen hat und extrahirt aus der Flüssigkeit den Rest des Iridiums durch Verdampfen, Glühen mit Natriumcarbonat und Kochen der ausgelaugten Schmelze mit Königswasser, um es einer späteren Aufschliessung mit Chlorbarium zuzusetzen. Die abgeschiedenen Platinmetalle werden mit Königswasser behandelt; aus der Lösung werden Platin und Palladium, wie unter Palladium angegeben, abgeschieden, und Rhodium und Iridium aus der Mutterlauge durch anhaltendes Kochen mit Jodkaliumlösung als Jodmetalle gefällt. Die durch Königswasser nicht gelösten, theilweise oxydirten Metalle werden bei Glühhitze mit Wasserstoff reducirt und wiederum mit Bariumchlorid im Chlorstrome aufgeschlossen. Nachdem aus der Lösung wiederum Palladium und Platin abgeschieden worden, wird die Mutterlauge, welcher die vorhandenen rhodium- und iridiumhaltigen Flüssigkeiten (die Jodide des Rhodiums und Iridiums werden in Königswasser gelöst) zugesetzt werden, mit Salzsäure eingedampft, filtrirt, mit einem grossen Ueberschuss von saurem schwefligsaurem Natron versetzt und einige Tage in der Kälte stehen gelassen. Das Rhodium scheidet sich unter Entfärbung der Flüssigkeit langsam als amorphes, citronengelbes, schwefligsaures Doppelsalz ab, welches nach dem Auswaschen fast vollkommen rein ist. Erwärmt man die Lösung im Wasserbade, so erhält man eine zweite, gelblichweisse, ebenfalls aus Rhodiumsalz mit wenig Iridiumsalz bestehende Fällung; das auf ein kleines Volumen verdampfte Filtrat giebt schliesslich einen flockigen, weisslichgelben Niederschlag, der vorzugsweise Iridium enthält und Krystallschuppen, die nicht näher untersucht sind. In der Mutterlauge bleiben nur noch Spuren von Platinmetallen zurück. Die iridium- und rhodiumhaltigen Niederschläge werden in kleinen Portionen in concentrirte Schwefelsäure eingetragen, welche in einem Platintiegel erhitzt worden; es wird weiter erhitzt, bis die überschüssige Schwefelsäure abgedampft und sich saures

schwefelsaures Natron gebildet hat. Kocht man nun den Tiegelinhalt mit Wasser, so löst sich das Iridium als schwefelsaures Salz, während Natriumrhodiumsulfat von fleischrother Farbe zurückbleibt. Letzteres ist in Säuren, auch Königswasser, unlöslich und wird durch Glühen in metallisches Rhodium und Natriumsulfat zersetzt. Sollte das Rhodium iridiumhaltig sein, so wird dasselbe mit Chlorbarium wiederholt im Chlorstrom aufgeschlossen und noch einmal in der angegebenen Weise gereinigt. Die grüne rhodiumfreie Iridiumlösung wird in einer Platinschale concentrirt, dann in einem Porzellantiegel bis zur Verjagung der freien Schwefelsäure erhitzt. Der Rückstand, in einem hessischen Tiegel stark gegläht, lässt nach dem Auswaschen mit Wasser Iridiums sesquioxyd Ir_2O_3 zurück. Nach dem beschriebenen Verfahren erhielt Bunsen aus 1 kg der Rückstände der Petersburger Münze: $\text{K}_2\text{PtCl}_6 = 117,5 \text{ g}$, $\text{PdI}_2 = 77 \text{ g}$, $\text{K}_2\text{PdCl}_4 = 19 \text{ g}$, Natriumrhodiumsulfat $= 33,2 \text{ g}$, $\text{Ir}_2\text{O}_3 = 9,1 \text{ g}$ und rutheniumbaltiges Iridium $= 4,5 \text{ g}$. Es ist natürlich, dass die mannigfaltige Zusammensetzung solcher Rückstände, sowie die Eigenart der in denselben enthaltenen Metalle dem gewandten Chemiker einen grossen Spielraum bietet, die verschiedenartigsten Methoden in Anwendung zu bringen. Es möge in dieser Hinsicht noch auf die Arbeiten von Deville und Debray^{4) 20)}, Claus¹⁵⁾, Wilm²⁵⁾, sowie auf die Mittheilungen von Guyard²²⁾ und Philipp²³⁾ verwiesen werden. (Vergl. auch weiter unten die Methoden zur Analyse des Platinerzes und der Rückstände.)

Die Analyse des Platinerzes bietet noch grössere Schwierigkeiten als die Gewinnung der Metalle aus demselben [s. vor Allem die Bemerkungen von Wilm²⁵⁾, welcher eine genaue Bestimmung der einzelnen Platinmetalle bei dem jetzigen Standpunkte unserer Kenntnisse für unmöglich hält]. Nach Claus⁵⁾ verfährt man hierbei wie folgt: circa 10 g des Erzes werden in Königswasser gelöst (der Rückstand ist Osmium-Iridium und unlösliche Gangart); im Destillate bestimmt man das Osmium (s. d.). Die Lösung wird im Wasserbade zur Trockniss verdampft und dann einige Zeit im Sandbade auf 110° bis 150° erhitzt, um das Iridiumchlorid in Sesquichlorid zu verwandeln. Zu der wässrigen, mit etwas Salzsäure versetzten Lösung setzt man concentrirte Salmiaklösung, wäscht den Niederschlag zuerst mit verdünnter Salmiaklösung und dann mit 80 proc. Weingeist aus. Das gefällte Ammoniumplatinchlorid wird gewogen, zu Metall reducirt und letzteres in Königswasser mit einem Ueberschuss von Salpetersäure gelöst; es bleibt ein Rückstand, welcher in Wasserstoff reducirt, gewogen und als Iridium in Rechnung gebracht wird. Die nach der Abscheidung des Platinsalmiaks bleibende Mutterlauge wird mit Chlorgas gesättigt, im Wasserbade zur Trockniss verdampft; 80 proc. Weingeist zieht alsdann aus der zerriebenen Masse nur Kupfer und Eisen aus, welche auf gewöhnliche Weise bestimmt werden, von Platinmetallen nur Spuren. Das Ungelöste, welches mit Ausnahme des Osmiums alle Platinmetalle (Ruthenium jedoch nur in kleiner, unbestimmbarer Menge) enthält, wird mit verdünnter Salmiaklösung so lange ausgewaschen, bis die anfänglich rothe Lösung farblos abläuft. Die Lösung enthält alles Rhodium und Palladium; sie wird zur Trockniss verdampft und die trockne Masse im bedeckten Platintiegel vorsichtig gegläht und dann im Wasserstoffstrom reducirt. Behandelt man die gewonnenen Platinmetalle mit Königswasser, so löst sich Palladium mit etwas Rhodium. Aus der vorsichtig zur Trockniss verdampften und mit einem Tropfen Natronlauge neutralisirten Lösung wird alsdann das Palladium durch Quecksilbercyanid gefällt und als Metall gewogen; aus der Differenz ergibt sich die Menge des Rhodiums. Der zurückgebliebene Platin-Iridium-Salmiak wird mit Wasser gekocht; aus der Lösung fällt nach der Reduction des Iridiumchlorids zu Iridiumtrichlorid concentrirte Salmiaklösung Platinsalmiak, welcher mit starker Salmiaklösung gewaschen und im Wasserstoffstrom zu Metall (Platin) reducirt wird. Die Lösung wird zur Trockniss verdampft und der Rückstand im Wasserstoffstrom vorsichtig gegläht und gewogen (Ir).

Den beim Auflösen des Platinerzes in Königswasser bleibenden Rückstand schliesst Claus nach Wöhler's Methode, mit Chlornatrium gemengt, dreimal durch schwaches Glühen in feuchtem Chlorgase auf, wobei das meiste Osmium in die Vorlage übergeht. Die Lösung des Rückstandes wird stark eingedampft, mit Chlorgas gesättigt und mit concentrirter Salmiaklösung gemischt; in Lösung bleiben kleine Mengen Rhodium und Palladium, welche am besten mit ameisensaurem Natron gefällt werden, ferner Kupfer und Eisen. Der mit verdünnter Salmiaklösung gewaschene Niederschlag, welcher alles Platin, Iridium, Ruthenium und Osmium enthält, wird in siedendem Wasser gelöst, einige Zeit gekocht und mit einigen Tropfen Ammoniak versetzt, wodurch Osmium und Ruthenium ausfallen, welche in bekannter Weise durch Destillation mit Königswasser getrennt werden. Die das Platin und Iridium enthaltende Lösung wird wie oben behandelt. Ueber

den Nachweis von Ruthenium namentlich in solchen Erzen, welche nur geringe Mengen desselben enthalten und arm an Osmium sind, s. Claus²⁶⁾.

Deville und Debray⁴⁾ geben folgende Vorschrift zur Analyse des Platinerzes: Behufs Bestimmung der beigemengten Gangart (Quarz, Zirkon, Chrom-eisenstein, Titaneisen) bringt man in einen irdenen Tiegel mit glatten Wänden, die vorher mit geschmolzenem Borax überzogen sind, 7 bis 10 g reines gekörntes Silber, darauf 2 g des Platinerzes und etwa 10 g geschmolzenen Borax nebst einem oder zwei Stückchen Holzkohle; man erhitzt, bis der Borax in vollständigen Fluss gekommen und den Sand gelöst hat, lässt erkalten, trocknet die erhaltene regulinische Masse, nachdem man sie von anhaftendem Borax, wenn nöthig, durch verdünnte Salzsäure gereinigt hat, und wägt; die Gewichts-differenz gegen das Gewicht des Silbers + Platinerz ergibt das Gewicht der Gangart.

Zur Bestimmung des Osmium-Iridiums behandelt man 2 g des Platinerzes mit Königswasser (2 Vol. reiner concentrirter Salzsäure und 1 Vol. eben solcher Salpetersäure) bei 70° bis zur vollständigen Auflösung des Platins in einem mit Trichter bedeckten Gefässe und erneuert das Königswasser, bis es sich auch bei 12- bis 15 stündiger Einwirkung nicht mehr färbt, decantirt die Lösung aufs Sorgfältigste von dem Ungelösten ab, wäscht durch Decantiren aus, trocknet und wägt den Rückstand. Nach Abzug des Gewichtes der Gangart erhält man das Gewicht des Osmium-Iridiums.

Untersuchung der Lösung. Man dampft dieselbe bis fast zur Trockniss ein, löst in wenig Wasser, setzt das doppelte Volumen Alkohol hinzu und einen ziemlich grossen Ueberschuss von Chlorammonium, erwärmt gelinde bis zur fast vollständigen Lösung des Salmiaks, rührt um und lässt 24 Stunden stehen. Der Niederschlag (Platin- und Iridiumsalmiak) wird mit 75 grädigem Alkohol ausgewaschen, getrocknet, bei möglichst niedriger Temperatur geglüht (indem wiederholt mit Terpentinöl befeuchtete Papierstückchen in den Tiegel geworfen werden) und schliesslich zum Weissglühen erhitzt. Das so erhaltene und gewogene Gemenge von Platin und Iridium wird wiederholt mit verdünntem Königswasser (mit der vier- bis fünffachen Menge Wasser) auf 40° bis 50° erwärmt, bis dasselbe sich nicht mehr färbt; es bleibt reines Iridium zurück. Die vom Chlorammonium abgegangene Flüssigkeit wird bis zum Ausrystallisiren eines grossen Theiles des Chlorammoniums eingedampft, nach dem Erkalten auf ein Filtrum gegossen; es bleibt noch etwas platinhaltiges Iridiumammoniumchlorid zurück, welches mit Chlorammoniumlösung und dann mit Alkohol gewaschen und in der vorerwähnten Weise behandelt wird. — Die Lösung wird erwärmt, um den Alkohol zu verjagen, vom überschüssigen Chlorammonium durch Abdampfen mit überschüssiger Salpetersäure befreit und der Rückstand in einem gewogenen, graduirten und verschliessbaren Porzellantiegel mit concentrirtem, wässrigem Schwefelammonium unter Zusatz von 2 bis 3 g reinen Schwefelpulvers befeuchtet und nach vorsichtigem Trocknen zum Rothglühen erhitzt. Der gewogene Rückstand besteht aus Palladium, Fe_2S_3 und Cu_2S , Gold und Rhodium; ihnen wird durch längere Digestion mit etwas concentrirter Salpetersäure bei 70° Palladium, Eisen und Kupfer entzogen. Dampft man die Lösung zur Trockniss ein und glüht den Rückstand schwach, so lässt verdünnte Salzsäure das Palladium ungelöst, während Eisen und Kupfer sich lösen und in bekannter Weise getrennt werden. Der aus Gold und Rhodium bestehende, in Salpetersäure unlösliche Rückstand wird mit schwachem Königswasser behandelt, worin sich das Gold löst, während Rhodium zurückbleibt.

Für die Analyse der bei der Darstellung des Platins verbleibenden Rückstände schlagen die Verfasser folgendes Verfahren vor:

1) Analyse der in Königswasser unlöslichen Rückstände. 50 g werden mit 150 bis 200 g Bleiglätte und 50 bis 100 g Blei (zuerst wird Blei in den Tiegel gebracht, darauf das Gemenge von Platinrückstand mit Bleiglätte und darüber reine Bleiglätte) während einer halben Stunde bei Rothgluth unter zeitweisem Umrühren zusammengeschmolzen. Die erkaltete regulinische, von Schlacken (event. durch die Einwirkung von Salzsäure) befreite Masse wird mit verdünnter Salpetersäure bei 100° bis zur vollständigen Auflösung des Bleies, mit welchem sich zugleich Palladium löst, behandelt; aus der Lösung wird zunächst das Blei als Sulfat und aus dem Filtrate das Palladium als Palladiumcyanür gefällt. Aus dem in Salpetersäure ungelösten und vollständig ausgewaschenen Rückstande, welcher gewogen wird, wird durch Königswasser Platin, etwas Iridium und Rhodium ausgezogen, während Osmium-Iridium zurückbleibt und dem Gewichte nach bestimmt wird. Die Differenz ergibt die Menge des Platins. Soll letzteres genauer, insbesondere auch die kleine Menge Iridium und Rhodium bestimmt werden, so verfährt man wie bei der Analyse der Platinerze.

2) Analyse der durch Eisen gefällten Rückstände. 10 g derselben werden mit 10 bis 15 g Blei und 30 bis 40 g Bleiglätte geschmolzen. Die Lösung des Regulus in Salpetersäure enthält Blei, Palladium, welches wie oben bestimmt wird, und Rhodium, welches durch Eindampfen des Filtrates vom Palladiumcyanür und Reduction des Rückstandes unter Zusatz von Schwefel, wie bei der Analyse der Platinerze, in wägbare Form gebracht wird. Das von Salpetersäure nicht Gelöste wird in Königswasser gelöst; die Lösung enthält Platin, etwas Iridium und Rhodium, welche wie vorhin bestimmt werden; zurückbleiben Iridium und etwas Osmium-Iridium (?). In der hauptsächlich aus Bleiglätte bestehenden Schlacke befinden sich Eisen und Kupfer. — Das von Deville und Debray angegebene Verfahren zur Analyse des Osmium-Iridiums ist im Wesentlichen identisch mit dem von denselben Autoren benutzten Verfahren zur Gewinnung des Osmiums und Iridiums (s. Bd. IV, S. 1097). Die Menge des Osmiums wird am besten aus dem Verluste bestimmt.

Vergl. auch die für technische Zwecke bestimmte, von den Verfassern angegebene Probirmethode, sowie das demselben Zwecke dienende Verfahren von Perry ²⁵⁾. Ph.

Platinfeuerzeug. Platinschwamm erglüht, wenn er bei Anwesenheit von Luft mit Wasserstoff in Berührung kommt und entzündet letzteren; diese Eigenschaft ist von Döbereiner im Jahre 1823 zur Construction des bekannten sinnreichen Zündapparates benutzt worden. Der Wasserstoff wird für diesen Zweck in einem cylindrischen Glasgefäße entwickelt, welches bis zur Hälfte mit einer Mischung aus Wasser und Schwefelsäure angefüllt ist; in letztere taucht eine oben offene Glasglocke, welche im Innern einen Zinkblock birgt. An die obere Oeffnung derselben schliesst sich eine Messingröhre, welche durch den Deckel des Apparates geht, ausserhalb desselben in einem rechten Winkel umgebogen, in eine Spitze mündet und mit einem Hahn versehen ist. Sobald der Hahn geöffnet wird, dringt die Schwefelsäure in die Glocke zum Zink, und es entweicht Wasserstoff, welcher, auf ein Gehäuse mit Platinschwamm strömend, sich an demselben entzündet. Wird der Hahn geschlossen, so erlischt die Flamme, und das sich weiter entwickelnde Wasserstoffgas drückt die Schwefelsäure aus der Glasglocke zurück, so dass während des Nichtgebrauches des Apparates eine Berührung des Zinks mit der Schwefelsäure nicht stattfindet. Der Platinschwamm wird durch Zersetzung eines vollkommen reinen Platinsalmiak bei möglichst niedriger Temperatur erhalten. Seine Zündkraft wird durch manche Dämpfe und Gase, so namentlich durch Ammoniakgas, geschwächt und selbst vernichtet; durch Ausglühen wird sie wieder hergestellt. Die zur Wasserstoffentwicklung zu verwendenden Materialien, Zink und Schwefelsäure, müssen daher chemisch rein sein. Die Verwendung des Platinfeuerzeuges war früher eine ausserordentlich bedeutende, hat jedoch nach der allgemeineren Einführung der Phosphorzündhölzchen stetig abgenommen. Ph.

Platinfluoride. Dieselben sind nur wenig bekannt. Nach Berzelius erhält man Platinfluorid (vielleicht Wasserstoffplatinfluorid?), wenn man zu einer vollkommen neutralen Lösung von Wasserstoffplatinchlorid so lange Kaliumfluorid tropfenweise zugiebt, als ein Niederschlag von Kaliumplatinchlorid entsteht, filtrirt, abdampft, die abgedampfte Masse mit Alkohol behandelt und die alkoholische Lösung mit Wasser vermischt, wieder abdampft. Es bleibt eine nicht krystallinische, gelbe, klare Masse zurück, welche sich wieder völlig in Wasser löst, bei 60° dunkelbraun färbt und alsdann nicht mehr vollständig in Wasser löslich ist. Mit den Fluoriden von Kalium, Natrium und Ammonium bildet das Platinfluorid Doppelsalze, welche nicht krystallisirbar, gummiartig sind und beim Auflösen in Wasser unter Bildung basischer Salze zersetzt werden. Durch Verdünung der Lösung von Platinoxyd in Kieselfluorwasserstoffsäure erhält man Platinsiliciumfluorid als gummiartigen Rückstand. Ph.

Platiniridium ist Platin enthaltendes Iridium.

Platinjodide. Man kennt deren zwei, Platinjodür (PtJ_2) und Platinjodid (PtJ_4), den Chlorverbindungen entsprechend. Das letztere bildet mit Jodwasserstoffsäure und Jodmetallen Doppelverbindungen.

Platinjodür PtJ_2 wird nach Lasseigne (jedoch nicht rein ²⁾) erhalten, wenn Platinchlorür mit einer etwas concentrirten Lösung von Kaliumjodid gekocht wird. Schwarzes, schweres, geschmack- und geruchloses Pulver, unveränderlich

Platinjodide: ¹⁾ Clementi, Cimenti 2, p. 192; JB. 1855, S. 420. — ²⁾ Topsoë, N. Arch. ph. nat. 38, S. 297; Chem. Centr. 1870, S. 683. — ³⁾ Mather, Sill. Am. J. 27, p. 257. — ⁴⁾ Kämmerer, Ann. Chem. 148, S. 329.

an der Luft, unlöslich in Wasser und Alkohol, in geringer Menge löslich in Jodwasserstoffsäure; es wird durch Erhitzen auf 300° bis 350° zu metallischem Platin reducirt. Kali und Natron zersetzen das Platinjodür unter Bildung von Platinhydroxydul.

Platinjodid (PtJ_4) bildet sich nach Clementi, wenn Platinschwamm mit Jod im zugeschmolzenen Rohr bei geeigneter Temperatur (bei zu hoher wird es wieder zersetzt) zusammengeschmolzen wird¹⁾, ferner durch Einwirkung von Jodwasserstoff auf Platinoxyd¹⁾, sowie durch Behandlung von Wasserstoffplatinchlorid mit Jodwasserstoff in der Kälte²⁾. Aus dem Gemische der Lösungen von Wasserstoffplatinchlorid und Jodkalium entsteht in der Hitze ein Niederschlag, den Lasseigne für Platinjodid hielt, der aber ein Gemenge oder eine Verbindung von Platinjodür mit Platinjodid zu sein scheint¹⁾²⁾. Das nach Topsoë dargestellte Platinjodid bildet ein feines, schwarzes, in Wasser unlösliches Pulver, welches bei 180° Jod verliert, sich in Jodwasserstoffsäure und in Lösungen von Jodmetallen mit dunkel carmoisinrother Farbe löst.

Eine Doppelverbindung von Platinchlorid mit Platinjodid (PtClJ_2) bildet sich, wenn Wasserstoffplatinchlorid mit einem nicht zu grossen Ueberschusse von Jodwasserstoffsäure zur Trockniss verdampft und der Rückstand auf 149° erhitzt wird. Sie ist dem Platinjodid ähnlich³⁾. Eine andere Doppelverbindung, welche von Kämmerer⁴⁾ beschrieben ist, dürfte ihrer Bildung nach eine Verbindung von Platinchlorid mit Chlorjod sein. Sie scheidet sich, wenn 1 At. Platin und 4 At. Jod in Königswasser gelöst werden, aus der auf dem Wasserbade eingedampften und über Schwefelsäure zur Krystallisation gebrachten Lösung in grossen ziegelrothen Säulen aus, welche schon unter 100° zu einer leicht beweglichen rothen, bei längerem Erwärmen nach Chlorjod riechenden Flüssigkeit schmelzen und an der Luft zerfliessen.

Wasserstoffplatinjodid $\text{H}_2\text{PtJ}_6 + 9\text{H}_2\text{O}$ wird durch Auflösen von Platinjodid in Jodwasserstoffsäure erhalten und krystallisirt in grossen zwei- und eingliedrigen Krystallen, welche zerfliesslich sind, durch viel Wasser zersetzt werden, bei 100° Wasser und Jodwasserstoff verlieren unter Zurücklassung von Platinjodid, und deren Lösung sehr leicht, besonders im Lichte und in der Wärme, Platinjodid ausscheidet.

Die Doppelsalze des Platinjodids werden erhalten durch Auflösung von Platinjodid in Lösungen anderer Jodmetalle (Lasseigne), oder indem man die Lösungen der letzteren mit Wasserstoffplatinchlorid gemischt krystallisiren lässt²⁾; sie besitzen Metallglanz, sind braun, und aus der Lösung scheidet sich beim Stehen und besonders beim Sieden Platinjodid aus. Es sind die folgenden bekannt:

Ammoniumsalz $2\text{NH}_4\text{J} \cdot \text{PtJ}_4$ (regulär, Vol.-Gew. = 4,61); Bariumsalz (etwas zerfliesslich, Lasseigne); Calciumsalz $\text{CaJ}_2 + \text{PtJ}_4 + 12\text{H}_2\text{O}$ (sechsgliedrig, Vol.-Gew. = 3,048); Kaliumsalz $2\text{KJ} \cdot \text{PtJ}_4$ (Vol.-Gew. = 5,031); Natriumsalz $2\text{NaJ} \cdot \text{PtJ}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$ (zwei- und eingliedrig, also nicht isomorph mit der entsprechenden Chlorverbindung, Vol.-Gew. = 3,707). Die Doppelsalze des Magnesiums (Vol.-Gew. = 3,458), Mangans (Vol.-Gew. = 3,604), Eisens (Vol.-Gew. = ca. 3,455), Nickels (Vol.-Gew. = 3,549), Kobalts (Vol.-Gew. = 3,618), Zinks (Vol.-Gew. = 3,689) krystallisiren mit 9 Mol. Wasser und sechsgliedrig. Das Nickel-doppelsalz krystallisirt bei höherer Temperatur mit 6 Mol. Wasser und hat alsdann das Vol.-Gew. 3,976.

Ueber die Verbindungen des Platinjodürs und Platinjodids mit Ammoniak s. den Art. Platinbasen, mit Nitriten den Art. Platonitrite. Ph.

Platinlampe s. unter Glühlampe (Bd. III, S. 412).

Platinlegirungen. Das Platin schmilzt leicht mit den meisten Metallen zusammen, mit einigen derselben, namentlich Antimon, Arsen, Blei, Zink und Zinn, unter lebhafter Licht- und Feuererscheinung.

Die Legirungen des Platins mit Antimon oder Arsen sind stahlgrau, spröde, feinkörnig und verlieren in stärkerer Glühhitze alles Antimon, resp. Arsen; Arsen und Platin liefern eine bestimmte Verbindung von der Zusammensetzung PtAs_2 ¹⁾. Mit überschüssigem Blei giebt Platin leicht unter Feuererscheinung eine spröde zerreibliche Legirung, welche gepulvert, der Einwirkung feuchter Luft, Kohlensäure und Essigsäure ausgesetzt, allmählig den Ueberschuss an Blei in Gestalt von Bleiweiss auswittern lässt; es bleibt eine Verbindung von der Zusammensetzung PtPb zurück. Letztere wird direct erhalten, wenn Platin mit einem kleinen Ueberschusse von Blei unter einer Decke von Borax zusammengeschmolzen und die schön krystallinische, wismuthähnliche Legirung im gepulverten Zustande durch Essigsäure bei Luftzutritt vom Bleiüberschuss befreit wird; sie bildet ein

Platinlegirungen: 1) Gmel.-Kraut 3, S. 1192, 1193. — 2) Bauer, Ber. 1870,

stahlgraues Pulver vom spec. Gew. 15,736, welches leicht schmilzt und zu einer wismuthähnlichen, krystallinischen, sehr spröden Metallmasse erstarrt²⁾. Eine sehr harte, spröde, erst bei Silberschmelzhitze schmelzende Legirung enthält 78,3 Thle. Platin und 21,7 Thle. Blei³⁾. Wird eine Platinbleilegirung mit Salpetersäure behandelt, so bleibt eine Legirung mit 11 Proc. Blei zurück, welche sich in Königswasser mit grosser Leichtigkeit löst⁴⁾. — Das natürliche Platinerz ist im Wesentlichen eine Legirung von Platin und Eisen. Durch Zusammenschmelzen von 1 Thl. Platin, 10 Thln. Pyrit und 1 Thl. Borax während 8 bis 10 Stunden zur lebhaften Rothgluth erhielten Deville und Debray⁵⁾ eine nicht magnetische Legirung mit 11 Proc. Eisen. Eine Legirung mit 16,87 Proc. Eisen hat das spec. Gew. 15,7 und stark polaren Magnetismus. Grössere Mengen Eisen geben zwar magnetische, aber keine polaren Legirungen⁶⁾. Eine Legirung von gleichen Theilen Platin und Stahl, welche schöne, dauerhafte Politur annimmt, wird für die Anfertigung von Metallspiegeln empfohlen⁷⁾. — Eine Legirung von Platin mit Gold ist von Dodé⁸⁾ zur Herstellung von Spiegeln empfohlen. — Bemerkenswerth sind die Eigenschaften der Legirungen des Platins mit Iridium; dieselben sind selbst bei einem Gehalte von 20 Proc. Iridium hämmerbar, besitzen eine grössere Festigkeit als das reine Platin und werden von Königswasser schwer (bei mehr als 20 Proc. Iridium fast gar nicht) angegriffen. Mit der Abnahme des Iridiumgehaltes nimmt die Weichheit der Legirung zu; besonders eignen sich die Legirungen mit 10 bis 15 Proc. Iridium zur Anfertigung von Geräthschaften⁹⁾¹⁰⁾¹¹⁾¹²⁾. Auf Beschluss der im Jahre 1872 in Paris versammelten internationalen Meter-Commission wurden die Normalmetermaasse für die verschiedenen Staaten aus einer Legirung von 90 Thln. Platin und 10 Thln. Iridium, welche denselben Ausdehnungscoefficienten (über denselben s.¹⁰⁾ wie das aus unreinem Platin bestehende Originalmaass der französischen Archive besitzt, hergestellt. Ueber die in technischer Beziehung interessante Darstellung dieser Legirung vergl. den Bericht von Morin¹²⁾. Auch Legirungen des Platins und Iridiums mit anderen Platinmetallen, wie dieselben leicht nach dem Deville'schen Verfahren hergestellt werden können, besitzen für technische Zwecke empfehlenswerthe Eigenschaften¹⁴⁾¹⁵⁾¹⁶⁾. — Kalium und Natrium werden in höherer Temperatur vom Platin aufgenommen¹⁷⁾¹⁸⁾. — Mit Kupfer verbindet sich Platin leicht; $\frac{1}{26}$ Platin verleiht dem Kupfer eine rosenrothe Farbe und feinkörnigen Bruch. Eine Legirung aus 16 Thln. Kupfer, 1 Thl. Platin und 1 Thl. Zink soll nach Cooper dem 16karätigen Golde ähnlich sein¹⁷⁾. — Salpetersäure löst Kupfer unter Zurücklassung eines schwärzlichen explosiven Rückstandes, welcher Kupfer, Stickstoff und Sauerstoff enthält²⁴⁾. — Nickel giebt mit Platin eine schmelzbare, blassgelbe, magnetische und sehr politurfähige Legirung¹⁷⁾; eine Legirung von 120 Thln. Messing, 60 Thln. Nickel und 5 bis 10 Thln. Platin wird als unoxydirbar empfohlen¹⁹⁾. — Platin in Form von Blech legirt sich ohne Weiteres nicht mit Quecksilber, dagegen nach Casamajor²⁰⁾ leicht, wenn das Quecksilber mit verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure übergossen, und das Platin zusammen mit einigen Stücken Zink hineingebracht wird. Auch wenn das Platin mit kochender Salpetersäure gereinigt und bis zur Weissgluth erhitzt²¹⁾ oder mit Chromsäure²²⁾ behandelt worden, soll es sich leicht amalgamiren lassen. Direct erhält man Platinamalgam, wenn man Platinschwamm mit Quecksilber bei mässiger Wärme zusammenreibt, oder Quecksilber resp. Natriumamalgam in eine Lösung von Wasserstoffplatinchlorid bringt. Die Legirung mit 13,46 Proc. Platin ist weich und nimmt durch Reiben Glanz an, die mit 25,8 Proc. ist fest, dunkelgrau und nicht glänzend. Unter sehr starkem

S. 836; 1871, S. 449. — ³⁾ Deville u. Debray, Ann. ch. phys. [3] 56, p. 385. — ⁴⁾ Deville u. Debray, Compt. rend. 90, p. 1195; JB. 1880, S. 368. — ⁵⁾ Deville u. Debray, Compt. rend. 89, p. 587; Chem. Indust. 1880, S. 22. — ⁶⁾ Daubrée, Compt. rend. 80, p. 526; JB. 1875, S. 1195. — ⁷⁾ Monit. scient. 1868, p. 431; Wagn. Jahresber. 1868, S. 152. — ⁸⁾ Dodé, Ber. 1873, S. 1273. — ⁹⁾ Pelouze, Compt. rend. 49, p. 896; J. pr. Chem. 80, S. 499. — ¹⁰⁾ Fizeau, Compt. rend. 78, p. 1205; JB. 1874, S. 71. — ¹¹⁾ Matthey, Lond. R. Soc. Proc. 28, p. 463; JB. 1879, S. 1102. — ¹²⁾ Morin, Compt. rend. 78, p. 1502; Dingl. pol. J. 213, S. 337. — ¹³⁾ Deville u. Debray, Compt. rend. 81, p. 839; JB. 1875, S. 232. — ¹⁴⁾ Desmoutis, Polyt. Centrabl. 1858, S. 1451. — ¹⁵⁾ Newton, Dingl. pol. J. 148, S. 415. — ¹⁶⁾ Deville u. Debray, Ann. ch. phys. 1859, p. 611. — ¹⁷⁾ Handwb. 6, S. 597. — ¹⁸⁾ V. Meyer, Ber. 1880, S. 392. — ¹⁹⁾ Héroult, Ebend. 1873, S. 42. — ²⁰⁾ Casamajor, Am. Chem. J. 6, p. 540; JB. 1876, S. 282. — ²¹⁾ Krouchkoll, J. de phys. [3] 3, p. 139; Ber. 1881, Ref. S. 162. — ²²⁾ Skey, Chem. News 22, p. 282; JB. 1870, S. 1171. — ²³⁾ Joule, Chem. Soc. J. [2] 1, p. 378; JB. 1863, S. 280. — ²⁴⁾ Debray, Compt. rend. 104, p. 1470; Ber. 1887, Ref. S. 454.

Druck lässt sich ein Amalgam mit ca. 30 Proc. Platin erhalten²³). — Mit Silber schmilzt Platin zu einer schwer flüssigen, wenig geschmeidigen Legirung zusammen. — Behandelt man die Legirung des Platins mit überschüssigem Zinn mit Salzsäure, so bleibt eine krystallinische Verbindung ungelöst, wie es scheint von der Formel Pt_2Zn_3 ²⁴). — Wird Platin mit dem sechsfachen Gewichte Zinn zusammengeschmolzen und die erkaltete Masse mit Salzsäure digerirt, so bleiben schöne Krystalle (Würfel oder Rhomboëder) von der Zusammensetzung Pt_3Sn_2 zurück²⁵). Eine 2 Proc. Pt enthaltende Legirung mit Zinn hinterlässt nach der Behandlung mit verdünnter Salzsäure eine Verbindung $PtSn_4$; die letztere verwandelt sich durch concentrirte Salzsäure augenblicklich in eine schwarze, graphitartige Masse, welche beträchtliche Mengen Wasserstoff und Sauerstoff enthält, sich in Wasserstoff erhitzt und explosive Gasmenge entzündet²⁶). Platinzinnlegirungen von bestimmter Zusammensetzung scheinen auch durch Erhitzen von Platinzinnverbindungen (s. d.) im Wasserstoffströme zu entstehen.

Ph.

Platinmetalle s. Platinerz.

Platinmohr s. Platinschwamm.

Platinmolybdänsäure s. Molybdän.

Platinoxide. Das Platin verbindet sich bei keiner Temperatur direct mit Sauerstoff, oxydirt sich dagegen, wenn es mit Kali, Aetzbaryt, Kalium- oder Bariumnitrat geglüht wird. Es sind zwei Oxyde des Platins, Oxydul (PtO) und Oxyd (PtO_2), sowie ein intermediäres Oxyd (Pt_3O_4) bekannt.

Platinoxydul PtO wird im wasserfreien Zustande durch vorsichtiges Erhitzen des Hydrats erhalten. Wird der Niederschlag, welchen Kalkwasser in einer Lösung von Wasserstoffplatinchlorid erzeugt, geglüht, so bildet sich eine Verbindung von Platinoxydul mit Kalk, welche nach der Behandlung mit verdünnter Salpetersäure Platinoxydul hinterlässt. Violettes oder graues Pulver, welches in der Glühhitze oder durch Ameisensäure leicht zu Metall reducirt wird. — Das Hydrat wird nach Thomson¹) am reinsten erhalten, wenn eine sehr verdünnte Lösung von Kaliumplatinchlorid mit der berechneten Menge Natronlauge versetzt und dann zum Kochen erhitzt wird. Es ist schwarz, leicht in verdünnter Salzsäure und Bromwasserstoffsäure löslich und wird durch verdünnte Ameisensäure unter Kohlen säureentwicklung zu Metall reducirt.

Von den Salzen des Platinoxyduls sind (abgesehen von den Haloidverbindungen) besonders die der schwefigen und salpetrigen Säure bemerkenswerth, welche eine Reihe gut charakterisirter und in der Neuzeit näher untersuchter Doppelverbindungen bilden, s. Platonitrite und Platosulfite. Ausserdem bildet Platinoxydul mit Kali (beim Schmelzen) und mit Natron (das durch letzteres gefällte Oxydul löst sich in überschüssigem Natron auf) Verbindungen, welche nicht näher untersucht sind.

Die Platinoxydulsalze sind entweder braun, roth oder farblos. Die Lösung des Platinchlorürs in Salzsäure giebt mit Schwefelwasserstoff und Ammoniumsulfid einen dunkelbraunen Niederschlag von Schwefelplatin, welcher in einem Ueberschuss von Schwefelammonium löslich ist. Kaliumjodid färbt die Lösung dunkler unter allmählicher Abscheidung von Platinjodür. Eisenvitriol reducirt in der Siedehitze langsam zu Platin. In den Salzen der schwefigen und salpetrigen Säure sind die Eigenschaften des Platins wie die der Säuren zum Theil versteckt.

Platinoxydoxydul. Wenn man ein Gemenge von entwässertem Natriumplatinchlorid mit 4 Thln. wasserfreien Natriumcarbonats, bis die Masse eben zu schmelzen anfängt, erhitzt und die Schmelze mit Wasser, verdünnter Salpetersäure und schliesslich mit Königswasser auskocht; so bleibt ein schwarzes Pulver von der Zusammensetzung Pt_3O_4 zurück. Dasselbe wird von Säuren, auch Königswasser, nicht angegriffen, verliert in der Glühhitze seinen Sauerstoff und wird durch Wasserstoff und Leuchtgas schon in der Kälte unter lebhafter Feuererscheinung reducirt²). Ueber Hydrate von der Zusammensetzung $Pt_3O_4 \cdot 9 H_2O$ und $Pt_3O_{11} \cdot 11 H_2O$ vergl. ³).

Platinoxyd PtO_2 . Entsteht durch gelindes Erhitzen des Hydroxyds. Letzteres (Platinsäure) stellte Döbereiner dar, indem er eine Lösung von Wasserstoff-

Platinoxide: ¹) Thomson, J. pr. Chem. [2] 16, S. 344. — ²) Topsoë, Ber. 1870, S. 462. — ³) Fremy, Ann. ch. phys. [3] 31, p. 478; Ann. Chem. 79, S. 40. —

⁴) Wittstein, JB. 1870, S. 386. — ⁵) Johannsen, Ann. Chem. 155, S. 204. —

⁶) Pellet, Compt. rend. 77, p. 112; Ber. 1873, S. 291. — ⁷) E. v. Meyer, J. pr. Chem. 1872, S. 312. — ⁸) Jörgensen, Ebd. [2] 16, S. 344. — ⁹) E. Prost, Bull. soc. chim. 46, p. 156; Ber. 1886, Ref. S. 666.

platinchlorid mit überschüssigem Natriumcarbonat eindampfte und die rückständige, in Wasser abgeschlämmte Masse mit Essigsäure behandelte; s. auch Wittstein⁴⁾. Es hat die Zusammensetzung $\text{PtO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ und bildet ein rothbraunes dichtes Pulver, welches leicht und vollständig löslich in Natron, Salzsäure, Salpetersäure und Schwefelsäure, unlöslich in Essigsäure ist²⁾; in Wasserstoff erglüht es unter Reduction zu Metall. Durch Verdünnung der Lösung von Platinhydroxyd in concentrirter Salpetersäure mit Wasser erhielt E. Prost⁹⁾ ein Hydrat mit $3\text{H}_2\text{O}$ als gelben Niederschlag. Ein Hydrat mit 4 Mol. Wasser endlich entsteht, wenn eine Lösung von Wasserstoffplatinchlorid mit einem grossen Ueberschuss von Aetznatron gekocht und die entstandene Lösung des Platinoxyds in Aetznatron durch Essigsäure zersetzt wird. Es ist frisch gefällt weiss, flockig, nach dem Trocknen hellgelb, verliert bei 100° unter Braunfärbung 2 Mol. Wasser und löst sich in Kali, Natron, Säuren, selbst Essigsäure^{2) 3)}. Aus dem Gemisch der Lösungen von Wasserstoffplatinchlorid und Natriumcarbonat setzt sich nach mehrtägigem Stehen besonders in der Wärme eine Verbindung von der Zusammensetzung $\text{Na}_2\text{O}(\text{PtO}_2)_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ ab, die in verdünnten Säuren, selbst Essigsäure, leicht löslich ist. Die Verwandtschaft des Platinoxyds zu starken Basen zeigt sich auch in dessen Verhalten zu Baryt und Kalk, mit welchen es Verbindungen, die jedoch stets chlorhaltig sind, eingeht. So giebt eine mit überschüssigem Aetzbaryt versetzte Lösung von Wasserstoffplatinchlorid im Sonnenlichte einen gelben Niederschlag, welcher nach Topsoë²⁾ die Zusammensetzung $\text{PtBaO} + 4\text{H}_2\text{O}$, nach Johannsen⁵⁾ die Zusammensetzung $3\text{PtBaO}_3 + \text{BaCl}_2 + \text{PtCl}_2\text{O} + 11\text{H}_2\text{O}$ besitzt. Ist Platinchlorid im Ueberschuss, so entsteht ein dunklerer Niederschlag von der Zusammensetzung $4\text{PtBaO}_3 + \text{PtBaCl}_6 + 13\text{H}_2\text{O}$. Kalkwasser giebt unter denselben Umständen ein fast weisses Salz (Herschel's Salz) von der Formel: $\text{PtCaO}_3 + \text{PtCl}_2\text{O} + \text{CaO} + 7\text{H}_2\text{O}$. In der Hitze fällen Kalk und Aetzbaryt aus der Lösung des Wasserstoffplatinchlorids Niederschläge von wechselnder Zusammensetzung. — Platinoxyd löst sich ferner in den Auflösungen der wolframsauren und molybdänsauren Salze und giebt Veranlassung zur Entstehung complexer Verbindungen, s. Wolframsäure. Ueber Platinzinnoxyde s. d.

Die Salze des Platinoxyds haben eine gelbe oder braune Farbe und besitzen grosse Neigung, Doppelverbindungen einzugehen. Die Auflösung des Chlorids zeigt zum Theil andere Reactionen, wie die der Salze der Sauerstoffsäuren. Die meisten Metalle, Wasserstoff, Phosphor, viele organische Stoffe schlagen aus den Lösungen der Salze metallisches Platin zum Theil in sehr fein vertheiltem Zustande nieder. Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium fällen langsam Schwefelplatin, welches in einem grossen Ueberschusse von Schwefelammonium, wenn auch schwierig, löslich ist. Kaliumjodid färbt tief dunkelbraun und veranlasst einen braunen Niederschlag. Kaliumchlorid und Ammoniumchlorid geben in den Lösungen des Wasserstoffplatinchlorids, schwieriger in der Lösung der anderen Platinoxydsalze in Wasser und Weingeist schwer lösliche Niederschläge der Doppelsalze des Platinchlorids mit Kaliumchlorid oder Ammoniumchlorid. Kali und Ammoniak geben mit der Lösung des Wasserstoffplatinchlorids dieselben Niederschläge, mit den anderen Platinoxydsalzen gelbbraune flockige Ausscheidungen, die im Ueberschuss des Fällungsmittels unlöslich sind. Durch Natriumcarbonat wird bei längerem Kochen eine braungelbe Verbindung von Platinoxyd mit Natron gebildet. Quecksilbercyanid giebt keinen Niederschlag (Unterschied vom Palladium). Schweflige Säure entfärbt die Lösung des Wasserstoffplatinchlorids in Folge der Reduction zu Platinoxydulsalz. Ueber das Verhalten zu Silbernitrat vergl. Platinchlorid. Ph.

Platinoxysulfide s. Platinsulfide.

Platinphosphide. Durch Erhitzen von fein vertheiltem Platin in Phosphordampf erhält man ein graues metallglänzendes Phosphorplatin von 8,77 spec. Gew., welches nicht von Salzsäure, leicht von Königswasser gelöst wird^{*)}. Eine ähnliche Verbindung wurde schon von Pelletier durch Zusammenschmelzen von Phosphorsäure mit Kohle als weisses, sprödes, sehr leicht schmelzbares Metall dargestellt, welches am Stahl Funken giebt. Davy erhielt durch Erhitzen von 3 Thln. Platinsalmiak mit 2 Thln. Phosphor eine eisengraue, lockere Masse von 5,28 spec. Gew. Die Verbindung erfolgt schon weit unter der Glühhitze mit Feuererscheinung. Die Leichtigkeit, mit welcher sich Phosphor mit Platin verbindet, ist die Ursache, dass Platingefässe beim Glühen von Phosphorsäure oder Phosphaten mit Kohle leicht nothleiden.

C. H.

Platinsalmiak s. Ammoniumplatinchlorid unter Platinchloride.

*) Schrötter, JB. 1849, S. 246.

Platinschwamm und Platinschwarz. Das durch Glühen des Platinsalmiaks erhaltene, fein vertheilte metallische Platin wird Platinschwamm genannt. Derselbe bildet eine pulverige oder schwammige, wenig zusammenhängende, graue, glanzlose Masse, welche durch Reiben leicht Metallglanz annimmt, und besitzt vor Allem die merkwürdige Eigenschaft, auf seiner Oberfläche eine Vereinigung des Sauerstoffs und Wasserstoffs zu veranlassen, welche mit so grosser Lebhaftigkeit vor sich geht, dass der Wasserstoff sich entzündet. Es beruht hierauf seine Verwendung zu dem bekannten Döbereiner'schen Feuerzeuge (s. S. 706). Der Platinschwamm spielt ferner eine wichtige Rolle bei der Verarbeitung des Platins, insofern als der aus der Lösung des Platinerzes abgeschiedene Platinsalmiak durch Glühen in Platinschwamm übergeführt, und aus letzterem alsdann durch Schmelzen oder Schweißen das schmelzbare Platin dargestellt wird (s. d. Art. Platin).

Platin in noch feinerer Vertheilung (Platinmohr) wird erhalten, wenn dasselbe aus seinen Lösungen durch organische Substanzen, Zink, Magnesium und dergl. niedergeschlagen wird. Nach Liebig's Vorschrift löst man in der Wärme Platinchlorür in concentrirtem kautischen Kali auf und setzt, während die Flüssigkeit noch heiss ist, allmählig unter Umrühren Alkohol hinzu, bis ein durch Kohlensäureentwicklung verursachtes heftiges Aufbrausen entsteht. Man giesst die Flüssigkeit von dem ausgeschiedenen Platin ab und lässt dasselbe nach einander mit Alkohol, Salzsäure, Kali und endlich vier- bis fünfmal mit Wasser kochen, um es von allen fremden Materien zu befreien. Zur Darstellung eines guten Präparates sind ausserdem vorgeschlagen: die Reduction des Wasserstoffplatinchlorids durch Alkali und Ameisensäure (Döbereiner), durch fein vertheiltes Eisen¹⁾, durch Magnesium²⁾, durch Eisenvitriol und Natronlauge³⁾, durch Kali und Glycerin⁴⁾, durch Seignettesalz⁵⁾, endlich auch die Reduction des Kaliumplatinchlorids durch Wasserstoff⁶⁾.

Der Platinmohr (Platinschwarz) wurde früher für Platinsuboxyd gehalten, bis Liebig seine wahre Natur feststellte. Er ist ein zartes, abfärbendes, schwarzes, mattes Pulver, dessen specif. Gewicht zwischen 15,78 und 17,57 schwankt, und nimmt durch Druck Metallglanz und weisse Farbe an. Er besitzt in noch höherem Grade als der Platinschwamm die Fähigkeit, Gase, namentlich Sauerstoff, in beträchtlicher Menge zu absorbiren und wirkt in Folge dessen stark oxydierend. Alkohol, welcher auf Platinmohr getropft wird oder welcher in Dampfgestalt mit demselben in Berührung kommt, wird in Essigsäure verwandelt. Die Oxydation kann dabei unter Umständen so energisch sein, dass Erglühen des Platinmohrs und Entzündung des Alkohols erfolgt. Ameisensäure und Oxalsäure werden zu Kohlensäure, arsenige Säure zu Arsensäure⁷⁾, Wasserstoff zu Wasser oxydirt. Andererseits kann Platinmohr reducierend wirken; so veranlasst er die Reduction von Wasserstoffsuperoxyd zu Wasser, Chlorwasser zu Chlorwasserstoffsäure, unterchlorigsauren Salzen zu Chlormetallen⁸⁾, Ozon zu Sauerstoff⁹⁾. In einigen Fällen beschleunigt Platinmohr die sonst langsam verlaufende chemische Zersetzung. So macht derselbe aus einem Gemische der verdünnten Lösungen von Kaliumchromat und Kaliumjodid Jod frei, entfärbt das Gemisch von Kaliumpermanganat und Salpetersäure u. a. m.¹⁰⁾. Vor allen Dingen veranlasst die Anwesenheit des Platinmohrs die plötzliche, häufig unter Explosion vor sich gehende Verbindung von Gasgemischen, so von Sauerstoff mit Wasserstoff, Kohlenoxyd oder schwefliger Säure.

Die Ursache dieser sogenannten katalytischen Wirkungen des fein vertheilten Platins ist jedenfalls die Wärme, welche in Folge der Condensation der Gase an der Oberfläche frei wird und die Bildung chemischer Verbindungen begünstigt. Die früher aufgestellte Hypothese, dass das Platin zunächst mit dem Sauerstoff eine chemische Verbindung eingehe, welche denselben unter fortwährender Regene-

Platinschwamm und Platinschwarz: 1) Brunner, Dingl. pol. J. 150, S. 376. —

2) Böttger, J. pr. Chem. [2] 2, S. 137. — 3) Hempel, Ann. Chem. 107, S. 97. —

4) Idrakowitsch, Bull. soc. chim. [2] 25, p. 198; Ann. Chem. 181, S. 192. —

5) Böttger, JB. d. phys. Vereins in Frankfurt a. M.; Wagner's JB. 1877, S. 443. —

6) Smith, Am. Chem. J. 1872, p. 2, 291; JB. 1872, S. 277. — 7) v. Mulder, Rec.

trav. chim. 2, p. 44; JB. 1863, S. 331. — 8) Schönbein, J. pr. Chem. 98, S. 76. —

9) v. Mulder u. van der Meulen, Rec. trav. chim. 1, p. 167; JB. 1882, S. 223. —

10) Schönbein, Ann. Phys. 105, S. 258. — 11) v. Meyer, J. pr. Chem. [2] 14, S. 124.

— 12) Tommasi, Ber. 1878, S. 811. — 13) Favre, Compt. rend. 78, p. 1257; JB. 1874,

S. 111. — 14) Wilm, Ber. 1881, S. 878. — 15) Berthelot, Compt. rend. 94, p. 1377;

Ber. 1882, S. 1570. — 16) Gladstone u. Tribe, Ber. 1879, S. 390. — 17) Gladstone

u. Tribe, Chem. News 37, p. 245; JB. 1878, S. 191. — 18) Kopfer, Zeitschr. anal.

Chem. 1878, S. 1.

ration des Platins leicht an oxydirbare Körper wieder abgiebt, ist nicht mehr haltbar, seitdem v. Meyer¹¹⁾ gezeigt hat, dass der mit Platin, sei es im Oxydul oder Oxyd, chemisch verbundene Sauerstoff schwächer und in anderer Weise wirkt, als der durch Platin activ gewordene Sauerstoff. So oxydirt Platinoxydul vorzugsweise den Wasserstoff und weniger stark Kohlenoxyd, während mit Sauerstoff beladenes Platin in einem Gasgemische von Kohlenoxyd und Wasserstoff umgekehrt wirkt; Platinoxyd wirkt zwar stärker auf Kohlenoxyd als auf Wasserstoff, jedoch in viel geringerem Grade als freier Sauerstoff bei Gegenwart von Platinschwarz. Dass das Platinschwarz auf Kohlenoxyd eine stärkere Wirkung ausübt als auf Wasserstoff, erklärt sich nach Tommasi¹²⁾ naturgemäss aus der Verschiedenheit der Absorptionscoëfficienten beider Gase für Platin; der des Kohlenoxyds ist = 9,42 (ungefähr gleich dem des Sauerstoffs), während der des Wasserstoffs nur = 1,75 ist.

Wasserstoff wird von Platinschwarz in geringerer Menge absorbirt als Sauerstoff, übt jedoch nach der Absorption, welche unter Entbindung beträchtlicher Wärmemengen vor sich geht¹³⁾, energische chemische Wirkungen aus. Das mit Wasserstoff beladene Platin bildet, mit Sauerstoff zusammengebracht, unter lebhafter Wärmeentwicklung, welche sich bis zum Glühen steigern kann, Wasser^{14) 15)} (über die hierbei stattfindenden Wärmetönungen vergl. Berthelot¹⁵⁾); es wird rothglühend, wenn es mit reiner Salpetersäure von 68 Proc. befeuchtet wird¹⁶⁾ und reducirt die wässerigen Lösungen des Kaliumchlorats, Kaliumnitrats, Kaliumeisencyanids, ferner Nitrobenzol, Indigo u. a.¹⁷⁾

Gewalztes oder gehämmertes Platin, sowie Platindraht zeigen die katalytischen Wirkungen bei gewöhnlicher Temperatur nicht, wohl aber bei einer Temperatur von etwa 200°. Glühender Platindraht veranlasst u. a. die Oxydation der Dämpfe von organischen Substanzen. Wenn man über dem Docht einer Weingeistlampe einen spiralförmig gewundenen Platindraht befestigt, dann die Lampe anzündet und, sobald der Platindraht zum Rothglühen erhitzt ist, die Flamme ausbläst, so glüht die Platinspirale weiter in Folge der durch die Vereinigung des Alkoholdampfes mit Sauerstoff frei werdenden Wärme. Diese Eigenschaft des Platindrahtes (oder einer mit Platinschwarz überzogenen Glaskugel), sich in einem Gemenge von Alkoholdämpfen und atmosphärischer Luft glühend zu erhalten, waudte H. Davy zur Construction der nach ihm benannten Davy'schen Glühlampe (Räucherlampe s. Bd. III, S. 412) an.

Die katalytische Wirkung des Platinschwarzes ist ferner von Döbereiner empfohlen worden zur fabrikmässigen Umwandlung von Alkohol in Essigsäure, von Winkler zur Darstellung von Schwefelsäureanhydrid aus schwefliger Säure und Sauerstoff. Kopfer¹⁸⁾ verwandte dieselbe zur Elementaranalyse.

Platinschwarz, welches durch längeres Liegen an der Luft und dadurch bedingte Verunreinigung der Oberfläche seine katalytische Kraft eingebüsst, erlangt dieselbe meist wieder durch gelindes Glühen oder durch Auskothen mit concentrirter Schwefelsäure, welche nachher mit Wasser, dem man zuletzt etwas Ammoniak zusetzt, ausgewaschen wird. Die letztere Behandlung ist vor allen Dingen nothwendig, wenn das Platinschwarz dem überaus schädlichen Einflusse von Salzsäure ausgesetzt war.

Ph.

Platinselenid entsteht unter lebhafter Wärmeentwicklung, wenn schwammförmiges Platin mit Selen zusammen erhitzt wird. Graues, nicht schmelzbares Pulver.

Ph.

Platinselenocyanat. Ein Doppelsalz desselben mit Kaliumselenocyanid von der Formel: $\text{Pt}(\text{CySe})_4 + 2\text{KSeCy}$ bildet sich, wenn eine alkoholische Lösung von Wasserstoffplatinchlorid mit einer solchen von Kaliumselenocyanid vermischt wird. Es krystallisirt aus Weingeist schuppenförmig oder in sechsseitigen Tafeln, die im reflectirten Lichte schwarz, im durchgehenden roth erscheinen. Ihr specif. Gewicht bei 10,2° ist = 3,377 *).

Ph.

Platinsilicium. Platin vereinigt sich leicht in der Weissglühhitze mit Silicium und bildet schmelzbare, sehr spröde und leicht zerreibliche Verbindungen von wechselnder Zusammensetzung. Es sind solche von der Zusammensetzung PtSi_{12} ¹⁾, Pt_4Si_3 ²⁾, Pt_2Si und Pt_3Si_2 beschrieben. Ueber das Verhalten von Platin gegen Kieselsäure und Kohle vergl. auch die Mittheilungen von Boussingault und Schützenberger ³⁾.

Ph.

*) Clarke u. Dudley, Ber. 1878, S. 1325.

Platinsilicium: ¹⁾ Winkler, J. pr. Chem. 91, S. 203. — ²⁾ Guyard, Bull. soc. chim. [2] 25, p. 510; JB. 1876, S. 292. — ³⁾ Colson, Compt. rend. 94, p. 26; JB. 1882,

Platinsulfide. Die Schwefelverbindungen des Platins entsprechen den Sauerstoffverbindungen. Man kennt ein Platinsulfür (PtS) und ein Platinsulfid (PtS_2); ausserdem sind Verbindungen des Platinsulfids mit Platinsulfür, mit Platinoxid und mit anderen Schwefelmetallen dargestellt worden.

Platinsulfür PtS . Wird ein inniges Gemenge von Platinsalmiak und Schwefel in einer Retorte erhitzt, bis der Salmiak und der überschüssige Schwefel angetrieben sind, so bleibt Platinsulfür von metallisch grauem Aussehen zurück. Dieselbe Verbindung erhielten Deville und Debray¹⁾ in Form von Krystallnadeln, als sie ein Gemenge von 1 Thl. Platin, 10 Thln. Schwefelkies und 1 Thl. Borax bei Rothgluth erhitzen. Auf nassem Wege bildet sie sich nach Berzelius, wenn Platinchlorür durch ein Sulfhydrat zerlegt wird. Das Platinsulfür ist unveränderlich in Luft und Wasser, wird von Mineralsäuren kaum in der Hitze angegriffen, erglüht jedoch schon bei 190° in einem Wasserstoffstrome unter Bildung von Schwefelwasserstoff und Platinschwamm. Auch wirkt es nach Böttger auf Weingeist, bei Zutritt der Luft, dem Platinmohr ähnlich, nur schwächer.

Platinsulfid PtS_2 . Bildet sich, wenn man eine Lösung von Wasserstoffplatinchlorid tropfenweise in eine Lösung eines Sulfhydrats fallen lässt oder durch die Lösung von Natriumplatinchlorid einen Strom von Schwefelwasserstoff leitet. Aus der durch schwefelige Säure entfärbten Lösung von Wasserstoffplatinchlorid scheidet sich nach Geitner²⁾, wenn dieselbe im zugeschmolzenen Rohr auf 1200° erhitzt wird, alles Platin als Platinsulfid aus. Endlich ist Platinsulfid als Zersetzungsproduct der von Schneider beschriebenen Verbindung von Platinsulfid mit Platinsulfür und Schwefelnatrium (s. d.) erhalten worden. Das durch Schwefelwasserstoff gefällte Platinsulfid wird beim Trocknen schwarz; geschieht das Trocknen an der Luft, so entsteht durch Oxydation (s. Platinoxysulfide) eine beträchtliche Menge von Schwefelsäure, so dass das umhüllende Filtrum in gelinder Wärme verkohlt wird. Bei Luftabschluss geglüht, verliert es die Hälfte des Schwefels und verwandelt sich in Platinsulfür; bei Luftzutritt geglüht, verbrennt es wie Zunder und hinterlässt metallisches Platin. Alkalische Sulfhydrate lösen das frisch gefällte Platinsulfid, wenn auch schwierig; gleichzeitige Anwesenheit der Sulfide von Zinn, Antimon und Arsen erleichtert die Lösung³⁾. Die Lösungen sind dunkelbraun; Säuren fallen aus denselben wieder Platinsulfid mit kastanienbrauner Farbe. Das bei Luftabschluss getrocknete Sulfid ist dunkel stahlgrau oder braun, wird durch Schmelzen mit Kali, Kaliumchlorat oder Salpeter, mitunter schwierig, zersetzt, von Säuren, ausser Salpetersäure und Königswasser, nicht angegriffen.

Oxysulfide⁴⁾. Durch Oxydation des Platinsulfids an der Luft bildet sich, sofern die letztere genügend lange einwirkt, neben Schwefelsäure und schwefeliger Säure, ein Oxysulfid des Platins. Der gut ausgewaschene, am besten im Kohlen säurestrome getrocknete Rückstand bildet ein schweres, schwarzes Pulver und hat die Zusammensetzung PtOS , verbunden mit einem oder $\frac{1}{2}$ Mol. Wasser, welches sich nicht ohne Zersetzung der Verbindung entfernen lässt. Das oxydirte Schwefelplatin wirkt stark oxydierend. Wasserstoff, Kohlenoxyd, Schwefelwasserstoff und schwefelige Säure werden schon in der Kälte zum Theil unter starker Wärmeentwicklung verbrannt. Desgl. werden Eisenoxydulsalze allmählig in Eisenoxyd-salze übergeführt; Alkohol wird zu Aldehyd und Essigsäure, Methylalkohol zu Methylaldehyd, Toluol zu Bittermandelöl oxydirt, während Kaliumpermanganat unter Bildung von Mangansuperoxyd und Schwefelsäure reducirt wird. Ammoniak wird unter starker Wärmeentwicklung vollständig absorbt, jedenfalls in Folge von Oxydation zu salpetersaurem und salpetrigsaurem Ammoniak. Dagegen wirken wässrige schwefelige Säure, nascirender Wasserstoff und gelöste Oxalsäure nur langsam ein.

Platinsulfür-Sulfide¹⁾. Ein Sesquisulfuret $\text{Pt}_2\text{S}_3 = \text{PtS} + \text{PtS}_2$ bildet sich nach Schneider, wenn Kaliumplatin-Sulfoplatinat (s. unten) mit verdünnter Salzsäure behandelt wird; zunächst entsteht die Verbindung $\text{H}_2\text{Pt}_2\text{S}_6$, welche sich durch die Einwirkung der Luft in das Platinsulfürsulfid Pt_2S_3 umwandelt. Dasselbe, ein stahlgraues Pulver vom spec. Gew. 5,52, enthält noch ca. 5 Proc.

S. 87. — ⁴⁾ Boussingault, Compt. rend. 82, p. 591; JB. 1876, S. 291; Schützenberger u. Colson, Compt. rend. 94, p. 1710; JB. 1882, S. 260.

Platinsulfide: ¹⁾ Deville u. Debray, Compt. rend. 89, p. 587; JB. 1879, S. 1184.

— ²⁾ Geitner, Ann. Chem. 129, S. 358. — ³⁾ Riban, Compt. rend. 85, p. 283; JB. 1877, S. 1070. — ⁴⁾ Schneider, Ann. Phys. 136, S. 105; 138, S. 604; 139, S. 661; 141, S. 519; 148, S. 633; 149, S. 381. — ⁵⁾ E. v. Meyer, J. pr. Chem. [2] 15, S. 1. — ⁶⁾ Clässon, Ebend. [2] 15, S. 193.

($1\frac{1}{2}$ Mol.) Wasser, welches erst bei 120° entweicht, verbrennt an der Luft erhitzt wie Zunder, wird leicht durch Erhitzen im Wasserstoffstrome reducirt, widersteht aber der Einwirkung der Mineralsäuren; selbst Königswasser wirkt nur träge. Eine Verbindung von derselben Zusammensetzung entsteht, wenn Dinatriumplatinsulfoplatinat (s. unten) mit dem Ueberschusse einer verdünnten Lösung von Natriumplatinchlorid behandelt wird; die 4 At. Natrium werden alsdann durch 1 At. Platin ersetzt. Durch Zusammenschmelzen von Platinsalmiak mit 1,5 Thln. Schwefel und 1,5 Thln. Natriumcarbonat erhielt ferner Schneider eine Verbindung von der Zusammensetzung $Pt_2S_8 = 4 PtS + PtS_2$ in Gestalt kleiner, dunkel stablgrauer, lebhaft metallglänzender Prismen, die in trockenem Zustande unveränderlich sind, feucht jedoch, besonders in der Wärme, sich leicht oxydiren. Die Verbindung hinterlässt, bei Luftabschluss gegläht, Platinsulfür; an der Luft gegläht, schwammförmiges Platin, ist gegen Säuren sehr beständig, wird dagegen leicht und vollständig durch schmelzenden Salpeter zersetzt. Wasserstoff reducirt erst in der Hitze (Unterschied von Platinsulfür).

Verbindungen des Schwefelplatins mit anderen Schwefelmetallen 4).

Schwefelplatin löst sich in den wässerigen Lösungen der Schwefelkalimetalle, doch ist es bisher nicht gelungen, aus diesen Lösungen Sulfosalze in fester Form zu erhalten. Schneider hat dagegen auf trockenem Wege eine Reihe gut charakterisirter Verbindungen erhalten, welche gleichzeitig Platinsulfür und Platinsulfid verbunden mit Kaliumsulfid, Natriumsulfid oder anderen Schwefelmetallen enthalten. Das Platin kann in diesen Verbindungen zum Theil durch Zinn ersetzt werden.

Werden 1 bis 2 Thle. Platinschwamm mit 6 Thln. Kaliumcarbonat und 6 Thln. Schwefel zusammengeschmolzen, so bleiben nach Behandlung der geschmolzenen Masse mit Wasser kleine, harte, scharf und deutlich ausgebildete sechseckige Tafeln von blaugrauer Farbe und lebhaftem Metallglanz zurück. Dieselben haben die Zusammensetzung $K_2Pt_4S_8 = K_2S + 3 PtS + PtS_2$ (Kaliumplatinsulfoplatinat), sind luftbeständig, verglimmen, an der Luft erhitzt, wie Zunder und hinterlassen, im Wasserstoffstrome gegläht, ein Gemenge von Platin und der Verbindung K_2PtS_2 . Ihr Vol.-Gew. ist 6,44 bei 15° . Verdünnte Salzsäure entzieht der Verbindung Kalium ohne gleichzeitige Schwefelwasserstoffentwicklung; es bildet sich die entsprechende Wasserstoffverbindung $H_2Pt_4S_8$, welche an der Luft in Pt_4S_8 übergeht. — Die Natriumverbindung $Na_2Pt_4S_8$ (Vol.-Gew. 6,27 bei 15°) bildet sich, wenn 1 Thl. Platinschwamm, 2 Thle. Soda und 2 Thle. Schwefel zusammengeschmolzen werden; daneben bilden sich kupferrothe Nadeln einer anderen Verbindung von der Zusammensetzung $Na_4Pt_3S_8 = 2 Na_2S + 2 PtS + PtS_2$. Die letztere — Dinatriumplatinsulfoplatinat — entsteht in grösserer Menge, wenn ein inniges Gemenge von 1 Thl. Platinschwamm, 6 Thln. Soda und 6 Thln. Schwefel zusammengeschmolzen und die Schmelze mit kaltem Wasser behandelt wird. Sie bildet kupferrothe dünne Prismen, welche an der Luft leicht zersetzlich sind. Salzsäure scheidet eine Wasserstoffverbindung aus, welche an der Luft zu Platinsulfid PtS_2 oxydirt wird. Bemerkenswerth ist die Leichtigkeit, mit welcher das Natrium durch Behandlung mit Lösungen von Neutralsalzen gegen andere Metalle ausgetauscht werden kann; es sind dargestellt und näher untersucht worden die Silber-, Thallium-, Kupfer-, Blei- und Quecksilberverbindung, letztere als Doppelverbindung mit 2 Mol. Quecksilberchlorid. Durch Behandlung mit einer verdünnten Lösung von Natriumplatinchlorid wird in gleicher Weise sämmtliches Natrium durch Platin ersetzt, und es entsteht die Verbindung $Pt_3Pt_3S_8 = Pt_3S_8$ (s. d.).

Schmilzt man 2 Thle. Platinschwamm, 1 Thl. Zinnsulfid, 3 Thle. Kaliumcarbonat und 3 Thle. Schwefel zusammen und laugt mit Wasser aus, so bleibt eine Verbindung $K_2Pt_3SnS_8 = K_2S + 3 PtS + SnS_2$ zurück, welche sich also vom Kaliumplatinsulfoplatinat dadurch unterscheidet, dass 1 At. Pt durch 1 At. Sn ersetzt ist. Dieselbe bildet ein dunkel cochenillerothes Pulver, welches, unter dem Mikroskop betrachtet, aus kleinen, lebhaft glänzenden, mit dunkel granatrother Farbe durchscheinenden sechseckigen Tafeln besteht. Chlorwasserstoff zieht das Kali aus und hinterlässt die entsprechende Wasserstoffverbindung $H_2Pt_3SnS_8$, welche durch den Einfluss der Luft schnell in Pt_3SnS_8 übergeht. Durch Glühen im Wasserstoffstrome bilden sich Platin, Zinn und K_2PtS_2 ; letzteres giebt, mit Salzsäure bei Zutritt der Luft behandelt, Platinsulfid PtS_2 . — Die entsprechende ganz ähnliche Natriumverbindung $Na_2Pt_3SnS_8$ wird erhalten, wenn ein inniges Gemenge von 1 Thl. Platinschwamm, $\frac{1}{2}$ Thl. Zinnsulfid, 3 Thln. Kaliumcarbonat, $\frac{1}{6}$ Thl. Natriumcarbonat und 3 Thln. Schwefel zusammengeschmolzen wird. — Eine Verbindung von der Zusammensetzung $Pt_4SnS_8 = 4 PtS + SnS_2$ bildet sich

endlich, wenn der Niederschlag, welchen Ammoniak in dem Gemische der Lösungen von Wasserstoffplatinchlorid (1 Thl. Platin in 100 Thln. Wasser) und Zinnchlorür hervorbringt, mit 1,5 Thln. Soda und etwa 2 Thln. Schwefel zusammengeschmolzen wird; daneben bildet sich stets eine kleine Menge der vorigen Verbindung, welche durch sorgfältiges Schlämmen sich entfernen lässt. Das Tetraplatinsulfostannat bildet ein schwarzgraues, in der Kälte, sowie gegen Säuren äusserst beständiges Krystallpulver.

Eine Verbindung von Platinsulfid mit Mercaptan⁶⁾ wird als Niederschlag erhalten, wenn eine Lösung von Wasserstoffplatinchlorid mit Mercaptan versetzt wird. Iridiumsälze werden von Mercaptan nicht gefällt. Ph.

Platinsulfocyanide. Dem Platinoxidul und Platinoxid entsprechen die beiden Verbindungen: Platinsulfocyanür und Platinsulfocyanid, von welchen jedoch nur die erstere in freiem Zustande erhalten worden ist. Dagegen bilden beide mit den Rhodaniden anderer Metalle oder mit Rhodanwasserstoffsäure gut charakterisirte Doppelsalze, deren Kenntniss wir hauptsächlich Buckton¹⁾ verdanken. Dieselben sind sämmtlich ausgezeichnet durch charakteristische Farben (blassgelb bis tiefroth), sind sehr leicht entzündlich und verbreiten, wenn sie gelinde erhitzt werden, einen eigenthümlichen Geruch. Merkwürdig ist ferner die Leichtigkeit, mit welcher der Schwefel in diesen Verbindungen sich bei Gegenwart von Wasser zu Schwefelsäure oxydirt. Ueber die Einwirkung von Ammoniak vergl. den Art. Platinbasen.

Das Platinsulfocyanür PtCy_2S_2 wird erhalten, wenn eine warme und concentrirte Lösung von Kaliumplatinsulfocyanid mit concentrirter Salpetersäure oder einem Strome von Chlorgas behandelt wird, und bildet, bei gelinder Temperatur getrocknet, ein rothes bis schmutzig braunes, leichtes, amorphes, in Wasser und Alkohol unlösliches Pulver (?).

Kaliumplatinsulfocyanür (im luftleeren Raume getrocknet $2\text{KCyS} + \text{PtCy}_2\text{S}_2$) entsteht durch Auflösen von Platinchlorür oder besser Kaliumplatinchlorür in einer erwärmten, concentrirten Lösung von Kaliumsulfocyanid. Die beim Erkalten der Flüssigkeit in kleinen Nadeln auskrystallisirende Verbindung wird durch Umkrystallisiren zunächst aus starkem Alkohol (wobei Chlorkalium zurückbleibt) und dann aus Wasser gereinigt. Das Salz bildet sternförmig gruppirte sechseckige Säulen von rother Farbe, löst sich bei $15,5^\circ$ in 2,5 Thln. Wasser, und ist noch leichter löslich in heissem Wasser und in warmem Alkohol. Die orange-rothe Lösung wird durch Silbersalze blassgelb ($2\text{AgCyS} + \text{PtCy}_2\text{S}_2$), durch Kupfersalze dunkel braunroth und durch basisch essigsaures Blei gelb gefärbt. Salpetersaures Quecksilberoxydul, salpetersaures Blei und schwefelsaures Eisenoxydul verursachen dagegen keine Fällung.

Die entsprechende Wasserstoffverbindung ($2\text{HCyS} + \text{PtCy}_2\text{S}_2$) wird durch vorsichtige Zerlegung der Bariumverbindung (?) mittelst der äquivalenten Menge von Schwefelsäure erhalten. Die Lösung zersetzt sich während des Eindampfens, selbst im Vacuum, unter Abscheidung eines rothen oder gelben Niederschlages (PtCy_2S_2 ?).

Doppelverbindungen des bisher unbekannten Platinsulfocyanids.

Ammoniumplatinrhodanid $2\text{NH}_4\text{CyS} + \text{PtCy}_4\text{S}_4$ krystallisirt beim Erkalten, wenn 1 Thl. Ammoniumsulfat einige Minuten lang mit einer mässig concentrirten Lösung von Kaliumplatinrhodanid gekocht wird, und lässt sich durch Umkrystallisiren aus heissem Weingeist und zuletzt aus Wasser reinigen. Das Salz bildet carminrothe, hexagonale (reguläre, s. Kaliumsalz) Tafeln; seine wässrige Lösung erleidet bei Siedetemperatur Zersetzung. Nach Skey²⁾ wird dasselbe Salz erhalten durch freiwilliges Verdampfen der gemischten Lösungen von Ammoniumplatinchlorid und Rhodanammonium; daneben bildet sich ein isomeres Salz in cubischen Krystallen von braunrother Farbe und unlöslich in Wasser. — Die Bariumverbindung $\text{BaCy}_2\text{S}_2 + \text{PtCy}_4\text{S}_4$ wird durch Auflösen von 9 Thln. des Kaliumsalzes in der wässrigen Lösung von 4 Thln. Chlorbarium, Verdampfen der Lösung und Ausziehen des Rückstandes mit heissem Alkohol erhalten. Tiefrothe, zweigliedrige³⁾

Platinsulfocyanide: 1) Buckton, Soc. Qu. J. 7, p. 22; J. pr. Chem. 64, S. 65. —

2) Skey, Chem. News 30, p. 25; JB. 1874, S. 300. — 3) Grailich, Kryst. opt. Untersuchungen, S. 124. — 4) Clarke, Sill. Am. J. [3] 14, p. 281. — 5) Keferstein, Ann. Phys. 99, S. 275. — 6) Wyrouboff, Ann. ch. phys. [5] 10, p. 109; JB. 1877, S. 330; Bull. soc. chim. [2] 33, p. 402; JB. 1880, S. 403. — 7) Clarke u. Owens, Ann. Chem. J. 3, p. 350; JB. 1881, S. 305.

Säulen oder Platten. — Die Bleiverbindung $\text{PbCy}_2\text{S}_2 + \text{PtCy}_2\text{S}_4$ fällt in Form schön goldglänzender, hexagonaler Blättchen nieder, wenn die concentrirten Lösungen von neutralem Bleiacetat und Kaliumplatinsulfocyanid zusammengebracht werden. Die Krystalle sind löslich in Alkohol, weniger in kaltem Wasser, und werden durch heisses Wasser leicht zersetzt unter Bildung von Bleisulfat und Schwefelcyanwasserstoffsäure. Eine Lösung von basischem Bleiacetat giebt in der Lösung des Kaliumsalzes einen prachtvoll rothen, leicht in Essigsäure und Salpetersäure löslichen Niederschlag der basischen Bleiverbindung $\text{PbCy}_2\text{S}_2 + \text{PtCy}_2\text{S}_4 + \text{PbO}$. — Die Eisenoxydulverbindung $\text{FeCy}_2\text{S}_2 + \text{PtCy}_2\text{S}_4$ ist ein schwarzer, in Weingeist, Wasser und verdünnten Mineralsäuren unlöslicher Niederschlag, welcher, unter dem Mikroskope betrachtet, aus glänzenden sechseitigen Krystallen mit abgerundeten Ecken besteht; concentrirte Salpetersäure löst unter Oxydation. — Die Eisenoxydverbindung ist ähnlich, fällt jedoch erst beim Kochen nieder. — Behufs Darstellung des Kaliumdoppelsalzes $2\text{KCyS} + \text{PtCy}_2\text{S}_4$ wird die Lösung von 5 Thln. reinem geschmolzenen Schwefelcyankalium mit 4 Thln. trockenem Kaliumplatinchlorid bei einer unter dem Siedepunkte liegenden Temperatur erwärmt. Aus der heiss filtrirten Lösung setzt sich alsdann beim Erkalten das Salz in schön carmoisinrothen Krystallen ab, welche scheinbar sechsgliedrig, in Wirklichkeit aber reguläre, parallel einer Fläche abgeplattete Octaëder sind. Das Salz wird durch Umkrystallisiren aus heissem Weingeist gereinigt; sein Vol.-Gew.⁴⁾ ist 2,37 bei 19° und 2,342 bei 18°. Es löst sich in 12 Thln. Wasser von 15°, viel leichter in heissem Wasser und in heissem Alkohol; die Lösung besitzt einen ekelerregenden Geschmack. Gelinde bei Luftzutritt erwärmt, entzündet sich die Verbindung und verbrennt mit blauer Flamme. Kalt bildet eine rothe, gelatinöse Masse, ohne Ammoniak zu entwickeln. Die Lösung röthet nicht Eisenoxysalze, jedoch färbt sich das Gemisch der Lösungen beim Kochen intensiv schwarz unter Abscheidung der Eisenoxydverbindung. Schwefelwasserstoff schlägt braunes Platinsulfid nieder. Durch Einwirkung von concentrirter Salpetersäure oder Chlorgas bildet sich ein rother Niederschlag von Platinsulfocyanür (s. d.). Durch Einwirkung von Wasserstoffplatinchlorid auf eine 10 proc. Lösung von Kaliumsulfocyanid erhielt Wyruboff⁶⁾ dieselbe Verbindung mit 2 Mol. Wasser in Form hellrother, schnell verwitternder Krystalle des zwei- und eingliedrigen Systems. — Die Kupferverbindung ist ein in der Kälte ziegelrother, nach dem Kochen der Flüssigkeit schwarzer Niederschlag. Derselbe ist in Ammoniak mit grüner Farbe löslich und wird aus der Lösung durch Salzsäure wieder gefällt. — Die Natriumverbindung entsteht durch Zersetzung der Bleiverbindung mit Natriumsulfat und krystallisirt aus dem Filtrate leicht in granatrothen Tafeln; löslich in Alkohol und Wasser. — Die Quecksilberverbindung $2\text{HgCyS} + \text{PtCy}_2\text{S}_4$ fällt als käsiger, orangefarbiger Niederschlag nieder, wenn die Lösung der Kaliumverbindung mit der von Quecksilberoxydulnitrat versetzt wird; in der Siedehitze geht die Farbe in hellgelb über. Im Luftbade auf 140° bis 150° erhitzt, schwillt diese Verbindung plötzlich zu einer eigenthümlichen, metallischen, baumartig verzweigten Masse an; gleichzeitig entwickelt sich ein selbstentzündliches Gas. Steigert man die Temperatur bis fast zur Rothgluth, so entweichen Quecksilberdämpfe und Cyangas; zuletzt entzündet sich die Masse und brennt wie Zunder, unter Zurücklassung von metallischem Platin. — Die Silberverbindung $2\text{AgCyS} + \text{PtCy}_2\text{S}_4$ ist ein schwerer, käsiger, tief orangerother Niederschlag, welcher, in Wasser gekocht, zu einer zähen klebrigen Masse zusammenschrumpft, die beim Abkühlen wieder erhärtet. In gelinder Hitze bläht sich das trockne Salz auf und verbrennt unter Luftzutritt mit blauer Flamme. Frisch gefällt, löst es sich in kaltem Ammoniak; die Lösung zersetzt sich jedoch in der Wärme. Salpetersäure wirkt sehr heftig darauf ein, unter Entwicklung von Stickstoffoxyd und Bildung von Schwefelsäure. Mit 2 Mol. Kaliumsulfocyanid krystallisirt das Silberplatinsulfocyanid zu einer Doppelverbindung zusammen, welche durch viel Wasser zerlegt wird in Schwefelcyansilber und sich lösendes Kaliumplatinsulfocyanid. — Die Strontiumverbindung³⁾ $\text{SrCy}_2\text{S}_2 + \text{PtCy}_2\text{S}_4$ bildet dunkelrothe, meist tafelförmig und unsymmetrisch ausgebildete Krystalle des zwei- und eingliedrigen Systems. — Die Wasserstoffverbindung $2\text{HCyS} + \text{PtCy}_2\text{S}_4$ wird erhalten durch Zersetzung der heissen concentrirten Lösung von Bleiplatinsulfocyanid mit Schwefelsäure. Die schön rothe Flüssigkeit lässt sich nicht ohne Zersetzung eindampfen.

Nach Clarke und Owens⁷⁾ erhält man durch Lösen der Platinchloridverbindung des Strychnins in Schwefelcyankalium eine blutrothe Flüssigkeit, aus welcher sich nach kurzem Kochen beim Erkalten ein prächtig rother krystallinischer Niederschlag $2(\text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_6)\text{HCyS} + \text{PtCy}_2\text{S}_4$ absetzt. Ph.

Platinverbindungen, Erkennung und Bestimmung¹⁾. Zum Zwecke der qualitativen Unterscheidung und Trennung des Platins von anderen Metallen benutzt man entweder die Unlöslichkeit des metallischen Platins in allen Säuren — mit Ausnahme des Königswassers und solcher Mischungen, welche Chlor entwickeln können — oder die Unlöslichkeit der Doppelsalze des Platinchlorids mit Kalium- (resp. Ammonium-) chlorid in Alkohol, oder endlich (jedoch seltener) die Fällbarkeit des Platins aus sauren Lösungen durch Schwefelwasserstoff. Auch Kaliumjodid²⁾, welches im Ueberschusse zugesetzt die Platinauflösungen intensiv roth färbt, ist ein ausserordentlich empfindliches und charakteristisches Reagens. Ist das Platin mit einer beträchtlichen Menge eines in Salpetersäure löslichen Metalles (namentlich Silber) legirt, so löst es sich zum Theil mit in Salpetersäure auf, so dass man nur chemisch reines Platin als unlöslich in Salpetersäure betrachten kann.

Im Gange der Analyse von Salzgemischen findet sich das Platin in der Gruppe: Zinn, Antimon und Arsen. Behufs Trennung von diesen Metallen empfiehlt Fresenius³⁾ die Schwefelverbindungen mit einem innigen, trocknen Gemenge von 3 bis 5 Thln. Ammoniumchlorid und 1 Thl. Ammoniumnitrat zu erhitzen; es verflüchtigen sich alsdann Zinn, Antimon und Arsen vollständig (und können event. wenn die Operation in einem Porzellanschiffchen im Luftstrome ausgeführt wird, aufgefangen werden), während Platin (und Gold) metallisch zurückbleiben.

Die Auflösung des Platinchlorürs zeichnet sich besonders durch den charakteristischen grünen Niederschlag aus, welchen Ammoniak in derselben hervorbringt. Durch Erhitzen mit Königswasser verwandelt sich das Chlorür in Platinchlorid, welches in seinen Auflösungen leicht durch den gelben Niederschlag erkannt wird, der durch die Auflösung von Kalium- oder Ammoniumchlorid erzeugt wird.

Behufs der quantitativen Bestimmung wird das Platin fast ausschliesslich in Metall übergeführt. Man kann es in dieser Form aus seinen Lösungen z. B. durch Quecksilber oder salpetersaures Quecksilberoxydul niederschlagen; das gefällte Platin, welches dann quecksilberhaltig ist, wird nach dem Waschen und Trocknen stark geglüht und gewogen. Gute Fällungsmittel für Platin sind ferner Eisenvitriol und Natronlauge (das mitgefällte Eisenoxydoxydul wird durch Salzsäure entfernt), metallisches Zink oder Magnesium, endlich die alkoholische Auflösung von Kali, sowie ameisensaures Kali (letztere beide in der Siedehitze).

Die am häufigsten angewandte Methode, das aufgelöste Platin quantitativ zu bestimmen, ist folgende: Man concentrirt die schwach saure Lösung des Platins, versetzt sie darauf mit einer concentrirten Auflösung von Chlorammonium und fügt alsdann so viel starken Alkohol hinzu, dass das gebildete Ammoniumplatinchlorid sich vollkommen niederschlägt, wäscht mit Salmiak enthaltendem Alkohol aus, glüht den getrockneten Niederschlag und bestimmt das Gewicht des metallischen Platins. Wird das Glühen des Niederschlages nicht mit der erforderlichen Vorsicht vorgenommen, können leicht mit den entweichenden Dämpfen Theilchen des unzersetzten Doppelsalzes und selbst auch etwas Platin mechanisch mit fortgerissen werden. Diesen Verlust vermeidet man dadurch, dass man den Niederschlag, im Filter eingewickelt, im Tiegel mit aufgelegtem Deckel allmählig erhitzt, bis das Filter verkohlt ist und bei etwas stärkerer Hitze Chlor und Chlorammonium entweichen. Darauf wird bei halb geöffnetem Tiegel die Filterkohle auf gewöhnliche Weise bei stärkerer Hitze verbrannt. — Das Glühen selbst geschieht am besten in einem grossen Porzellantiegel, da sich bei Anwendung eines Platintiegels leicht Platin mit der Masse des Tiegels verbindet.

Hat man beträchtliche Mengen des Platindoppelsalzes, so gelingt die Reduction durch blosses Erhitzen selten. Man befördert alsdann die Zersetzung, indem man einige Krystalle von Oxalsäure in den Tiegel bringt oder das Glühen des Niederschlages in einer Atmosphäre von Wasserstoff vornimmt; vorher muss jedoch das Salz sorgfältig auf die oben beschriebene Weise allein geglüht werden, da ohne diese Vorsicht durch starkes Stäuben ein Verlust entsteht.

Vollständiger als durch Ammoniumchlorid kann das Platin durch Kaliumchlorid gefällt werden, wobei man ganz in derselben Weise verfährt, wie bei der Fällung durch Salmiak; man hat beim Erhitzen weniger einen Verlust an Platin zu befürchten. Nach dem Glühen muss man den Rückstand mehrmals mit heissem Wasser auswaschen, um das dem Platin beigemengte Kaliumchlorid zu entfernen.

Platinverbindungen: ¹⁾ Handwb. d. Chem. 1. Aufl. 6, S. 545. — ²⁾ v. Frederick, Chem. News 43, p. 75; Ber. 1880, S. 693. Field, Chem. News 43, p. 180; Ber. 1881, S. 1298. — ³⁾ Fresenius, Zeitschr. anal. Chem. 25, S. 200. — ⁴⁾ Classen, Ber. 1884, S. 247.

Die Zersetzung des Kaliumplatinchlorids ist nur vollständig, wenn das Glühen zuletzt in einer Atmosphäre von Wasserstoff vorgenommen wird.

Die directe Wägung des Ammonium- oder Kaliumplatinchlorids würde ungenaue Resultate ergeben, weil es nicht möglich ist, durch absoluten Alkohol sämtliches beigemengtes Ammonium- (oder Kaliumchlorid) auszuziehen ohne gleichzeitige Lösung von Theilen des Platindoppelsalzes. Auch auf dem Wege der elektrolytischen Abscheidung lässt sich das Platin nach Classen⁴⁾ genau und bequem bestimmen.

Die Trennung des Platins von anderen aufgelösten Metallen, namentlich solchen, deren Chlorverbindungen in Alkohol löslich sind, wie Gold, Mangan, Eisen, Kobalt, Nickel, Zink, Kupfer, Quecksilber u. s. w., erfolgt am besten durch die Behandlung mit Ammonium- oder Kaliumchlorid. Vom Silber (in Legierungen) wird das Platin am besten getrennt, indem man die möglichst zertheilte Legierung in einer geräumigen Platinschale mit reiner concentrirter Schwefelsäure, die mit dem halben Gewichte Wasser verdünnt ist, so lange erhitzt, bis keine Gasentwicklung mehr stattfindet und die Schwefelsäure in dichten Dämpfen sich zu verflüchtigen anfängt. Die saure Lösung des Silbersulfats verdünnt man mit einer genügenden Menge heissen Wassers, kocht das rückständige Platin mit Wasser, behandelt es noch einmal mit concentrirter Schwefelsäure und wäscht mit heissem Wasser so lange aus, bis die abfiltrirte Flüssigkeit nicht mehr durch Salzsäure getrübt wird; das Platin wird nach dem Glühen gewogen. Kleine Mengen von Silber lassen sich auch vom Platin trennen, wenn man die Legierung in Königswasser löst; das Silber bleibt alsdann in Gestalt von Chlorsilber zurück.

Ueber die Trennung des Platins von den sogenannten Platinmetallen vergl. den Art. „Platinerz“.

Ph.

Platinwolframsäure s. Wolframoxyde.

Platinzinnverbindungen. Versetzt man eine Wasserstoffplatinchloridlösung mit Zinnchlorürlösung, verdünnt stark mit Wasser und erhitzt zum Sieden, so entsteht ein brauner, dem Cassius'schen Purpur analoger Niederschlag, welcher Platin, Sauerstoff und Zinn, aber kein Chlor enthält, von wechselnder Zusammensetzung; derselbe Körper bildet sich, wenn man eine Zinnplatte in die Auflösung von Wasserstoffplatinchlorid stellt¹⁾.

Nach Schneider²⁾ bildet sich eine Verbindung von der Zusammensetzung PtSn_3O_6 (zinnsaures Platinoxydul-Zinnoxidul) als brauner Niederschlag, wenn zu dem Gemische der Lösungen von Wasserstoffplatinchlorid (1 Thl. Pt in 100 Thln.) und Zinnchlorür Ammoniak hinzugefügt wird; verdünnte Natronlauge wandelt diesen um in eine Verbindung, deren Formel wahrscheinlich $\text{Na}_2\text{Pt}_2\text{Sn}_2\text{O}_6$ ist. Werden diese Verbindungen mit Kaliumcarbonat und Schwefel geschmolzen, so bilden sich eigenthümliche Sulfosalze (s. Platinsulfide).

Lévy und Bourgeois³⁾ erhielten, als sie gefälltes Zinnoxid mit 4 Thln. Natriumcarbonat im Platintiegel bei Weissgluth zusammenschmolzen, hexagonale glänzende Tafeln vom Aussehen des Musivgoldes, welche SnO_2 und PtO_2 enthalten; im Wasserstoffstrome geglüht, hinterliessen diese nach der Behandlung mit Salzsäure eine Legierung Sn_3Pt_4 , glänzende Lamellen mit schwärzlichem Reflex.

Eine Reihe eigenthümlicher Verbindungen beschreibt Schützenberger⁴⁾. Als Ausgangspunkt derselben dient der schwarze, graphitartige, Platin, Zinn und Chlor enthaltende Rückstand (s. auch Platinlegierungen), welcher beim Behandeln einer Platinzinnlegierung mit warmer Salzsäure entsteht. Derselbe liefert, mit verdünntem heissen Ammoniak behandelt, eine Verbindung $\text{Pt}_2\text{Sn}_3\text{O}_4\text{H}_2$, welche, in trockenem Sauerstoff erhitzt, sich in schwarzes $\text{Pt}_2\text{Sn}_3\text{O}_3$ verwandelt, im trocknen Wasserstoff geglüht, Pt_2Sn_3 hinterlässt, welches letzteres beim Glühen im Sauerstoffstrome wieder 3 At. Sauerstoff aufnimmt und $\text{Pt}_2\text{Sn}_3\text{O}_3$ bildet.

Ph.

Platodiammine, Platosemidiammine, Platosammine s. unter Platinbasen.

Platonitrite, Platojodonitrite *). Platonitrite werden die Doppelverbindungen genannt, welche Platinoxidulnitrit mit anderen Nitriten bildet. Dieselben sind

Platinzinnverbindungen: ¹⁾ Delachanel u. Mermet, Compt. rend. 81, p. 370; JB. 1875, S. 232. — ²⁾ Schneider, Ann. Phys. 136, S. 105. — ³⁾ Lévy u. Bourgeois, Compt. rend. 94, p. 1365; JB. 1882, S. 342. — ⁴⁾ Schützenberger, Compt. rend. 98, p. 985; Ber. 1884, Ref. S. 249.

*) Lang, J.-pr. Chem. 83, S. 415; Nilson, Ber. 1876, S. 1722; 1877, S. 930; 1878, S. 879; J. pr. Chem. [2] 16, S. 241; 21, S. 172; Blomstrand, Chem. d. Jetztzeit, S. 352; J. pr. Chem. [2] 3, S. 186.

besonders deshalb bemerkenswerth, weil viele Reactionen derselben von denen der anderen Salze der salpetrigen Säure bedeutend abweichen. So wird die salpetrige Säure aus ihnen nur schwer durch stärkere Säuren ausgetrieben, nicht durch Kobaltsalze angezeigt u. a. m.; desgl. sind die wesentlichen Eigenschaften des Platinoxyduls in ihnen verdeckt. Blomstrand hat gezeigt, dass diese Verbindungen in ähnlicher Weise aufgefasst werden können wie die ammoniakalischen Platinverbindungen, wenn man annimmt, dass die Gruppe $N=O$ als dreiwertig bei doppelter Bindung dieselbe Rolle spielt, wie in den Platinverbindungen die Gruppe NH_2 . Dem Kaliumplatonitrite $K_2(NO_2)_4Pt$ kommt mithin die Structur $K-O-NO=NO-O \xrightarrow{II} Pt$ zu. Die Richtigkeit dieser Auffassung wird bestätigt durch die Thatsache, dass die Platonitrite durch einfache Addition 2 At. Chlor, Brom oder Jod aufnehmen können und so die Bildung von Verbindungen, denen die Constitution $\begin{matrix} R-O-NO=NO-O \\ R-O-NO=NO-O \end{matrix} \xrightarrow{IV} Pt \begin{matrix} Cl \\ Cl \end{matrix}$ zukommt, veranlassen. Die Zahl der hierher gehörigen Körper ist noch vermehrt worden durch eine Klasse von Verbindungen, welche deren Entdecker Nilson Platojodonitrite genannt hat und die die Constitution $\begin{matrix} R-O-NO-J \\ R-O-NO-J \end{matrix} \xrightarrow{IV} Pt$ besitzen.

Auch in den letzteren wird das Platin weder durch Schwefelwasserstoff, noch durch Schwefelammonium gefällt; Silbernitrat fällt nicht Silberjodid, sondern Silberplatojodonitrit $Ag_2(NO_2)_2J_2 \cdot Pt$. Die Platojodonitrite können daher nicht als Doppelverbindungen von Platinjodür mit Nitriten aufgefasst werden. Ph.

Von den Platonitriten sind folgende dargestellt und näher beschrieben worden:

Aluminiumplatonitrit $Al_2[(NO_2)_4Pt]_3 + 14 H_2O$, grosse cubische Krystalle. Aluminiumdiplatonitrit $Al_2[(NO_2)_4Pt_2O]_2(OH)_2 + 10 H_2O$, orangefarbene kleine Nadeln. — Das Ammoniumsalz $(NH_4)_2(NO_2)_4Pt$ bildet sich beim Zersetzen des Silbersalzes mit Chlorammonium. Blassgelbe, luftbeständige Prismen, die sich schon bei 60° bis 70° zu zersetzen beginnen. Leicht löslich in Wasser. — Bariumsalz $Ba(NO_2)_4Pt + 3 H_2O$, blassgelbe, fettglänzende Tafeln, farblose Octäeder, in Wasser wenig löslich. — Berylliumdiplatonitrit $Be(NO_2)_4Pt_2O + 9 H_2O$, lebhaft rothe Krystalle, unter dem Mikroskop aus kleinen Prismen mit Doppelpyramiden bestehend. — Bleisalz $Pb(NO_2)_4Pt + 3 H_2O$, hellgelbe, luftbeständige Prismen. — Cadmiumsalz $Cd(NO_2)_4Pt + 3 H_2O$, gelbliche, glänzende, leicht lösliche Prismen. — Cäsiumsalz $Cs_2(NO_2)_4Pt$, wasserfreie, glänzende, farblose Prismen. — Calciumsalz $Ca(NO_2)_4Pt + 5 H_2O$, gelbliche, vierseitige, leicht lösliche Prismen. — Chromdiplatonitrit $Cr_2[(NO_2)_4Pt_2O]_2(OH)_2 + 24 H_2O$, rothe Krystalle. — Cer-, Didym- und Lanthanplatonitrit $Ce_2, Di_2, La_2[(NO_2)_4Pt]_3 + 18 H_2O$ bilden grosse, gelbliche, cubische oder rhomboëdrische Krystalle. — Erbiumplatonitrit $Er_2(NO_2)_4Pt]_3 + 9$ und $21 H_2O$. Das erstere bildet citrongelbe, schiefe, vierseitige Prismen, das zweite grosse cubische Krystalle. Beiden Salzen gleichen die entsprechend zusammengesetzten Yttriumsalze. — Indiumsalz $In_2[(NO_2)_4Pt_2O]_2(OH)_2 + 10 H_2O$, kleine, büschelförmig vereinigte, zinnberrothe Nadeln. — Das Kaliumplatonitrit $K_2(NO_2)_4Pt$ entsteht durch Einwirkung von salpetrigsaurem Kali auf Kaliumplatinchlorür. Farblose, feine, sechseitige Prismen, luftbeständig, in 27 Thln. Wasser von 15° löslich. Aus verdünnter Lösung krystallisirt es mit 2 Mol. Wasser in grossen rhombischen Tafeln, die an der Luft verwittern. Mit Chlor und Brom verbindet es sich zu Additionsproducten $K_2(NO_2)_2PtCl_2$ und $K_2(NO_2)_4PtBr_2$, welche schwer löslich sind und in kurzen, hochgelben bezw. hellgelben Prismen krystallisiren. — Kobaltsalz $Co(NO_2)_4Pt + 8 H_2O$, prachtvolle rothe, schiefe, vierseitige Prismen. — Kupfersalz, normales $Cu(NO_2)_4Pt + 3 H_2O$, lebhaft grüne, leicht lösliche Nadeln; basisches $3[Cu(NO_2)_4Pt] + CuO + 18 H_2O$, goldgelbe, concentrisch vereinigte Nadeln. — Lithiumsalz $Li_2(NO_2)_4Pt + 3 H_2O$, schöne glänzende, wahrscheinlich rhombische Prismen, etwas zerfliesslich. — Magnesiumsalz $Mg(NO_2)_4Pt + 5 H_2O$, schöne glänzende, lange Prismen. — Mangansalz $Mn(NO_2)_4Pt + 9 H_2O$, grosse, rosenrothe, vierseitige Prismen. — Das Natriumsalz $Na_2(NO_2)_4Pt$ entsteht analog dem Kaliumsalz, wenn man die salzsaure Lösung des Platinchlorürs mit kohlensaurem Natron neutralisirt und mit Natriumnitrit vermischt. Gelbe, octaëdrische Krystalle (Lang), lange, dünne, farblose Prismen (Nilson), leicht löslich in Wasser. — Nickelsalz $Ni(NO_2)_4Pt + 8 H_2O$, grüne, äusserst dünne, leicht lösliche Tafeln. — Quecksilberoxydulsalz $Hg_2(NO_2)_4Pt + Hg_2O + H_2O$, gelblichweisser, aus zugespitzten Prismen bestehender Niederschlag. Das Oxydsalz lässt sich nicht rein erhalten. — Rubidiumsalze $Rb_2(NO_2)_4Pt$, wasserfrei und $+ 2 H_2O$ entsprechen den Kaliumsalzen vollkommen. — Silbersalz

$\text{Ag}_2(\text{NO}_2)_4 \text{Pt}$ bildet sich aus dem Kaliumsalz und Silbernitrat. Grosse, gelbliche, monokline, in heissem Wasser lösliche, am Licht sich rasch schwärzende Krystalle. — Silberdiplatonitrit $\text{Ag}_2(\text{NO}_2)_4 \text{Pt}_2\text{O}$, unlösliche, grüne, zu strahligen Büscheln vereinigte Krystalle. — Strontiumsalz $\text{Sr}(\text{NO}_2)_2 \text{Pt} + 3 \text{H}_2\text{O}$, schwach gelbliche, fettglänzende Tafeln. — Thalliumsalz $\text{Tl}(\text{NO}_2)_2 \text{Pt}$, kleine diamantglänzende, luftbeständige, schwer lösliche Prismen. — Wasserstoffplatonitrit, platinalspetrige Säure, Platonitrosylsäure $\text{H}_2(\text{NO}_2)_4 \text{Pt}$ entsteht bei der genauen Zersetzung des Bariumsalzes mit verdünnter Schwefelsäure. Rothe, aus undeutlichen prismatischen Krystallen bestehende Salzmasse. Beim Verdunsten ihrer Lösung geht sie in eine beständigere Verbindung, triplatooctosalspetrige Säure $\text{H}_4(\text{NO}_2)_8 \text{Pt}_3\text{O}$, über, deren Kaliumsalz $\text{K}_4(\text{NO}_2)_8 \text{PtO} + 2 \text{H}_2\text{O}$ in kleinen, schiefen, chromgelben, perlmutterglänzenden Tafeln krystallisiert. — Zinksalz $\text{Zn}(\text{NO}_2)_2 \text{Pt} + 8 \text{H}_2\text{O}$, farblose oder schwach gelbliche tafelförmige Krystalle.

Die Platojodonitrite bilden sich, wenn die Lösung eines Platonitrits mit alkoholischer Jodlösung auf 30° bis 40° erwärmt wird. Es tritt eine stürmische Gasentwicklung ein, wobei sich der Geruch nach Aldehyd bemerkbar macht; die dunkle Lösung wird immer heller, zuletzt schön bernsteingelb, und beim Verdunsten setzen sich grosse gelbe Krystalle ab.

Aluminiumsalz $\text{Al}_2[(\text{NO}_2)_2 \text{J}_2 \text{Pt}]_3 + 27 \text{H}_2\text{O}$, feine gelbe Nadeln, sehr leicht löslich. — Ammoniumsalz $(\text{NH}_4)_2(\text{NO}_2)_2 \text{J}_2 \text{Pt} + 2 \text{H}_2\text{O}$, grosse, gelbe, glänzende Tafeln. — Bariumsalz $\text{Ba}(\text{NO}_2)_2 \text{J}_2 \text{Pt} + 4 \text{H}_2\text{O}$, bernsteingelbe, schöne glänzende Säulen, verliert bei $100^\circ \frac{3}{4}$ seines Krystallwassers und wird orange-gelb. — Berylliumsalz $\text{Be}(\text{NO}_2)_2 \text{J}_2 \text{Pt} + 6 \text{H}_2\text{O}$, kleine, gelbe, vierseitige Blätter. — Bleisalz, basisches $\text{Pb}(\text{NO}_2)_2 \text{J}_2 \text{Pt} + \text{Pb}(\text{OH})_2$, entsteht beim Fällen des Bariumsalzes mit Bleinitrat; krystallinischer, in Wasser unlöslicher Niederschlag. — Cadmiumsalz $\text{Cd}(\text{NO}_2)_2 \text{J}_2 \text{Pt} + 2 \text{H}_2\text{O}$, lebhaft gelbe, glänzende, dreiseitig zugespitzte, zackig vereinigte Krystalle. — Cäsiumsalz $\text{Cs}_2(\text{NO}_2)_2 \text{J}_2 \text{Pt} + 2 \text{H}_2\text{O}$, kleine, citrongelbe, glänzende, aber trübe Säulen. — Calciumsalz $\text{Ca}(\text{NO}_2)_2 \text{J}_2 \text{Pt} + 6 \text{H}_2\text{O}$, kleine, gelbrothe, achtseitige Prismen. — Cersalz $\text{Ce}_2[(\text{NO}_2)_2 \text{J}_2 \text{Pt}]_3 + 18 \text{H}_2\text{O}$, grüne Salzmasse, gleicht den entsprechenden Didym-, Erbium-, Lanthan- und Yttriumverbindungen. — Eisenoxydsalz $\text{Fe}_2[(\text{NO}_2)_2 \text{J}_2 \text{Pt}]_3$, sehr feine, gelblichgrüne Nadeln. — Kaliumsalz $\text{K}_2(\text{NO}_2)_2 \text{J}_2 \text{Pt} + 2 \text{H}_2\text{O}$, grosse, glänzende, rötlichgelbe Säulen, leicht löslich in Wasser und Alkohol. — Kobaltsalz $\text{Co}(\text{NO}_2)_2 \text{J}_2 \text{Pt} + 8 \text{H}_2\text{O}$, dünne, längliche, strahlig vereinigte Tafeln. — Kupfersalz ist nicht rein zu erhalten. Es scheidet sich immer eine schwarze Substanz aus, neben Efflorescenzen kleiner, grüner, vierseitiger Prismen. — Lithiumsalz $\text{Li}_2(\text{NO}_2)_2 \text{J}_2 \text{Pt} + 6 \text{H}_2\text{O}$, lange, gelbe, glänzende Säulen, gewöhnlich zu blumenkohlartigen Massen vereinigt. — Magnesiumsalz $\text{Mg}(\text{NO}_2)_2 \text{J}_2 \text{Pt} + 8 \text{H}_2\text{O}$, grosse, gelbe, dünne, in Wasser sehr leicht lösliche Blätter. — Mangansalz $\text{Mn}(\text{NO}_2)_2 \text{J}_2 \text{Pt} + 8 \text{H}_2\text{O}$, grosse, gelbe, unregelmässig sechsseitige, durchsichtige Blätter. — Natriumsalz $\text{Na}_2(\text{NO}_2)_2 \text{J}_2 \text{Pt} + 4 \text{H}_2\text{O}$, grosse, schön citrongelbe, glänzende, sehr leicht lösliche Säulen. — Nickelsalz $\text{Ni}(\text{NO}_2)_2 \text{J}_2 \text{Pt} + 8 \text{H}_2\text{O}$, grüne, dünne, längliche Blätter. — Quecksilberoxydsalz $2[\text{Hg}_2(\text{NO}_2)_2 \text{J}_2 \text{Pt}] + \text{Hg}_2\text{O} + 9 \text{H}_2\text{O}$, dunkelbraune, undeutlich krystallinische Fällung. — Quecksilberoxydsalz scheint nicht zu existiren. — Rubidiumsalz $\text{Rb}_2(\text{NO}_2)_2 \text{J}_2 \text{Pt} + 2 \text{H}_2\text{O}$, grosse, citrongelbe, tafelförmige Krystalle. — Strontiumsalz $\text{Sr}(\text{NO}_2)_2 \text{J}_2 \text{Pt} + 8 \text{H}_2\text{O}$, bernsteingelbe, glänzende, dicke Tafeln. — Silbersalz $\text{Ag}_2(\text{NO}_2)_2 \text{J}_2 \text{Pt}$, citrongelbe, amorphe Fällung, die beim Waschen mit Wasser und Ausbreiten auf Papier eine blutrothe Farbe annimmt. — Thalliumsalz $\text{Tl}_2(\text{NO}_2)_2 \text{J}_2 \text{Pt}$, unlösliche, gelbe, krystallinische Fällung. — Zinksalz $\text{Zn}(\text{NO}_2)_2 \text{J}_2 \text{Pt} + 8 \text{H}_2\text{O}$, vierseitige, grünlichgelbe Säulen.

C. H.

Platosoxalsäure ¹⁾. Platinoxydnatron $\text{Na}_2\text{O}(\text{PtO}_2)_3 + 6 \text{H}_2\text{O}$ giebt, mit krystallisirter Oxalsäure erhitzt, eine intensiv blaue Lösung, aus welcher sich nach der Abkühlung metallglänzende braune Nadelchen ausscheiden. Dieselben liefern, mit heissem Wasser behandelt, verschiedenfarbige Lösungen, aus denen ein kupferroth glänzendes und citronengelbes Natriumsalz der Säure erhalten werden. Durch Doppelzersetzung entstehen die übrigen Salze und zwar stets die dem angewandten Natriumsalze entsprechende Modification. Sättigt man die freie Säure mit Basen oder Carbonaten, so erhält man meist die dunkelfarbigsten Salze, die aber durch wiederholtes Umkrystallisiren in die gelben übergehen. Die freie Säure $\text{PtC}_4\text{O}_8\text{H}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$ wird durch Zersetzung des Silbersalzes mit der äquivalenten Menge von Salzsäure erhalten und krystallisiert aus der indigoblauen Lösung beim

¹⁾ Söderbaum, Bull. soc. chim. 45, p. 188; Ber. 1886, Ref. S. 203.

Eindampfen im Vacuum als rothe, metallglänzende, krystallinische Masse. Die Lösung wird durch Erwärmen oder Verdünnen gelb, nach dem Erkalten oder Concentriren wieder blau.

Die Salze sind in kaltem Wasser wenig, in Alkohol gar nicht löslich. Sie verlieren das Krystallwasser ganz oder theilweise bei 100° und zersetzen sich, wenn sie schnell erhitzt werden, unter Detonation. Söderbaum beschreibt die folgenden Salze: Ammoniumsalz (+ $2\text{H}_2\text{O}$ in beiden Modificationen); Bariumsalz (+ $3\text{H}_2\text{O}$ rother; + $2\text{H}_2\text{O}$ gelber Niederschlag); Calciumsalz (+ $6,5\text{H}_2\text{O}$ olivenfarbige Nadeln, welche bei 100° $4,5$ Mol. Wasser verlieren; + $4\text{H}_2\text{O}$ gelb und + $8\text{H}_2\text{O}$ gelb); Kaliumsalz (+ $2\text{H}_2\text{O}$ braun und gelb); Magnesiumsalz (+ $6\text{H}_2\text{O}$ braun, kupferglänzend); Mangansalz (+ $7\text{H}_2\text{O}$ kupferfarbig, verliert bei 100° 5 Mol. Wasser); Natriumsalz ($4\text{H}_2\text{O}$ kupferfarbig, löst sich bei 11° in 152 Thln. Wasser; + $5\text{H}_2\text{O}$ goldgelb, löst sich bei 11° in 70 Thln. Wasser); Nickelsalz (wie das Mangansalz); Silbersalz (+ $2\text{H}_2\text{O}$ gelb); Strontiumsalz (+ $3,5\text{H}_2\text{O}$ braun; + $6,5\text{H}_2\text{O}$ grauviolett; + $3\text{H}_2\text{O}$ orangebraun); Zinksalz (wie das Mangansalz). Ph.

Platosulfite¹⁾. Die Lösungen des Wasserstoffplatinchlorids sowie der Doppelsalze des Platinchlorids werden durch schweflige Säure resp. schwefligsaure Salze entfärbt; es bilden sich hierbei die Platosulfite, d. h. Doppelsalze der schwefligen Säure, die, gleichwie die Nitrite, deswegen besondere Beachtung verdienen, weil in ihnen die Eigenschaften der schwefligen Säure zum Theil, die des Platins vollständig verdeckt sind. Sie sind meist nach dem Typus $\text{PtSO}_3 + 3\text{R}_2\text{SO}_3$ ($\text{R}_2 = \text{K}_2, \text{Ba}$ u. s. w.) zusammengesetzt. Von den 3 Mol. Alkali- oder Erdsulfits sind 2 Mol. durch stärkere Säuren leicht zersetzbar und abzuspalten, so dass Salze vom Typus $\text{R}_2\text{SO}_3 + \text{PtSO}_3$ zurückbleiben. Die Structur der letzteren dürfte durch die Formel $\begin{matrix} \text{R-SO}_3\text{-O} \\ \text{R-SO}_3\text{-O} \end{matrix} \text{Pt}$ ausgedrückt sein.

Eine andere Reihe hierher gehöriger Verbindungen enthält neben schwefligsaurem Platinoxydul noch Chlormetall oder Chlorwasserstoffsäure und besitzt die empirische Formel RClPtSO_3 (aufzufassen als $\begin{matrix} \text{R-SO}_3\text{-O} \\ \text{Cl} \end{matrix} \text{Pt}$), verbunden mit 2 Mol.

eines Chlormetalls oder 1 Mol. eines Sulfits, z. B. $\text{Pt} \begin{matrix} \text{NH}_4\text{-SO}_3 \\ \text{Cl} \end{matrix} + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ oder $\text{Pt} \begin{matrix} \text{KSO}_3 \\ \text{Cl} \end{matrix} + 2\text{KCl}$.

Sämmtliche hierher gehörige Verbindungen leiten sich demnach vom Platinchlorür $\text{Pt} \begin{matrix} \text{Cl} \\ \text{Cl} \end{matrix}$ auf die Weise ab, dass entweder ein oder beide Atome Cl durch die

einwerthige Gruppe RSO_3 ersetzt werden: $\text{Pt} \begin{matrix} \text{Cl} \\ \text{Cl} \end{matrix} : \text{Pt} \begin{matrix} \text{RSO}_3 \\ \text{Cl} \end{matrix} : \text{Pt} \begin{matrix} \text{RSO}_3 \\ \text{RSO}_3 \end{matrix}$. Die so entstehenden Verbindungen treten alsdann weiter mit 2 Mol. eines Haloidsalzes oder Sulfits zu Doppelverbindungen zusammen. Ph.

Von Salzen der platoschwefligen Säure sind folgende dargestellt:

Ammoniumsalz $3(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3 + \text{PtSO}_3 = \text{Pt}(\text{SO}_3\text{NH}_4)_2 + 2(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$, weisser, krystallinischer, voluminöser Niederschlag, bildet sich beim Kochen einer mit Schwefeldioxyd gesättigten Lösung von Platinchlorid, Versetzen mit Ammoniak und Fällen mit Alkohol, oder beim Vermischen einer concentrirten Lösung von Platinchlorür mit neutralem schwefligsauren Ammoniak. Beim Behandeln mit Salzsäure bildet sich eine ölige Flüssigkeit, die, mit Ammoniak und dann mit Alkohol versetzt, das Salz $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3 + \text{PtSO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ in weissen krystallinischen Flocken abscheidet.

Kaliumsalz $\text{Pt}(\text{SO}_3\text{K})_2 + 2\text{K}_2\text{SO}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$ (Birnbäum), $1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ (Lang), farblose oder schwach strohgelbe, mikroskopische, sechsseitige Prismen, in kaltem Wasser schwer, in warmem leichter löslich. Beim Behandeln mit Salzsäure bildet sich ein gelbes Salz $\text{K}_2\text{SO}_3 \cdot \text{PtSO}_3$. Erhitzt man Kaliumplatinchlorid mit concentrirter schweflicher Säure und versetzt die Lösung mit Chlorkalium, so erhält man schön orangegelbe Krystalle eines Doppelsalzes von Kaliumchlorplatinosulfat mit Chlorkalium $\text{PtCl}(\text{KSO}_3) + 2\text{KCl}$.

Das Natriumsalz $3\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{PtSO}_3 = \text{Pt}(\text{NaSO}_3)_2 + 2\text{Na}_2\text{SO}_3$ entsteht beim Sättigen der mit schweflicher Säure gesättigten und durch Erwärmen entfärbten Platinchloridlösung, oder der Auflösung von Platinoxydul in schweflicher Säure

Platosulfite: ¹⁾ Liebig, Ann. Chem. 23, S. 23; Litton u. Schnedermann, Ebend. 42, S. 316; Lang, J. pr. Chem. 83, S. 415; Birnbäum, Ann. Chem. 139, S. 164; 152, S. 137; 159, S. 116.

mit kohlensaurem Natron als weisser, in Wasser wenig löslicher Niederschlag. In Alkohol und einer gesättigten Kochsalzlösung unlöslich. Mit verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure behandelt, geht es in ein gelbes Salz $\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{PtSO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ über.

Das Silbersalz $3\text{Ag}_2\text{SO}_3 + \text{PtSO}_3 = \text{Pt}(\text{SO}_3\text{Ag})_2 + 2\text{Ag}_2\text{SO}_3$ ist ein weisser, in Wasser unlöslicher, in Ammoniak leicht löslicher Niederschlag.

Chlorplatoschweflige Säure und Salze.

Erhitzt man Platinsalmiak mit wässriger schwefliger Säure und dampft nach Entfernung des Ammoniumplatinchlorürs ab, so erhält man orangegelbe, zerfliessliche Nadeln von chlorplatoschwefliger Säure $\text{PtCl}(\text{SO}_3\text{H}) + 2\text{NH}_4\text{Cl}$, welche, mit Kaliumcarbonat neutralisirt, ein in schönen rhombischen zerfliesslichen Krystallen zu erhaltendes Salz $\text{PtCl}(\text{SO}_3\text{K}) + 2\text{NH}_4\text{Cl}$ bildet. — Das Natriumsalz $\text{PtCl}(\text{SO}_3\text{Na}) + 2\text{NH}_4\text{Cl} + \text{H}_2\text{O}$ bildet feine, glänzende, orangegelbe Nadeln. — Das Bariumsalz $\text{Pt}_2(\text{ClSO}_3)_2\text{Ba} + \text{PtSO}_3 + \text{BaCl}_2 + 6\text{NH}_4\text{Cl} + 3\text{H}_2\text{O}$ bildet warzenförmig gruppirte, rothgelbe Krystallblättchen. — Das Calcium- und Magnesiumsalz sind ungemein zerfliessliche, aus verfilzten Nadeln gebildete Krystallmassen. Das Magnesiumsalz zeigt einen schönen Atlasglanz. — Ein Doppelsalz von Ammoniumchlorplatinosulfid mit Ammoniumsulfid $\text{PtCl}(\text{SO}_3\text{NH}_4) + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ entsteht, wenn man Ammoniumplatinchlorür in eine concentrirte Lösung von Ammoniumsulfid einträgt. Schwach gelbe, anscheinend monokline Krystalle. — Behandelt man Ammoniumplatinchlorür mit saurem schwefligsauren Ammoniak, so erhält man das Salz $\text{Pt}(\text{SO}_3\text{NH}_4)_2 + 2\text{NH}_4\text{Cl}$ in farblosen Nadeln. C. H.

Plattiren nennt man das Belegen geringerer Metalle mit dünnen Platten werthvoller, z. B. Gold, Silber, Platin (s. d. Art.).

Plattnerit, hexagonal, prismatisch $\infty P, P, O, P$ (vielleicht pseudomorph nach Pyromorphit), undeutlich spaltbar, auch derb mit unebenem Bruch, eisenschwarz, halbm metallisch glänzend, in Diamantglanz geneigt, undurchsichtig, spröde, hat braunen Strich und G. = 9,392 bis 9,448. PbO_2 nach Plattner's¹⁾ Analyse des Minerals von unbekanntem Fundorte, vielleicht von Leadhills in Schottland. Vor dem Löthrohre in der Reductionsflamme roth, beim Erkalten gelb, auf Kohle mit Aufkochen schmelzbar, Bleikorn gebend. Kt.

Plenargyrit syn. Schapbachit.

Pleomorphismus s. Polymorphismus.

Pleonast s. Spinell.

Plesiomorphismus gleich Homöomorphismus s. Isomorphie Bd. III, S. 844.

Plessit nannte J. D. Dana²⁾ ein zum Gersdorffit gerechnetes Vorkommen, welches nach den Analysen von Pless³⁾ des von Schladming in Steyermark und von Bogen⁴⁾ des von Siegen in Westphalen vom Gersdorffit etwas abweichend auch wechselnde Mengen von Eisen und Kobalt enthält. Kt.

Pleuroklas syn. Wagerit.

Plinian von Ehrenfriedersdorf in Sachsen ist verzerrt ausgebildeter Misspikkel, analysirt von Plattner⁵⁾. Kt.

Plinthit aus der Grafschaft Antrim in Schottland, derb mit flachmuschligen und erdigem Bruche, ziegelroth, matt, undurchsichtig, mit Härte gegen 3 und G. = 2,342, nicht an der Zunge hängend, vor dem Löthrohre schwarz, aber nicht magnetisch werdend, unschmelzbar, enthält nach Thomson⁶⁾ 30,88 Proc. Kieselsäure, 20,76 Thonerde, 26,16 Eisenoxyd, 2,60 Kalkerde und 19,60 Wasser. Ein ähnliches Vorkommen von Quirning auf Skye ergab nach Heddle⁷⁾ 29,55 Proc. Kieselsäure, 19,03 Thonerde, 28,02 Eisenoxyd, 3,25 Eisenoxydul, 0,84 Manganoxxydul, 2,23 Kalkerde und 17,39 Wasser. Kt.

Plocaria s. unter Gelose (Bd. III, S. 354).

Plötzen (*Leuciscus rutilus*). Die Fleischflüssigkeit der Plötzen enthält nach Limpricht⁸⁾ in 100 Thln.: Trockensubstanz 22,1 (davon in Wasser löslich 6,91 Thle.), Wasser 77,9, Asche 1,35 (davon in Wasser löslich 0,59 Thl.), Albumin 2,85, Kreatin 0,11, Prottsäure 0,70, Milchsäure 0,06, Taurin 0,10. Ba.

¹⁾ J. pr. Chem. [1] 10, S. 508. — ²⁾ Dessen syst. of min. 5. edit. p. 73. — ³⁾ Ann. Chem. 51, S. 250. — ⁴⁾ Berg- u. hüttenm. Ztg. 23, S. 55. — ⁵⁾ Pogg. Ann. 69, S. 430. — ⁶⁾ Dessen Outl. 1, p. 323. — ⁷⁾ Min. Mag. 5, Nr. 22, S. 26. — ⁸⁾ Ann. Chem. 127, S. 185.

Plombierin syn. Baregin s. Bd. I, S. 957.

Plombiërit, eine aus den Quellen von Plombières im Depart. des Vosges in Frankreich sich jetzt noch absetzende stalaktitische, gelatinöse, nach dem Eintrocknen weisse undurchsichtige Substanz, welche nach A. Daubrée*) bei 100° getrocknet 40,6 Proc. Kieselsäure, 1,3 Thonerde, 34,1 Kalkerde und 23,2 Wasser enthält. Kt.

Plumbäthyl, Plumbmethyle etc. s. Bleiradicale, organische (Bd. II, S. 90).

Plumbagin. Ihrer Schärfe wegen war in früheren Zeiten die Wurzel der südeuropäischen *Plumbago europaea* L. als Heilmittel gebräuchlich¹⁾, wie heute noch in Indien die Wurzeln der dort einheimischen Arten *P. coccinea* Boissier, *P. rosea* L., *P. scandens* L. und *P. ceylanica* L. als äusserlich und innerlich sehr stark wirkende Drogen dienen²⁾. Der betreffende Stoff ist hauptsächlich in der Rinde der Wurzeln enthalten. Um denselben zu erhalten, kochte der Apotheker Dulong in Astafort³⁾ (Lot-et-Garonne, Westfrankreich) die gepulverte Wurzel der *P. europaea* mit Aether aus, destillirte diesen ab und erschöpfte das dunkelbraune Extract mit siedendem Wasser. Nach dem Erkalten des Filtrates scheiden sich krystallinische Flocken des Plumbagins aus, von welchen man die Mutterlauge abgiesst und diese wiederholt zum Auskochen des Extractes verwendet. Das rohe Plumbagin wird aus Aether-Alkohol umkrystallisirt und bildet röthlichgelbe, spröde Krystallnadeln; in der Mutterlauge bleibt eine kleine Menge Gallussäure.

Das Plumbagin ist in kaltem Wasser wenig löslich, mehr in heissem; die Auflösungen sind gelblich bis gelbroth. Aether und Alkohol nehmen das Plumbagin in reichlicher Menge auf. Alkalische Flüssigkeiten lösen es mit kirschrother Farbe; aus der Auflösung in Bleiessig fällt bald ein carminrother Niederschlag heraus, welcher durch neutrales Bleiacetat nicht hervorgerufen wird.

Das Plumbagin schmilzt in gelinder Wärme und kann zum Theil in geringer Menge sublimirt werden; ein Theil desselben verkohlt aber.

Das dunkle Aether-Extract, aus welchem Dulong das Plumbagin erhielt, scheint hauptsächlich aus Fett zu bestehen.

Bei der Schwierigkeit, grössere Mengen der Wurzel von *Plumbago europaea* zu beschaffen, hat Ref. 1887 in seinem Laboratorium die Versuche Dulong's mit der Wurzel der *P. zeylanica* aus Indien wiederholen lassen, und kann dieselben durchaus bestätigen. Es ergab sich jedoch, dass das Plumbagin flüchtig genug ist, um mit Wasserdämpfen ohne Weiteres übergetrieben zu werden. Das Destillat giebt an Aether alles Plumbagin ab; es besitzt einen eigenartigen, ziemlich starken Geruch und schmeckt sehr anhaltend scharf kratzend, kaum bitter (J. E. Gerock). Die schön rothgelben Krystallnadeln des Plumbagins lösen sich reichlich mit rother Farbe in alkalischen Flüssigkeiten, aber nicht ohne Veränderung. Die Ansbeute an Plumbagin war äusserst gering; mit demselben ging auch eine Säure in das Destillat über. F. A. F.

Plumbago syn. Graphit.

Plumballophan nannte Bombicci¹⁾ ein zum Allophan zu rechnendes graulichgelbes, stalaktitisches, im Innern glasglänzendes Mineral mit $H. = 2,5$ und $G. = 1,9$, welches 23,8 Proc. Kieselsäure, 32,9 Thonerde, 0,5 Eisenoxyd, 2,4 Kalkerde, 2,5 Bleioxyd, Magnesia und Alkalien, 35,2 Wasser enthält. Kt.

Plumböin, Pseudomorphose des Galenit nach Pyromorphit.

Plumbiodit syn. Schwartzembergite.

Plumbocalcit von Wanlockhead in Dumfriesshire, analysirt von Johnstone¹⁾ und Leadhills in Schottland, analysirt von Delesse²⁾ und C. v. Hauer³⁾, und von Bleiberg in Kärnthen, analysirt von R. Schöffel⁴⁾, ist bleihaltiger Calcit. Kt.

Plumbocuprit syn. Cuproplumbit.

*) Compt. rend. 46, p. 1088; Ann. min. [5] 13, p. 244.

Plumbagin: ¹⁾ Murray, Apparatus medicaminum 1 (Gottingae 1793) p. 769. Méral et De Lens, Dictionnaire de Matière médicale 5 (1833) p. 401. Strumpf, Arzneimittellehre 2 (1855) S. 461. — ²⁾ Pharmacopoeia of India, London 1868. p. 189. Dymock, Materia medica of Western India, 2. edit. 1886, p. 621. Plumbago toxicaria wird in Südafrika als Pfeilgift benutzt. — ³⁾ J. pharm. 14 (1828) p. 441.

**) Atti d. Soc. Ital. di sc. nat. p. 11; N. Jahrb. Min. 1868, S. 750.

Plumbocalcit: ¹⁾ Edinb. J. of sc. N. S. 6, p. 79. — ²⁾ Dessen Thèse sur l'emploi de l'anal p. 10. — ³⁾ Wien. Acad. Ber. 12, S. 701. — ⁴⁾ Höfer, Die Min. Kärnthens S. 44.

Plumbogummit syn. Bleigummi.

Plumbomanganit nannte Hannay¹⁾ ein derbes krystallinisches Mineral von dunkel stahlgrauer Farbe, welches an der Luft etwas bronzefarbig anläuft, und bei G. = 4,01 49,0 Mangan, 30,68 Blei und 20,73 Schwefel enthält. Kt.

Plumboresinit syn. Bleigummi.

Plumbostannit aus dem District Moho, Provinz Huancané in Peru, begleitet von Kassiterit und Sphalerit, dicht bis körnig, grau, undurchsichtig, metallisch glänzend, etwas seifenartig wie Graphit anzufühlen mit H. = 2 und G. = 4,5 (etwas zu niedrig wegen beigemengtem Quarz), enthält nach A. Raimondi²⁾ 25,14 Schwefel, 16,98 Antimon, 16,30 Zinn, 30,66 Blei, 10,18 Eisen, 0,74 Zink (nach Abzug von 39 Proc. Quarz). Vor dem Löthrohre Antimonrauch, Bleibeslag, metallisches Zinn; leicht löslich in Chlorwasserstoffsäure, der ein wenig Salpetersäure zugesetzt wurde. In concentrirter Salpetersäure löslich mit Rückstand von Zinnsäure, Antimonoxyd und Bleisulfat. Kt.

Plumbostib von der Algatschinskgrube bei Nertschinsk in Sibirien, von A. Breithaupt³⁾ als eigene Species aufgestellt und von Plattner unvollständig bestimmt, stenglig bis fasrig, zwischen blei- und stahlgrau, metallisch glänzend, undurchsichtig, nach zwei Richtungen spaltbar, mit G. = 6,12 bis 6,22, scheint nach A. Frenzel's⁴⁾ Analysen zum Boulangerit zu gehören, doch berechnete er 10 PbS auf 3 Sb₂S₃, wie für den Embrithit. Der letztere ist nach ihm aber in Structur, Farbe, Tenacität und Spaltbarkeit verschieden und hat G. = 6,32. Kt.

Plumeria (richtiger Plumieria), eine aus nahezu 40, vorzüglich im tropischen Südamerika einheimischen Arten bestehende Gattung der Familie der Apocynaceen. Die hierher gehörigen Bäume enthalten in der Rinde reichliche Mengen von Milchsaft. *Plumiera lanceifolia* Müll. Arg., in Brasilien Agoniadabaum genannt, liefert das in Bd. I, S. 202 beschriebene Agoniadin.

Der Milchsaft der *Plumiera acutifolia* Poiret, eines auch wohl aus Amerika stammenden, gegenwärtig in ganz Südasien verbreiteten Baumes, enthält das Calciumsalz der 1862 von Altheer⁵⁾ in drei Modificationen beschriebenen Plumierasäure. A. C. Oudemans⁶⁾ reinigte den auf Java durch J. E. de Vrij zur Trockne abgedampften Milchsaft mit Petroleumäther, entzog dem Rückstande mit verdünnter Essigsäure plumierasäures Calcium, aus welchem die Säure vermittelst Schwefelsäure abgeschieden und mit Aether ausgeschüttelt wurde. Die Plumierasäure kann aus heissem Wasser umkrystallisirt werden; von Alkohol wird sie reichlich aufgenommen, weniger rasch von Aether, nur in geringer Menge von Chloroform, sowie von kaltem Wasser. Bei 139° schmilzt die Säure, zersetzt sich aber in wenig höherer Temperatur; sie entspricht der Formel C₁₀H₁₀O₆ und ist wahrscheinlich aufzufassen als eine Oxymethyldioxy-Cinnamylsäure

$$\text{C}_6\text{H}_5 \begin{cases} \text{CH}_2\text{OH} \\ \text{C}_2\text{H}_2\text{COOH} \\ (\text{OH})_2 \end{cases}$$
 Hierfür sprechen folgende Thatsachen: 1) Die Säure liefert

vier verschiedene Reihen von Salzen. 2) Durch Chromsäure wird sie oxydirt zu Ameisensäure und einer krystallisirbaren, in Aether und Alkohol leicht löslichen Säure C₉H₈O₄, welche bei einer über 240° liegenden Temperatur schmilzt und ohne Zersetzung sublimirt. Diese Säure enthält wahrscheinlich eine Carboxylgruppe und zwei an Kohlenstoff gebundene Hydroxyle; Oudemans stellte ein Salz von der Zusammensetzung C₉H₈Ag₃O₄ und ein anderes von der Formel C₉H₅Ag₃O₄ dar. 3) In wässriger Lösung mit Natriumamalgam behandelt, geht die Plumierasäure in die zwischen 100° und 120° schmelzende, krystallisirbare Dihydroplumierasäure C₁₀H₁₂O₆ über. 4) Schmilzt man die Plumierasäure mit Kaliumhydroxyd, so scheint Salicylsäure zu entstehen. 5) Für sich erhitzt, giebt die Plumierasäure neben Essigsäure aromatische Zersetzungsproducte, worunter mit grosser Wahrscheinlichkeit Zimmtaldehyd, auch wohl Benzophenon erkannt wurde.

Das im Milchsaft der *Plumiera acutifolia* (und ohne Zweifel auch noch in anderen Apocynaceen, Ref.) vorhandene Calciumsalz der Plumierasäure C₁₀H₈CaO₆ + 5OH₂ bildet rhombische, in Wasser selbst bei Siedehitze nur schwer lösliche Krystalle, welche erst bei ungefähr 160° die letzten Antheile ihres Krystallwassers abgeben.

Oudemans ist der Ansicht, dass die Annahme von drei Modificationen der Plumierasäure irrig sei.

F. A. F.

¹⁾ Min. Mag. 1, S. 151. — ²⁾ Dessen Min. du Pérou 1878, p. 187. — ³⁾ J. pr. Chem. 10, S. 442. — ⁴⁾ Ebend. [2] 2, S. 360. — ⁵⁾ Nach Oudemans, in Ann. Chem. 181 (1876) S. 155. — ⁶⁾ Ebend.

Plumosit s. Jamesonit.

Pluran von Platin und Uran nannte Osann ein Metall, das er im Platin-erz des Urals aufgefunden haben wollte, dessen Existenz aber von ihm selbst wieder in Abrede gestellt worden ist.

Plusinglanz von Freiberg in Sachsen, nach Breithaupt*) ähnlich dem Stephanit, anscheinend monoklin, zwischen eisenschwarz und dunkel bleigrau, metallisch glänzend, undurchsichtig mit H. = 2,5 und G. = 6,1 bis 6,2. *Kt.*

Plussucker s. unter Raffinose.

Plutonium, eine von Clarke für das Barium vorgeschlagene nicht gebräuchliche Bezeichnung.

Pneumatische Wanne nennt man die Behälter, in welche die Sperrflüssigkeiten, Wasser, Salzlösungen, Quecksilber, gebracht werden, um Gase aufzufangen. Die Wasserwannen verfertigt man aus Glas, die grösseren bestehen aus Holzkästen, die mit Metallen oder Guttaperchaplatten ausgeschlagen sind. Zum Aufstellen der mit dem Gase zu füllenden Glocken etc. dient eine sogenannte Brücke. Die Quecksilberwannen werden zweckmässig aus Porzellan, oder aus Gusseisen oder Holz mit eingekitteten starken Glasplatten hergestellt. Abbildungen s. Bd. I, S. 481 und 506. *C. H.*

Poa. Zur Familie der Gramineen gehöriges, aus ungefähr 80 Arten bestehendes Genus; die meisten derselben als Wiesengräser in den gemässigten Ländern der nördlichen Hemisphäre. Die winzigen Früchtchen der *Poa abyssinica* Ait., jetzt gewöhnlicher als *Eragrostis abyssinica* Link bezeichnet, werden seit langem¹⁾ in Abessinien gemahlen und zu Brot verbacken. Dieses Gras, in Abessinien unter dem Namen Tef angebaut, scheint eine Culturform der *Eragrostis pilosa* Beauv. zu sein²⁾. *F. A. F.*

Podocarpinsäure s. unter Podocarpus.

Podocarpus. J. E. de Vrij¹⁾ fand in alten Stämmen der in den Bergwäldern von Lembang in Java häufigen *Podocarpus cupressina* (Coniferae-Taxaceae) ein bitteres krystallinisches Harz, aus welchem er durch verdünnten Weingeist eine krystallisirende Säure erhielt.

Oudemans²⁾ löste das Harz in starkem Weingeist auf und setzte Wasser zu, bis sich eben eine bleibende Trübung zeigte, worauf von ihm als Podocarpinsäure bezeichnete Krystalle des rhombischen Systems nach einigen Stunden anschossen. Diese werden reichlich aufgenommen von Aether, Eisessig, Weingeist, nur sehr spärlich von Benzol, Schwefelkohlenstoff und Chloroform, und schmelzen bei 188°. In höherer Temperatur verdampft die Säure und giebt einen aromatischen Geruch aus. Zusammensetzung $C_{17}H_{22}O_8$. Ihr in Wasser leicht lösliches, gut krystallisirendes Salz $C_{17}H_{21}O_8Na + 7OH_2$ lenkt die Ebene des polarisirten Lichtes nach rechts ab, wie übrigens auch die Lösungen der freien Säure. Mit Ammoniak bildet diese ein schwer lösliches körniges Salz, bestehend aus 1 Mol. Ammoniumsalz und 1 Mol. Podocarpinsäure, welches jedoch allmählig alles Ammoniak verliert; bei 100° erfolgt die Zersetzung sehr schnell. Die Podocarpinsäure-Ester des Methyls und Aethyls lassen sich krystallisirt erhalten durch Einwirkung von Jodmethyl oder Jodäthyl auf das Silbersalz der Säure.

Erwärmt man die letztere mit 1 Thl. Salpetersäure von 1,34 spec. Gew. und 6 Thln. Wasser, so erhält man die Mononitrosäure $C_{17}H_{21}(NO_2)O_8$, welche sich aus starkem Weingeist umkrystallisiren lässt. Wenn man dagegen die Podocarpinsäure in 5 Thln. concentrirter Schwefelsäure sehr gelinde erwärmt, so entsteht eine Sulfonsäure, welche mit viel Wasser verdünnt und mit Salpetersäure gekocht sehr bald Dinitrosäure $C_{17}H_{20}(NO_2)_2O_8$ fallen lässt, die aus verdünnten Weingeist in octaëdrischen Formen anschiesst; im Sonnenscheine geht ihre gelbe Farbe in braun über. In beiden Nitropodocarpinsäuren sind zwei Wasserstoffatome durch Metall ersetzbar; einige der betreffenden Salze der Alkalimetalle, des Ammoniums, des Calciums und Bariums sind durch Oudemans krystallisirt erhalten worden.

Mit concentrirter Schwefelsäure giebt die Podocarpinsäure schön fluorescirende

*) Dessen Charakt. des Mineralsyst. 3. Aufl. S. 277.

Poa: ¹⁾ Jobi Ludolfi ad suam Hist. aethiopic. antehac edit. comment. Frankfurt 1691, Fol. 137. — ²⁾ Hackel, in Engler u. Prantl, Pflanzenfamilien 2 (1887) Abthl. 2, S. 69. Abbildungen: *Poa abyssinica* in Jacquin, Icon. plantar. rarior. 1781, Tab. 17; *Eragrostis pilosa* in Reichenbach, Fl. germ. 1 (1834) p. 91.

Podocarpus: ¹⁾ Ann. Chem. 170 (1873) S. 214. — ²⁾ Ebend.

Auflösungen; sättigt man diese mit Bariumcarbonat, so bleibt das Bariumsalz der Sulfonpodocarpinsäure $C_{17}H_{21}(SO_3H)O_3$ in Lösung, aus welcher man nach Zusatz der genau berechneten Menge Schwefelsäure die Sulfonsäure als amorphe, farblose, in Wasser wieder leicht und ohne Fluorescenz lösliche Masse gewinnen kann. Dieselbe liefert zwei Reihen meist gut krystallisirender Salze.

Indem Oudemans die Nitrosäuren der Podocarpinsäure in weingeistiger Lösung mit Zinn und Salzsäure kochte und das Zinn hierauf mit Schwefelwasserstoff beseitigte, erhielt er bei langsamer Abkühlung des farblosen Filtrates Nadeln einer Salzsäureverbindung der Amidopodocarpinsäure $C_{17}H_{21}(NH_2)O_3HCl$. Digerirt man die weingeistige Auflösung dieser Verbindung mit frisch gefälltem Silberoxyd und entfernt die geringe Menge des in Lösung gegangenen Silbers mit Schwefelwasserstoff, so lässt sich die Amidosäure durch Zusatz von Wasser ab scheiden; ihrer Reinigung stellt sich aber ihre geringe Beständigkeit hindernd in den Weg.

Die Versuche, Brom an Stelle von Wasserstoff in die Podocarpinsäure einzuführen, geben kein Resultat, wohl aber entstand ein Alkoholat der Aethylbromopodocarpinsäure $C_{17}H_{20}(C_2H_5)BrO_3 + C_2H_5O$, als Oudemans ätherische (alkoholhaltige) Auflösungen von Brom einerseits und von Podocarpinsäure anderseits vermischte; die Anfangs amorphe Verbindung lässt sich aus warmem Weingeist in schönen klinoëdrischen Krystallen gewinnen.

Auch die Acetylverbindung der Podocarpinsäure krystallisirt.

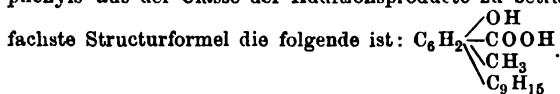
Die Erhitzung der Podocarpinsäure mit ungefähr 25 Thln. Zinkstaub führte zu der Bildung des bei 117° schmelzenden und über 360° siedenden Methanthrēns $C_{15}H_{12}$. Die aus Eisessig oder Schwefelkohlenstoff anschliessenden Krystalle des Methanthrēns bieten eine ähnliche Fluorescenz dar, wie diejenigen des Anthracēns; der Dampf des ersteren riecht nach Asphalt. Substitutionsproducte desselben mit Brom oder Salpetersäure liessen sich nicht darstellen, wohl aber das in gelbrothen Nadeln auftretende Picrat.

Vermittelst Chromsäure stellte Oudemans aus dem Methanthrēn das gelbe krystallinische Methanthrēnchinon $C_{15}H_{10}O_2$ dar, welches durch schweflige Säure in Hydromethanthrēnchinon übergeführt wird.

Bei der trocknen Destillation des entwässerten podocarpinsäuren Calciums, welche mit grosser Sorgfalt in Glasröhren ausgeführt werden muss, bildet sich ein Theer, welcher mit Wasser destillirt eine auf Wasser schwimmende Flüssigkeit (A) und später, in geringerer Menge, ein dickliches, in Wasser untersinkendes Oel (B) giebt; als Rückstand bleibt eine zähe Masse (C). Vermittelst Kali liess sich der Portion (A) Phenol entziehen, welches mit B vereinigt wurde. Die Hauptmenge der Flüssigkeit (A) besteht aus Carpēn, einem bei ungefähr 156° siedenden, den Terpenen sehr ähnlichen Kohlenwasserstoffe, welcher begierig Sauerstoff aufnimmt und verharzt. Bei der Oxydation giebt das Carpēn keine Terephtalsäure. In dem Destillate (B) erkannte Oudemans als Hauptbestandtheil das von Engelhardt und Latschinoff 1869 beschriebene α -Kresol, dessen krystallisirtes Benzoylderivat verglichen wurde.

Der dickflüssige Rückstand (C), unter vermindertem Drucke der Destillation unterworfen, lieferte Hydrocarpol $C_{16}H_{20}O$, eine gelbliche, terpenthinartige Flüssigkeit, welche durch Phosphorpentoxyd zu Carpēn condensirt wird. Hydrocarpol entsteht auch bei der trocknen Destillation der Podocarpinsäure selbst.

Oudemans kommt zu dem Schlusse, dass diese Säure als Derivat des Diphenyls aus der Classe der Additionsproducte zu betrachten sei, wonach ihre einfachste Structurformel die folgende ist:



In dem Radical C_9H_{15} muss noch ein Benzolkern enthalten sein. F. A. F.

Podophyllinsäure, Podophyllotoxin, Podophylloquereetin s. unter Podophyllum.

Podophyllum peltatum L., ein ausdauerndes, in den östlichen Staaten Nordamerikas und in Canada sehr verbreitetes Kraut¹⁾ aus der Familie der *Berberidaceae*, dessen nahezu cylindrisches, braunes Rhizom mehr als 1 m Länge bei 1 cm grösster Dicke erreicht. Auf dem Querschnitte zeigt dasselbe gelbe Gefässbündel in weissem, amyllumreichem Parenchym²⁾. Das Rhizom besitzt einen unangenehm narkotischen Geruch und widerlich scharfen und bitteren Geschmack.

Podophyllum peltatum: ¹⁾ Abbildungen: Bentley and Trimen, Medicinal Plants, London 1876, Tab. 17; Köhler's Medizinalpflanzen. Gera 1886, Taf. 73. — ²⁾ Flückiger

Mit Hülfe von Weingeist lassen sich dem gepulverten Rhizom ungefähr 2 Proc. „Podophyllin“ entziehen, welches seit 1832 in Amerika als beliebtes Purgans sehr viel gebraucht wird und 1883 auch Aufnahme in die Pharmacopoea Germanica gefunden hat; die Podophyllumwurzel selbst war von den Eingeborenen Nordamerikas schon längst auch als Brechmittel und gegen Würmer angewendet worden²⁾.

Durch Wasser aus dem alkoholischen Auszuge gefällt, stellt das Podophyllin ein gelbes, amorphes, in Ammoniak und anderen Alkalien lösliches Pulver dar. Aus der Wurzel selbst hat Podwissotzki³⁾ mit alkoholfreiem Chloroform Podophyllotoxin erhalten, indem er dem zur Syrupsconsistenz eingedampften Chloroformanszuge das doppelte Volum reinen alkoholfreien Aethers zusetzte, wodurch Podophyllinsäure abgeschieden wird. Indem man das Filtrat zu der 20fachen Menge leichtflüchtigen Paraffins („Petroleumäther“) fliessen lässt, erhält man einen hauptsächlich aus Podophyllotoxin bestehenden weissen Niederschlag, den man wieder in Chloroform auflöst; nach der Verdunstung des letzteren bleibt das Podophyllotoxin als amorpher Rückstand, welcher auch durch Auflösung in siedendem Wasser gereinigt werden kann, da er von kaltem Wasser kaum aufgenommen wird, obwohl er diesem seinen bitteren Geschmack mittheilt. Das Podophyllotoxin ist auch in Aether löslich; Eisenchlorid erzeugt weder in dieser, noch in anderen Auflösungen des Podophyllotoxins eine Veränderung. Dasselbe röthet blaues Lackmuspapier und wird von wässrigen Alkalien aufgelöst⁴⁾; aus der ammoniakalischen Lösung verflüchtigt sich das Ammoniak bald wieder. Aus dem Podophyllin des Handels lässt sich nicht wohl gleich reines Podophyllotoxin gewinnen, wie aus dem gepulverten Rhizom.

Aus dem Podophyllotoxin wird Pikropodophyllin dargestellt, indem man ersteres mit Calciumhydroxyd und Weingeist zerreibt, zur Trockne bringt und hierauf mit absolutem Alkohol auskocht; schon während des Filtrirens, vollständiger nach dem Erkalten beginnt das Pikropodophyllin in weissen Nadeln auszukrystallisiren. Diese werden mit verdünntem Weingeist und mit weingeistigem Ammoniak ausgewaschen.

Erwärmt man Podophyllotoxin mit Bariumhydroxyd oder Calciumhydroxyd, so scheidet sich aus dem heissen Filtrate, welches man mit Salzsäure neutralisirt, eine Gallerte ab, welche sich nach dem Auswaschen in heissem Wasser auflösen lässt. Wenn dieses erkaltet, so erhält man eine harzig-gelatinöse Masse von Pikropodophyllinsäure und Krystallnadeln von Pikropodophyllin; beim Eindampfen verwandelt sich die erstere ebenfalls in Nadelbüschel.

Podophylloquercetin, der Farbstoff des rohen Podophyllins, wird aus rohem Podophyllin bereitet, welches man mit Chloroform und leichtflüchtigem Petroleum erschöpft. Alsdann geht der Farbstoff in Aether über, wird an Blei gebunden, aus dem gelben Niederschlage wieder frei gemacht und in Aether übergeführt, aus welchem das Podophylloquercetin durch Verdunstung als gelblich grünes Pulver erhalten wird; bei der Sublimation bildet es gelbe Nadeln.

Podophyllinsäure ist ein unkrystallisirbarer, in Alkohol und Chloroform löslicher, braun gefärbter Bestandtheil des Podophyllins, der sich in Wasser nicht auflöst.

Der wirksame Stoff des Podophyllins ist nach Podwissotzki⁵⁾ das Pikropodophyllin; zweckmässiger Weise verwendet man aber das Podophyllotoxin, aus welchem das erstere hervorgeht. — Berberin ist in Podophyllum nicht vorhanden, wonach die Angabe im Handwörterbuch Bd. II, S. 1 zu berichtigen ist. F.A.F.

Poelérinde wird im östlichen Theile Javas die Rinde der dort wachsenden *Alstonia spectabilis* (Brown) genannt. Dieselbe enthält nach Scharlée ein von ihm Alstonin genanntes Alkaloid, für welches Hesse¹⁾, da dieser Name schon einer anderen Substanz gegeben wurde, den Namen Alstonamin in Vorschlag brachte. Ausser dieser Base enthält diese Rinde nach Hesse noch Echitamin, Echitenin und Ditamin.

Das Alstonamin stellte Scharlée in der Weise dar, dass er das alkoholische Extract der Rinde mit Gerbsäure ausfällte, den Niederschlag mit Bleioxydhydrat behandelte und das Alkaloid mit Alkohol aufnahm. Beim Verdunsten dieser Lösung im Exsiccator schied sich das Alstonamin in Rhomboëdern und Prismen ab, welche dieselbe Reaction mit Salpetersäure zeigten wie das Ditamin (s. Bd. II,

and Hanbury, Pharmacographia 1879, p. 37. — ³⁾ Ueber die wirksamen Bestandtheile des Podophyllins. Dorpat 1881, 61 S. — ⁴⁾ Guareschi, Ber. 1879, S. 683 vermuthet ein Glycosid im Podophyllin. — ⁵⁾ L. c. S. 34.

Poelérinde: ¹⁾ Hesse, Ann. Chem. 203, S. 170. — ²⁾ Husemann, Arch. Pharm.

S. 1005), welcher letztere Umstand auch die Ursache war, dass Th. Husemann²⁾ das Alstonamin für identisch mit Ditamin hielt.

Bezüglich der Darstellung dieser Basen sei Folgendes angeführt: Nachdem das verdünnte alkoholische Extract der Poelérinde mit Soda übersättigt und mittelst Aether das Ditamin $C_{16}H_{19}NO_2$ beseitigt wurde, wird die Lösung nach vorheriger Neutralisation mit Essig- oder Schwefelsäure auf etwa $\frac{1}{15}$ bis $\frac{1}{20}$ vom Gewichte der angewandten Rinde eingedampft und dann mit Kochsalz vermischt, wobei salzsaures Echitamin niederfällt, während Echitenin und Alstonamin gelöst bleiben. Letztere werden aus der Lösung mittelst Kalilauge und Chloroform abgeschieden und das Alstonamin durch Auflösen des betreffenden Chloroformrückstandes in Alkohol und Krystallisiren aus diesem von seinem basischen Begleiter getrennt. Das Echitenin $C_{20}H_{27}NO_4$ bleibt dabei in der Mutterlauge. Dasselbe lässt sich bei Anwendung der anscheinend Alstonamin freien Ditarinde zweckmässig aus der Mutterlauge des salzsauren Echitamins durch Quecksilberchlorid abscheiden³⁾. Es ist amorph, bräunlich gefärbt, löst sich leicht in Chloroform und Alkohol, und färbt sich mit concentrirter Schwefelsäure röthlichviolett, mit concentrirter Salpetersäure hingegen erst purpurroth, dann grün und schliesslich gelb. Es wird aus seinen Salzlösungen durch Ammoniak, und, wenn diese nicht zu sehr verdünnt sind, auch durch Sodalösung gefällt.

Das Echitenin bildet anscheinend nur amorphe Salze; sein Platinsalz ist nach $(C_{20}H_{27}NO_4)_2 \cdot PtCl_6H_2$ zusammengesetzt, sein Quecksilbersalz nach $(C_{20}H_{27}NO_4, HCl)_2 + HgCl_2 + 2H_2O$. Beim Erhitzen des letzteren mit Aetzkalk macht sich ein intensiver Geruch nach Trimethylamin bemerklich.

Echitamin. Das oxalsaurer Salz dieses Alkaloids wurde schon Bd. II, S. 1005 erwähnt; aus diesem wie aus dem salzsauren Salz wird die Base selbst gewonnen, wenn deren concentrirte wässrige Lösungen mit Stangenkali vermischt und mit Aether oder Chloroform ausgeschüttelt werden. Beim freiwilligen Verdunsten der Aether- oder Chloroformlösung bleibt dann die Base als ein farbloser, nur selten Andeutung von Krystallisation zeigender Firniss zurück, die, in wenig starkem Alkohol oder verdünntem Aceton gelöst, beim Verdunsten dieser Lösungen in schief abgestumpften glänzenden Prismen krystallisirt, welche nach $C_{22}H_{28}N_2O_4 + 4H_2O$ zusammengesetzt sind. Uebrigens betrachtet Hesse diese 4 Mol. H_2O nicht als gleichwerthig, indem er diese Base als eine Ammoniumbase $C_{22}H_{28}N_2O_4 + H_2O = C_{22}H_{29}N_2O \cdot HO$ auffasst, für welche Annahme mehrere Thatsachen sprechen; allein Referent glaubt diese Frage gegenwärtig noch für eine offene halten zu müssen, weil es ihm inzwischen noch nicht gelang, aus den verschiedensten Ammoniumchloriden die Basen selbst durch Kaliumhydroxyd und Chloroform abzuscheiden, wie die vorliegende Base, die er deshalb bis auf Weiteres für eine Aminbase hält. Das Echitamin löst sich leicht in Wasser; diese Lösung reagirt stark alkalisch, wirkt auf die Haut stark ätzend, zieht Kohlensäure aus der Luft an, scheidet aus Kochsalzlösung Natronhydrat, aus Chlorkaliumlösung Kalihydrat ab, fällt die Oxyde aus Kupfer- und Eisenchlorid, sowie Thonerde aus Alaunlösung, ferner aus essigsaurem Blei Bleioxydhydrat, das sich indess im Ueberschuss der Echitaminlösung wieder löst. Die Verbindung $C_{22}H_{28}N_2O_4 + H_2O$ schmilzt bei etwa 206° , verliert gleichzeitig 1 Mol. H_2O und bildet dann mit Wasser nach längerer Berührung damit eine basisch reagirende Lösung. Es dreht die Ebene des polarisirten Lichtes nach links. Mit concentrirter Salpetersäure färbt es sich Anfangs purpurroth, darnach intensiv grün. Wird es mit concentrirter Salzsäure auf 120° erhitzt, so geht es in eine dunkle, in Chloroform lösliche Substanz über; dabei bildet sich entgegen Harnack's⁴⁾ Behauptung kein Dimethylanilin, ebenso wenig als beim Kochen desselben mit verdünnten Säuren Glycose entsteht⁵⁾. Zwar reducirt die Lösung dann Fehling'sche Lösung; allein die reducirende Substanz wird aus salzsaurer Lösung durch Phosphorwolframsäure gefällt und scheint daher eine Base zu sein⁶⁾. Wird Echitamin für sich längere Zeit auf 120° erhitzt oder seine wässrige Lösung an der Luft langsam eingedampft, und dann der Rückstand auf 100° bis 120° erhitzt, so bildet sich Oxyechitamin $C_{22}H_{28}N_2O_5$. Dasselbe ist braun, amorph, löst sich leicht in Alkohol und Chloroform, und bildet mit Salzsäure ein amorphes Salz, aus dessen wässriger Lösung die Base durch Kali- oder Natronlauge, wie durch Ammoniak abgeschieden werden kann. Dasselbe reducirt in alkalischer Lösung Kupferoxyd.

212, S. 438. — ³⁾ Hesse, Ann. Chem. 203, S. 144. — ⁴⁾ Harnack, Ber. 13, S. 1648. — ⁵⁾ Hesse, Ebend. 13, S. 1841. — ⁶⁾ Harnack, Arch. f. experimentelle Pathologie u. Pharmakologie 7, S. 126.

Das Echitamin ist eine einsäurige Base; ihre Salze krystallisiren meist recht gut. Das salzsaure Salz $C_{22}H_{28}N_2O_4, HCl$ [nach Harnack ⁶) $C_{22}H_{30}N_2O_4, HCl$] löst sich ziemlich leicht in heissem Wasser, schwer in kaltem Wasser. Dasselbe wurde von Merck längere Zeit als „Ditain“ in den Verkehr gebracht. Mit Platinchlorid giebt es einen gelben flockigen, in kaltem Wasser schwer löslichen Niederschlag ($C_{22}H_{28}N_2O_4$)₂, $PtCl_6H_2 + 3H_2O$.

Bromwasserstoffsaurer Echitamin $C_{22}H_{28}N_2O_4, HBr + 2H_2O$ krystallisirt in farblosen Prismen, die sich in kaltem Wasser schwer lösen.

Jodwasserstoffsaurer Echitamin $C_{22}H_{28}N_2O_4, HJ$ wird bisweilen in grossen flächenreichen Tafeln, meist jedoch in derben farblosen Prismen erhalten.

Kohlensaures Echitamin $C_{22}H_{28}N_2O_4, CO_2H_2 + 1\frac{1}{2}H_2O$ ist ein weisses Krystallpulver, das sich in kaltem Wasser langsam löst. Diese Lösung schäumt beim Kochen, indem sich Kohlensäure entwickelt.

Oxalsaures Echitamin, neutrales $(C_{22}H_{28}N_2O_4)_2, C_2O_4H_2$ ist ein weisses krystallinisches Pulver, das sich leicht in kaltem Wasser, schwer in absolutem Alkohol löst.

Ferner krystallisirt das neutrale Sulfat in kleinen weissen Nadeln, das Acetat strahlig, während das Benzoat und Salicylat amorph, firnissartig sind. O. H.

Poikilit und Poikilopyrit syn. Bornit.

Polarisation des Lichtes s. Licht (Bd. IV, S. 109); Polarisation, galvanische s. unter Elektrizität (Bd. II, S. 1207).

Poleiöl s. Pulegium.

Polianit s. Pyrolusit.

Polien nannte Völkel ein nicht genau charakterisirtes Zersetzungsproduct der Persulfocyanssäure oder des Ammoniumsulfocyanats durch höhere Temperatur, vielleicht identisch mit Melam (s. Bd. I, S. 403 und Bd. II, S. 894).

Polindenoxyd nannte Berzelius das Imasatin (s. Bd. III, S. 823).

Polirroth, Pariserroth syn. Englischroth s. d. Art.

Polirschiefer s. Opal.

Polkapapier ist das mit einem Bleiweissüberzug versehene Papier, welches hauptsächlich zu Visitenkarten etc. Verwendung findet.

Pollen. Zur Untersuchung des Pollens ist theils das sogenannte Bienenbrod, der von den Bienen eingestampfte Blütenstaub verschiedener Pflanzen, theils der von einzelnen Pflanzen entnommene Pollen verwendet worden. Von den letzteren ist das Lycopodium früher (Bd. IV, S. 200) beschrieben.

Dönhoff¹) ermittelte als Bestandtheile des Bienenbrodes: einen gelben Farbstoff, Pflanzenwachs, Eiweiss, Pollenin und Cellulose. Assmus²) fand im Bienenbrode eine grössere Anzahl von Stoffen: ausser Eiweiss, Fetten, Kohlehydraten und Pollenin u. a. Hippursäure (?) und Körper, die er als Anthosmin, Cerinthin, Erithalin bezeichnete. Quantitative Analysen des Bienenbrodes sind von Fischer und Aubry³) und von Schneider⁴) ausgeführt worden. Die ersteren fanden in 100 Thln. Bienenbrod: 13,3 Wasser, 3,1 Asche, 24,1 Zucker, 0,6 Phosphorsäure, 1,3 Stickstoff; in Wasser lösten sich 69,6 Thle.; der Rückstand bestand im Wesentlichen aus Pollenschläuchen.

Schneider⁴) untersuchte Bienenbrod aus der Pfalz und aus Brandenburg. Dasselbe enthielt in 100 Thln: 29,89 Wasser, 3,08 Asche, 17,8 Eiweiss (und Pepton), 25,1 Zucker, 8,98 Fett, Fettsäuren und Farbstoff, 7,8 Pollenhäute, 7,4 Pectinstoffe.

Nach Herapath⁵) ist der Pollen der weissen und rothen Lilie frei von Stärkemehl, welches im Pollen von *Cactus speciosissimus* reichlich vorkommt. Fremy und Cloëz⁶) fanden auch im Pollen der Lilien Stärkemehl, ausserdem schwer verzeifbares Fett, Eiweiss und Farbstoffe; dieselben Bestandtheile enthält auch der Pollen von Pinus- und Typha-Arten.

Der Kiefernpollen und das Bienenbrod enthalten ein invertirendes⁷) und ein diastatisches Ferment⁸).

Pollen: ¹) Bienenztg. 1856, S. 148. — ²) Ebend. 1866, S. 223. — ³) Ebend. 1870, S. 105. — ⁴) Ann. Chem. 162, S. 235. — ⁵) JB. 1847 u. 1848, S. 828. — ⁶) Ebend. 1854, S. 652. — ⁷) Erlenmeyer u. v. Planta, Ebend. 1874, S. 943. — ⁸) Erlenmeyer, JB. Thierchem. 1875, S. 271. — ⁹) Hoppe-Seyler, Zeitschr. physiol. Chem. 10, S. 326. — ¹⁰) Nobbe's Landwirthschaftl. Versuchsst. 31, S. 97; 32, S. 216.

Schultze und v. Planta⁹⁾ gewannen aus dem Pollen der Haselstaude und der gemeinen Kiefer das von Schultze in Keimpflänzchen entdeckte Vernin, ausserdem mehrere Xanthinkörper (Guanin und Hypoxanthin). Vollständige Analysen der Pollen der letztgenannten Pflanzen hat v. Planta¹⁰⁾ ausgeführt; ihre hauptsächlichsten Ergebnisse sind die folgenden:

	Haselpollen	Kieferpollen
Wasser	4,98 Proc.	7,66 Proc.
Stickstoff	4,81 „	2,65 „
Stickstofffreie Stoffe (aus der Differenz)	61,15 „	72,48 „
Asche	3,81 „	3,30 „
Hypoxanthin und Guanin	0,15 „	0,04 „
Rohrzucker	14,70 „	11,24 „
Stärke	5,26 „	7,06 „
Farbstoff in der wässerigen Lösung .	2,06 „	—
Cuticula	3,02 „	21,97 „
Wachsartige Körper	3,67 „	3,56 „
Fettsäuren	4,20 „	10,63 „
Harzartige Bitterstoffe	8,41 „	7,93 „

Cholesterin wurde in beiden Pollenarten nachgewiesen. Die Asche der Haselpollen enthält viel Phosphorsäure, wenig Kalk, mehr Magnesia und kohlensaure Alkalien, sehr wenig Chlor. Von Eiweisskörpern wurden Globuline und Peptone ermittelt¹⁰⁾. *Bn.*

Pollenin. Mit diesem Namen bezeichnete man früher den Rückstand, welcher nach Behandlung des Pollens mit Wasser, Alkohol und Kalilauge zurückblieb. Es scheint wesentlich unreine Cellulose zu sein (vergl. Bd. II, S. 464). *Bn.*

Pollucit, Pollux, in Drusenräumen des Albit führenden Granits von Elba, unvollkommen ausgebildete, lückenhafte Individuen, an sog. zerfressenen Quarz erinnernd, selten deutlich regulär $\infty 00.202$ mit muschligem Bruche und Spuren von Spaltungsflächen, farblos, glasglänzend, durchsichtig mit $H. = 5,5$ bis $6,5$ und $G. = 2,86$ bis $2,90$, enthält wesentlich $1Ca_2O, 1Al_2O_3, 5SiO_2$ und $1H_2O$ mit etwas Kali und Natron nach den Analysen von Plattner¹⁾, F. Pisani²⁾ und C. Rammelsberg³⁾. Vor dem Löthrohre wird er weiss, dünne Splitter runden sich ab zu emailähnlichem Glase, die Flamme röthlichgelb färbend, in kochender Salzsäure schwierig zersetzbar. *Kf.*

Polyaceton $C_6H_{12}O_2 = CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C(OH)(CH_3)_2$ nannte zuerst Heintz¹⁾ den aus käuflichem Aceton mittelst Kalilauge gewonnenen Diacetonalkohol $CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C(OH)(CH_3)_2$, welcher später von ihm²⁾ aus Diacetonamin und salpetriger Säure erhalten wurde. Zur Darstellung wird saures oxalsaures Diacetonamin in 3 Thln. heissem Wasser gelöst, die Lösung auf ca. 5^0 abgekühlt und unter beständiger Kühlung allmähig $1\frac{1}{2}$ bis 2 Thle. Kaliumnitrit eingetragen. Man lässt das Reactionsproduct einige Tage im Eiswasser stehen, erhitzt hierauf die Flüssigkeit sehr allmähig und destillirt endlich eine kleine Menge ab, wobei das Mesityloxyd übergeht. Der wässrige Rückstand wird von einem braunen Theer durch Filtriren getrennt, und nachdem man noch den wässrigen Theil des Destillates hinzugefügt hat und die saure Flüssigkeit mit fester Potasche neutralisirt hatte, mit Aether ausgeschüttelt, die Aetherlösung mit Chlorcalcium getrocknet und dann fractionirt destillirt. Farblose, nicht ganz dünnflüssige Flüssigkeit vom Siedepunkt $163,5^0$ bis $164,5^0$, spec. Gew. 0,9306 bei 25^0 , mischt sich mit Wasser, Alkohol und Aether in jedem Verhältniss, und wird aus der wässrigen Lösung durch Kali oder Natronhydrat wieder abgeschieden. Sein Geruch ist dem des Mesityloxyds ähnlich, aber viel schwächer, sein Geschmack brennend. Natrium entwickelt mit ihm lebhaft Wasserstoff, indem sich die Flüssigkeit braun färbt. Hierbei findet wahrscheinlich auch eine theilweise Reduction zu Trimethylpropylenglycol statt. Beim Lösen in concentrirter Schwefelsäure wird er in Mesityloxyd übergeführt³⁾. *C. H.*

Pollucit: 1) Pogg. Ann. 69, S. 439. — 2) Compt. rend. 58, p. 714. — 3) Berl. Acad. Ber. 1878, S. 9; 1880, S. 669.

Polyaceton: 1) Ann. Chem. 169, S. 114. — 2) Ebend. 178, S. 342.

Polyacetylenverbindungen. Nachdem schon früher durch Glaser¹⁾ Oxydation von Phenylacetylenkupfer ein Phenyldiacetylen (s. Bd. V, S. 186) erhalten werden konnte, ist in neuerer Zeit von Baeyer²⁾ aus der Kupferverbindung der Propargylsäure durch Oxydation eine Diacetylendicarbonsäure dargestellt worden, aus welcher dann weiterhin eine Diacetylenmonocarbonsäure, die Tetraacetylendicarbonsäure und das Diacetylen selber erhalten werden konnten.

Diacetylen $C_4H_2 = CH \equiv C - C \equiv CH$ bildet sich beim Behandeln des sauren Natriumsalzes der Diacetylendicarbonsäure mit kochendem Wasser. Es wird Kohlensäure abgespalten, und neben dem Natriumsalz der Diacetylenmonocarbonsäure entsteht in beträchtlicher Menge ein eigenthümlich riechendes Gas, das mit ammoniakalischer Kupferlösung einen dunkelrothen Niederschlag giebt. Aus dieser Kupferverbindung lässt sich das Diacetylen durch Cyankalium frei machen. Es unterscheidet sich von dem Acetylen durch die mehr violettrothe Kupferverbindung sowie durch eine gelbe ausserordentlich explosive Silberverbindung.

Dijoddiacetylen $C_4J_2 = CJ \equiv C \cdot C \equiv CJ$ bildet sich analog wie das Dijodacetylen beim Behandeln des Diacetylen silbers mit einer Lösung von Jod in Jodkalium. Der entstehende schwach gelbliche Niederschlag wird abgesaugt und mit Aether ausgezogen. Beim Verdunsten des Aethers hinterbleibt das Dijoddiacetylen in farblosen schönen Krystallen vom Schmelzpunkt 101° , deren Geruch an Jodoform erinnert. Beim Erhitzen im Rohr explodirt es mit grosser Heftigkeit und mit rothem Blitz; am Licht verwandelt es sich in eine braune, in keinem Lösungsmittel lösliche Masse, die beim Erhitzen mit lebhaftem Knall ohne Feuererscheinung explodirt. Durch Kupferchlorür wird es in die Kupferverbindung des Diacetylen übergeführt.

Diacetylendicarbonsäure $C_4H_2O_4 = HOOC \cdot C \equiv C \cdot C \equiv C \cdot COOH$. Entsteht bei der Oxydation der Kupferverbindung des Propargylsäureesters oder seines Natriumsalzes mit Ferricyankalium.

Zur Darstellung wird die aus je einem Gramm Propargylsäureäther bereitete Kupferverbindung im frisch bereiteten und feuchten Zustande mit 20 g Wasser angerührt und mit einer Lösung von 2 g Kalihydrat in 10 g Wasser versetzt. Man giebt darauf eine mit 0,5 g Kali alkalisch gemachte kalt gesättigte Lösung von 3 g Ferricyankalium auf einmal hinzu, rührt rasch um, bis die Masse die rein blaue Farbe des Kupferhydroxyds angenommen hat, was höchstens eine halbe Minute dauert, und gießt dann die Flüssigkeit rasch in überschüssige 20 proc. Schwefelsäure. Besser geht man von der Propargylsäure selber aus, von der man 2 g in 10 g Natriumhydroxyd und 100 g Wasser löst. Die Lösung auf 55° erwärmt und 10 Proc. mehr als die berechnete Menge von Kupferoxydulhydrat (durch Fällen von Kupferchlorür mit Natronlauge und Decantiren des Niederschlages zu erhalten) zusetzt. Man schüttelt kräftig durch, bis die Flüssigkeit zu einem dicken gelben Brei der Kupferverbindung des Natriumpropargylats erstarrt, und versetzt diese Masse nach dem Erkalten schnell und unter Abkühlung mit so viel einer concentrirten Ferricyankaliumlösung, dass eine herausgenommene Probe eine alkalische Lösung von Phenolisatin violett färbt, und gießt dann in überschüssige verdünnte Schwefelsäure. Die vom Ferrocyanokupfer abfiltrirte Flüssigkeit wird sehr oft mit Aether ausgeschüttelt, die Aetherlösung mit Chlorcalcium getrocknet, und nach zwei- bis dreistündigem Stehen die Säure mittelst alkoholischen Ammoniaks in Form des Ammoniumsalzes gefällt. Die Säure durch Verdunstenlassen des Aethers zu gewinnen, ist bei der leichten Zersetzbarkeit derselben nicht möglich. Ausserdem ist die Säure so lichtempfindlich, dass alle Operationen, von der Abscheidung des Ammoniumsalzes an, unter Ausschluss des directen Sonnenlichtes vorgenommen werden müssen. Das vom Aether befreite Ammoniumsalz wird in einen Scheidetrichter gebracht, mit der nöthigen Menge 20 proc. Schwefelsäure zerlegt, mit etwa bei 60° siedendem Ligroin überschichtet, und dann unter starkem Schütteln so viel Aether hinzugefügt, bis sich alle durch die Schwefelsäure in Form von farblosen Nadeln abgeschiedene Säure gelöst hat. Die ätherische Lösung wird darauf kurze Zeit mit Chlorcalcium getrocknet und im Wasserbad in einer Schale eingeeengt, bis sich in der Flüssigkeit Krystalle bilden. Man lässt dann noch kurze Zeit bei gewöhnlicher Temperatur stehen, bis die Menge der ausgeschiedenen Substanz nicht mehr zunimmt, wäscht mit Ligroin, lässt schnell verdunsten, und trocknet über Schwefelsäure und Paraffin im Vacuum bei vollkommenem Lichtabschluss. Die Säure krystallisirt aus einem Gemisch von Ligroin und Aether in rautenförmigen Tafeln, wird dagegen durch Schwefelsäure aus der wässrigen Lösung des Ammoniumsalzes in Nadeln abgeschieden; sie ist in Aether, Alkohol und Chloroform sehr leicht, in Wasser ziemlich leicht, in

¹⁾ Glaser, Ann. Chem. 154, S. 159. — ²⁾ Baeyer, Ber. 1885, S. 674, 2269.

Ligroin und Benzol sehr schwer löslich. Am Licht färbt sie sich sofort dunkel rosenroth und verwandelt sich nach einiger Zeit in eine dunkel purpurrothe Masse. Im Vacuum getrocknet und vor Licht geschützt, scheint sie längere Zeit beständig zu sein. Bei 100° färbt sie sich braun, und explodirt gegen 177° mit lebhaftem Knall unter Abscheidung einer sehr voluminösen Kohle. Die wässrige Lösung der Säure giebt mit ammoniakalischer Kupferlösung einen braunrothen Niederschlag, mit Silbernitrat eine weisse, beim Erwärmen gelb und dunkler werdende Trübung, mit Mercuronitrat einen weissen, auch in Salpetersäure schwer löslichen Niederschlag, mit Bleiessig einen weissen, aus schiefen Prismen bestehenden Niederschlag.

Durch gemässigte Reduction mit Natriumamalgam in der Kälte bildet sich Hydromuconsäure, durch weitere Reduction in der Wärme Adipinsäure, zugleich wird ein Theil ($\frac{1}{6}$) in Propionsäure gespalten. Reducirt man die Säure in alkoholischer Lösung mit Zinkstaub und Salzsäure, so wird nur Adipinsäure gebildet und es treten nur Spuren von Propionsäure auf. Behandelt man den Aethyläther mit Alkohol, Zink und Salzsäure, so tritt nicht nur Spaltung, sondern auch Reduction der Carboxylgruppen ein, und es bildet sich Propargyläther.

Der Aethyläther der Diacetylendicarbonsäure bildet sich beim Sättigen der alkoholischen Lösung der Säure mit Salzsäuregas bei 0° als angenehm riechendes Oel, das nicht unzersetzt flüchtig ist und sich wieder sehr leicht verseift.

Tetraacetylendicarbonsäure $C_{10}H_2O_4 = HOOC.C \equiv C.C \equiv C.C \equiv C.COOH$. Beim Erhitzen des sauren Kaliumsalzes der Diacetylendicarbonsäure entweicht Kohlensäure, und es entsteht eine in Aether lösliche, krystallisirende, äusserst lichtempfindliche Säure, welche mit einer ammoniakalischen Kupferchlorürlösung einen rothgelben, rasch dunkelroth werdenden Niederschlag liefert, der bei der Oxydation mit alkalischer Ferricyankaliumlösung in Tetraacetylendicarbonsäure übergeht. Zur Darstellung wird die Lösung des sauren Natriumsalzes der Diacetylendicarbonsäure bis zum Aufhören der Kohlensäureentwicklung erhitzt und dann weiter, wie oben beim propargylsauren Natrium angegeben, verfahren. Krystallisirt aus Aether in schönen Nadeln, die ausserordentlich explosiv sind und am Licht sich schon in wenigen Minuten schwarz färben. Beim Verdunsten grösserer Mengen erhält man die Säure als schwarze beim Erhitzen explodirende Masse. Entzieht man der Aetherlösung die Säure mit Soda, so wird sie aus der alkalischen Lösung auf Zusatz von Säuren in prachtvollen farblosen Nadeln gefällt, die jedoch schon beim Filtriren unter Lichtabschluss schwarz werden und die durch Reduction zuerst in eine bei 200° schmelzende Säure, weiterhin wahrscheinlich in Sebacin-säure übergeführt werden kann.

C. H.

Polyadelphit ist brauner manganhaltiger Kalkeisengranat von Franklin in New-Jersey. Kf.

Polyargit von Tunaberg in Södermanland in Schweden, eingewachsen in Syenit, analysirt von Svanberg¹⁾ und Erdmann²⁾, derb blättrig, weiss bis roth, auch violett mit $H. = 4$ und $G. = 2,72$ bis $2,79$, ist ein an Thonerde reiches Silicat von Kali und Kalkerde mit Wassergehalt von $4,92$ bis $5,29$, welches vor dem Löthrohre leicht zu weissem Email schmilzt und für zersetzten Anorthit, von R. Blum³⁾ für eine Pseudomorphose nach Dichroit gehalten wurde. Kf.

Polyargyrit nannte F. Sandberger¹⁾ ein von F. Petersen²⁾ analysirtes regulär krystallisirtes Mineral von Wolfach im Schwarzwalde, welches $14,78$ Proc. Schwefel, $6,98$ Antimon, Spur Arsen, $77,42$ Silber, $0,30$ Zink, $0,36$ Eisen, Spuren von Blei enthält. Es bildet auf krystallisirtem Dolomit aufgewachsene verzerrte Krystalle $\infty 0\infty.mOm.O$, ist hexaëdrisch spaltbar, eisenschwarz, undurchsichtig, lebhaft metallisch glänzend und geschmeidig, hat $H. = 4$ und $G. = 6,974$. Es schmilzt leicht vor dem Löthrohre, entwickelt schweflige Säure und Antimonrauch, giebt ein Silberkorn und ist in Salpetersäure löslich, Schwefel abscheidend. Kf.

Polybasit, krystallisirt rhombisch, tafelförmig, früher für hexagonale gehaltene Krystalle bildend, durch OP mit ∞P (nahe 120°), $\infty P\infty.P$ (Endkanten $= 129^\circ 32'$, Seitenkanten $= 117^\circ$), auch derb und eingesprengt, unvollkommen basisch spaltbar, eisenschwarz, metallisch glänzend, in sehr dünnen Blättchen roth durchscheinend, optisch zweiaxig, hat $H. = 2,0$ bis $2,5$ und $G. = 6,0$ bis $6,25$; der Strich ist

— ¹⁾ Pogg. Ann. 54, S. 269; 57, S. 173. — ²⁾ Rammelsb. Suppl. 5, S. 193.
— ³⁾ Dessen Pseudom. 3. Nachtr. S. 99.

Polyargyrit: ¹⁾ N. J. f. Min. 1869, S. 310. — ²⁾ Pogg. Ann. 137, S. 386.

schwarz. Vor dem Löthrohre zerknisternd, sehr leicht schmelzbar, giebt im Glasrohre schweflige Säure und weisses Sublimat, auf Kohle Antimonbeschlag, mit Soda ein kupferhaltiges Silberkorn. Nach den Analysen des von Guarismey in der Provinz Durango in Mexiko, von Schemnitz in Ungarn und Freiberg in Sachsen nach H. Rose¹⁾, des aus Cornwall nach Joy²⁾, des von Przibram in Böhmen nach Tonner³⁾ und des von San Pedro Nodasio, Tres Puntas bei Copiapo in Chile nach Taylor⁴⁾ $9 \text{ Ag}_2\text{S}$ (mit etwas Cu_2S) und $1 \text{ Sb}_2\text{S}_3$ (mit wechselndem As_2S_3). Kf.

Polychrestsalz, ältere Benennung für Kaliumsulfat; Seignette's Polychrestsalz ist weinsaures Natron-Kali, *Tartarus natronatus*.

Polychroilit in Gneiss von Kragerø in Norwegen, sechseckig prismatisch krystallisiert, mit Basalfläche, auch derb und in nierenförmigen Parthien, Bruch muschlig, splittig bis uneben. Er ist weiss, blau, grün, roth und braun, durchsichtig bis undurchsichtig, wachsglänzend bis matt, hat $H. = 3,0$ bis $3,5$, schmilzt vor dem Löthrohre sich aufblühend zu emailartigem Glase, ist in Borax oder Phosphorsalz schwer löslich mit schwacher Eisenfärbung und giebt in letzterem ein Kieselskelett. Dahl⁵⁾ fand 52 Proc. Kieselsäure, 37 Thonerde, 7 Magnesia, 3 Eisenoxyd, 1 Kalkerde, 1 Wasser, Scheerer 6 Wasser und weniger Thonerde. Kf.

Polychrom syn. Pyromorphit.

Polychrom, Schillerstoff nannte Baab das Aesculin (s. Bd. I, S. 92).

Polychromsäure nannte Boutin die Aloetinsäure (s. Bd. I, S. 328).

Polydymit syn. Libethenit.

Polydymit nannte H. Laspeyres⁶⁾ ein Mineral von der Grube Grünau im Sayn-Altenkirchen'schen, welches regulär krystallisiert und polysynthetische Octaëderzwillinge bildet. Die meisten Krystalle sind tafelförmig oder prismatisch gebildet, zeigen unvollkommene Spaltbarkeit nach dem Hexaëder, der Bruch ist uneben bis muschelig. Es ist licht stahlgrau, läuft grau oder gelb an, ist metallisch glänzend, undurchsichtig, ziemlich spröde, hat $H. = 4$ bis 5 und $G. = 4,808$ bis $4,816$. Ist vor dem Löthrohre stark decrepitirend, auf Kohle schmelzbar zu schwärzlich-grüner magnetischer Kugel, in Salpetersäure löslich, Schwefel abscheidend, nicht in Salzsäure, welche nur zarte Einschlüsse von Bismuthin auszieht. Er fand 53,51 Proc. Nickel, 0,61 Kobalt, 3,84 Eisen, 40,27 Schwefel, 1,04 Arsen und 0,51 Antimon und gab die Formel Ni_4S_6 . Er vermuthet, dass Kobell's Nickelwismuthglanz (Grünaut, Saynit) ein Gemenge von Polydymit und Bismuthin sei. Kf.

Polygala s. Senega.

Polyglycerine s. Bd. III, S. 432.

Polygonum. Ungefähr 150 Arten dieser meist krautigen Pflanzen sind in den gemässigten Ländern weit verbreitet. Von *Polygonum bistorta* L. fand früher der Wurzelstock¹⁾ medicinische Verwendung; neben Stärkemehl enthält er reichlich Gerbstoffe²⁾.

Polygonum esculentum Mönch (*P. fagopyrum* L.) und *P. tataricum* Gärtner werden in Europa und Asien, *P. emarginatum* Roth in Indien und China angebaut³⁾. Die Samen dieser drei Arten werden gemahlen und zu Brot verbacken, auch sonst genossen.

Polygonum hydropiper enthält scharfe, nicht genau untersuchte Stoffe⁴⁾.

Manche *Polygonum*-Arten liefern Indigo, z. B. das schon genannte *P. emarginatum*⁵⁾ und ganz besonders *P. tinctorium* Loureiro, dessen Blätter in Japan in grossem Umfange zur Darstellung von Indigo (vergl. Bd. III, S. 777) benutzt

¹⁾ Pogg. Ann. 15, S. 573. — ²⁾ Rammelsb. Suppl. 5, S. 194. — ³⁾ Lotos 1859, p. 85. — ⁴⁾ Proc. N. sc. Philadelphia 1859, Novbr. — ⁵⁾ N. Jahrb. Min. 1846, S. 288. — ⁶⁾ J. pr. Chem. [2] 14, S. 397; N. Jahrb. Min. 1876, S. 737; 1877, S. 296.

Polygonum: ¹⁾ Flückiger, Pharmacognosie, 1. Aufl. Berlin 1867, S. 202. — ²⁾ Uloth, Liebigs Ann. 111 (1859) S. 218. Stenhouse, Lond., Edinb. and Dublin phil. Mag. 1843, Nr. 331. — ³⁾ Abbildung: Botanical Register 13, p. 1095. — ⁴⁾ A. de Candolle, Origine des Plantes cultivées. Paris 1883, p. 279. — ⁵⁾ Arch. Pharm. 223 (1885) S. 449. — ⁶⁾ Dingl. pol. J. 39, S. 320. — ⁷⁾ J. J. Rein, Japan 2 (Lpzg. 1886) S. 204 bis 208. — ⁸⁾ Schunck, d. Handwb. 3, S. 778. — ⁹⁾ Rein, l. c.; Just's Botanischer JB. 1879, S. 343. Die ältere Literatur in Gmelin, Handb. d. org. Chem. 5 (1858) S. 75.

werden⁷⁾. Sie enthalten das gleiche Glycosid⁸⁾ wie die eigentlichen Indigopflanzen (*Indigofera Anil* und andere Arten) und müssen in ähnlicher Weise der Gährung unterworfen werden, um Indigo zu geben.

Die 1826 bis 1840 in Frankreich mit grossem Eifer unternommenen Versuche zum Anbau des in Asien einheimischen *P. tinctorium* haben keinen befriedigenden Erfolg gehabt⁹⁾. F. A. F.

Polyhalit, langgestreckte breite Krystalle, welche unvollkommen ausgebildet für rhombisch oder monoklin gehalten werden, zu stenglig blättrigen bis parallel-fasrigen Aggregaten verwachsen sind und bis fast dichte Massen bilden. Er ist unvollkommen prismatisch (115°) spaltbar und hat muschligen, unebenen bis splittrigen Bruch. Farblos, grau, röthlichgrau bis fleisch-, ziegel- und blutroth, schwach wachsartig glänzend bis schimmernd, durchscheinend bis an den Kanten, wenig spröde, H. = 3,5, G. = 2,7 bis 2,8. Geschmack schwach salzig bitter. In Wasser langsam löslich, Gyps hinterlassend; vorher durch Erhitzen entwässert, wird er im Wasser zuerst hart, schwillt dann an und zersetzt sich leichter. Vor dem Löthrobre ist er sehr leicht zu einer unklaren, meist röthlichen Perle schmelzbar, die, in der Reductionsflamme erstarrt, weiss wird und eine hohle Kruste bildet.

Nach den Analysen des von Ichl¹⁾, Aussee²⁾, Hallein³⁾, Gmunden⁴⁾, Hallstadt und Ebensee⁵⁾, Vic im Departement der Meurthe in Frankreich⁶⁾, Stassfurt⁷⁾, Berchtesgaden⁸⁾, Neu-Stassfurt⁹⁾ und von Stebnic in Gallizien¹⁰⁾ enthält er 1 K₂O, 1 MgO, 2 CaO, 4 SO₃ und 2 H₂O.

Nahe verwandt ist der blättrig-fasrige, weisse, seidenglänzende Mamanit aus den Salzgruben von Maman in Persien, welcher nach A. Göbel¹¹⁾ 1 K₂O, 2 MgO, 3 CaO, 6 SO₃ und 3 H₂O ergab, desgleichen der krystallinische Krugit von Neu-Stassfurt, welcher bei H. = 3,5 und G. = 2,801 nach Precht¹²⁾ auf 1 K₂O, 1 MgO, 4 CaO, 6 SO₃ und 2 H₂O führt. In kaltem Wasser wird daraus das Magnesiumsulfat gelöst, Gyps und das Doppelsalz K₂SO₄ + CaSO₄ + 2 H₂O bleiben als Rückstand. In heissem Wasser werden das Kalium- und Magnesiumsulfat gelöst und Gyps bleibt zurück. Kt.

Polyhydrit, gewöhnlich für Hisingerit (Bd. III, S. 676) gehalten, von der Grube St. Christoph bei Breitenbrunn in Sachsen, amorph mit muschligem Bruch, kastanienbraun, glas- bis wachsglänzend, undurchsichtig, hat ochergelben Strich, H. = 2 bis 3 und G. = 2,127 bis 2,201, und enthält bei 100° getrocknet nach G. Starkl¹⁾ 34,13 Kieselsäure, 4,24 Kalkerde, 0,42 Magnesia, 3,31 Manganoxydul, 32,66 Eisenoxyd, 8,87 Thonerde und 16,75 Wasser. Die frische Substanz gab 34,6 Proc. Wasser. Kt.

Polykras, in Granit eingewachsene rhombische Krystalle, prismatisch durch αP (140°), dabei breit durch die vorherrschenden Längsflächen, begrenzt durch P (152°, 96° 41', 90° 2'), $2P\infty$ (56°) und noch andere Gestalten. Die Längsflächen sind vertical gestreift, die langen Krystalle oft gebogen und geknickt; auch findet er sich derb, Spaltungsflächen sind nicht bemerkbar, der Bruch ist muschlig. Schwarz, dünne Splitter gelblichbraun durchscheinend, halb metallisch glänzend, hat graulich-braunen Strich, H. = 5 bis 6 und G. = 5,0 bis 5,13. Beim Erhitzen decrepitirt er, vor dem Löthrobre schnell bis zum Glühen erhitzt zeigt er Feuererscheinung, ähnlich wie bei dem Gadolinit, ist unschmelzbar, in Salzsäure unvollständig, in Schwefelsäure vollständig löslich. Nach den Analysen des krystallisirten von Hitterö in Norwegen nach Scheerer¹⁾ und des derben nach Rammelsberg²⁾ ist er ein Titanat und Niobat von Yttererde, Erbinerde, Cer- und Uranoxydul, Eisenoxydul mit wenig Wasser, und der von Smaland in Schweden ergab nach Blomstrand³⁾ nahestehende Zusammensetzung. Kt.

Polylactylverbindungen s. unter Milchsäure (Bd. IV, S. 455).

Polyhalit: ¹⁾ Stromeyer, Untersuch. 1, S. 144. — ²⁾ Rammelsberg, Pogg. Ann. 68, S. 512; Dexter, Ebend. 93, S. 1. — ³⁾ Behnke, Ebend. — ⁴⁾ Joy, Ebend. — ⁵⁾ C. v. Hauer, Wien. Acad. Ber. 11, S. 385. — ⁶⁾ G. Jenzsch, Pogg. Ann. 94, S. 175; Dexter, Ebend. 93, S. 1. — ⁷⁾ Bischof, Berg- u. hüttenm. Ztg. 24, S. 278; Reichardt, J. Min. 1866, S. 345; Dreykorn, Ebend. 1869, S. 325. — ⁸⁾ J. B. Schöber, Ebend. 1869, S. 578. — ⁹⁾ Pfeifer, Arch. Pharm. 1881, S. 219. — ¹⁰⁾ v. Lill, Tschermak min. Mitthl. 1874, S. 89. — ¹¹⁾ Petersb. Acad. 9, S. 16. — ¹²⁾ Ber. 14, S. 2138.

^{*)} Geol. Reichsanst. Verh. 1880, S. 280.

Polykras: ¹⁾ Pogg. Ann. 62, S. 430; 72, S. 568. — ²⁾ Dessen Mineralch. 2, S. 368; Ergänzungsheft S. 187. — ³⁾ Zeitschr. Kryst. 4, S. 524.

Polyolith Thomson's¹⁾. Angeblich von Hoboken in New Jersey, derb, krystallinisch, spaltbar, schwarz, undurchsichtig, mit $H. = 6,0$ bis $6,5$ und $G. = 3,231$, scheint nach J. D. Dana²⁾ dem Hudsonit verwandt zu sein. *Kt.*

Polyolithionit wurde ein an Lithion reicher Lithionglimmer von Kangerdluarsuk in Grönland genannt, welcher blassgrüne bis weisse sechsseitige Tafeln bildet, und bei $H. = 2,5$ und $G. = 2,81$, von J. Lorenzen³⁾ analysirt, 59,25 Kiesel-säure, 12,07 Thonerde, 0,93 Eisenoxydul, 5,37 Kali, 7,63 Natron, 9,04 Lithion, 7,32 Fluor enthält. *Kt.*

Polymerie s. unter Isomerie (Bd. III, S. 834 und 837).

Polymignyt, langgestreckte, durch die Längsflächen oft breite, rhombische, prismatische Krystalle in Zirkonyenit von Frederiksvärn im südlichen Norwegen bildend, die ausser dem Prisma ∞P ($109^{\circ} 46'$) noch andere Prismen, die Quer- und Längsflächen haben und durch P mit den Endkanten $136^{\circ} 35'$ und $116^{\circ} 22'$ begrenzt sind. Die verticalen Flächen sind vertical gestreift, die Spaltbarkeit parallel den Quer- und Längsflächen ist unvollkommen, der Bruch muschlig. Eisen-schwarz, halbmetallich glänzend, undurchsichtig, hat dunkelbraunen Strich, $H. = 6,5$ und $G. = 4,75$ bis $4,85$. Er ist vor dem Löthrohre unschmelzbar, das Pulver in Schwefelsäure zersetzbar. Berzelius⁴⁾ fand 46,30 Titansäure, 14,14 Zirkon-säure, 12,20 Eisenoxyd, 2,70 Manganoxyd, 5,0 Ceroxyd, 11,5 Yttererde und 4,2 Kalkerde. M. Frankenheim⁵⁾ hält ihn für Aeschynit, wofür auch die von G. Rose⁶⁾ bestimmte Gestalt spricht, während R. Hermann⁴⁾ sie auf die des Tantalit zurückzuführen suchte. *Kt.*

Polymorphismus, Polymorphie, Heteromorphie. Diese Ausdrücke dienen zur Bezeichnung der Erscheinung, dass gewisse Mineralsubstanzen und nicht mineralische Stoffe verschiedene Krystallisation und damit zusammenhängende Verschiedenheit in wesentlichen physikalischen Eigenschaften, sowie in chemischen Reactionen zeigen. Als diese Erscheinungsweise bekannt wurde, man z. B. fand, dass das Calciumcarbonat zwei verschiedene Mineralspecies, den rhombischen Aragonit und den rhomboëdrischen Calcit, das Zweifach-Schwefeleisen, den regulären Pyrit und den rhombischen Markasit, der Kohlenstoff den regulär krystallisirenden Diamant und den hexagonalen Graphit bildet, und die Zahl solcher Substanzen sich mehrte, nannte man die Erscheinung Dimorphismus oder Dimorphie und die bezüglichen Substanzen dimorphe. Als aber gefunden wurde, dass dieselbe Substanz auch drei verschiedene Species bilden könne, wie das Titandioxyd den rhombischen Brookit und die beiden verschiedenen quadratisch krystallisirenden Species Rutil und Anatas bildet, nannte man das Titandioxyd trimorph und stellte neben den Dimorphismus den Trimorphismus oder die Trimorphie. In der Voraussicht aber, dass auch mehr als drei Species durch dieselbe Substanz gebildet werden könnten, erschien es zweckmässig, eine umfassendere Benennung dieser interessanten Erscheinung einzuführen und so entstanden die Ausdrücke Pleo-, Poly- oder Heteromorphismus oder -morphie⁷⁾ (siehe auch Isomerie, physikalische Bd. III, S. 836). *Kt.*

Polyporus. Eine aus mehr als 200 Arten bestehende Pilzgattung aus der Ordnung der Basidiomycetes, mit oft sehr ansehnlichem, häufig ausdauerndem, meist an Baumstämmen wachsendem Fruchtkörper.

In chemischer Hinsicht ist genauer bekannt *Polyporus officinalis* Fries, welcher an Stämmen der Lärchtanne, sowohl der südeuropäischen Form *Pinus Larix* L., als auch ihrer hochnordischen Abart *P. Ledebourii* Endlicher (*Larix sibirica* Ledebour) sitzt und jetzt meist aus Archangel auf den Markt gelangt. In der medicinisch-pharmaceutischen Praxis ist derselbe seit dem Alterthum unter dem Namen Agaricus (s. Bd. I, S. 200), *Boletus Laricis*, Lärchenschwamm (Bd. IV, S. 9) ein heutzutage allerdings weniger gebrauchtes Heilmittel¹⁾.

Schmieder²⁾ hat diese Droge in folgender Weise untersucht. 1) Die Asche, 1,548 Proc. des bei 60° getrockneten Pilzes betragend, ist sehr reich an Phosphaten

¹⁾ Dessen Min. 1, S. 495. — ²⁾ Dessen Syst. of Min. 5. edit. p. 216.

³⁾ Zeitschr. Kryst. 9, S. 251; N. Jahrb. Min. 1886, 1, S. 464 Ref.

⁴⁾ Polymignyt: 1) Pogg. Ann. 3, S. 205. — 2) Ebend. 95, S. 371. — 3) Berl. Acad. Ber. 1871, S. 597. — 4) J. pr. Chem. 50, S. 181.

⁵⁾ Vergl. Rammelsberg's Handb. Mineralchem. 1, S. 41.

⁶⁾ Polyporus: 1) Flückiger, Pharmakognosie, 2. Aufl. 1883, S. 256. — 2) Ueber Bestandtheile des Polyporus offic., Inauguraldiss., vorgelegt d. phil. Facultät d. Universität Erlangen. 1886, 67 Seiten. Der Verf. berichtet auch ausführlich über alle früheren bezüglichen

und Carbonaten, und enthält als Basen vorzüglich Kalium und Magnesium. 2) Der Stickstoffgehalt wurde zu 0,91 Proc. bestimmt. 3) Mit Calciumhydroxyd gekocht giebt der Lärchenschwamm eine sehr geringe Menge Methylamin aus. 4) Das feine Pulver des Pilzes mit Ligroin, welches nur unter 45° siedende Kohlenwasserstoffe enthielt („Petroleumäther“), erschöpft, trat an dasselbe bis 6 Proc. eines röthlichgelben fluoescirenden Oeles ab, in welchem nach einigen Tagen farblose Krystallnadeln von Agaricol $C_{10}H_{18}O$ erschienen, die bei 223° schmelzen. Das mit dem gleichen Paraffin verdünnte, flüssig gebliebene Oel, mit alkoholischem Kali verseift, lieferte weder Glycerin, noch riechende Fettsäuren, wohl aber Salze einer mit der Ricinolsäure $C_{18}H_{34}O_2$ isomeren oder identischen Säure und einer zweiten Säure von der Zusammensetzung $C_{14}H_{24}O_2$.

Aus der wässrigen Seifenlösung wurde vermittelst Aether Cholesterin (Caulcholesterin von Schulze und Barbieri³⁾, Palmitylalkohol $C_{16}H_{33}(OH)$, ferner in noch geringeren Mengen die krystallisirenden Kohlenwasserstoffe $C_{27}H_{46}$ (Schmelzpunkt 45°) und $C_{29}H_{54}$ (bei 126° schmelzend) erhalten. Durch Destillation des mit Aether erschöpften Rückstandes der wässrigen Seifenlösung wurden wenige Tropfen einer angenehm aromatisch riechenden Flüssigkeit $C_9H_{18}O$ gewonnen, während in der Retorte die amorphe, geruchlose, harzartige Substanz $C_{11}H_{18}O$ zurückblieb.

An dem Gefässe, in welchem das Pulver der Droge mit Paraffin behandelt worden war, hatte sich noch eine ziemlich gelbe weiche Harzmasse abgesetzt, welche sich nach dem Abgiessen des flüssigen Retorteninhaltes mit Weingeist auflösen liess. Nachdem derselbe verjagt war, blieb ein amorpher, bei 75° schmelzender, Lackmus röthender Rückstand.

5) Nach der Anwendung des leichtflüchtigen Paraffins wurde das Pulver mit Wasser ausgekocht und dadurch erhalten: Glycose, Eisenoxalat, Bernsteinsäure, Phosphorsäure, Aepfelsäure, Gerbsäure. — 6) Salzsäure lieferte hierauf eine sehr geringe Menge einer krystallisirbaren organischen Säure. — 7) Siedender Alkohol (Concentration nicht angegeben) nahm aus dem mit den schon genannten Flüssigkeiten erschöpften Pulver des Lärchenschwammes fünf verschiedene Harze auf. Den Hauptbestandtheil des Pilzes, gegen 40 Proc. seines Gewichtes, bildet ein amorphes, rothes, bei 88° schmelzendes Harz $C_{15}H_{24}O_4$, begleitet von einem helleren Harze $C_{17}H_{28}O_5$, welches bei 65° schmilzt. Aus der warmen ätherischen Auflösung des rohen rothgelben Gemenges lässt sich das dunkelrothe Harz vermittelst „Benzin“ ausscheiden, während das andere gelöst bleibt und erst in der Kälte als gallertartige Masse erscheint. Das rothe Harz ist der heftig purgirend wirkende Bestandtheil der Droge.

Aus dem alkoholischen Auszuge krystallisirt die ungefähr 16 Proc. vom Gewichte des Pilzes betragende Agaricussäure, welche zuerst von Jahns⁴⁾ rein dargestellt worden ist, nachdem schon frühere Beobachter⁵⁾ dieselbe unter verschiedenen Namen beschrieben hatten. Schmieder, welcher die bezüglichen Angaben von

Jahns bestätigt, giebt der Säure ebenfalls die Formel $C_{14}H_{27}(OH) < \begin{smallmatrix} COOH \\ COOH \end{smallmatrix} + OH_2$.

Sie verliert das Krystallwasser schon bei 80°, erleidet in nur wenig höherer Temperatur Wasserabspaltung und bleibt als amorphes Anhydrid $C_{14}H_{26}(COOH)_2$ zurück. Schmieder stellte den bei 130° schmelzbaren Ester der Agaricussäure $C_{14}H_{27}(OH) < \begin{smallmatrix} COOC_2H_5 \\ COOC_2H_5 \end{smallmatrix} + OH_2$, sowie auch das Acetylderivat $C_{14}H_{27}(OCH_3CO) < \begin{smallmatrix} COOH \\ COOH \end{smallmatrix}$ dar, letzteres vermittelst Acetylchlorid. Erhitzt man Agaricussäure mit Essigsäureanhydrid, so färbt sich die Flüssigkeit roth und violett und giebt an Aether das schon erwähnte „innere“ Anhydrid ab.

Bei der Reinigung der Agaricussäure erhält man ferner ein weisses, in schönen Nadeln krystallisirendes, bei 272° schmelzendes Harz (γ -Harz Schmieder's, Harz A Jahns) $C_{14}H_{22}O_3$, welches in Kohlendioxyd ein Sublimat des Anhydrids $C_{14}H_{20}O_3$ giebt. Zuletzt scheidet sich die Harzsäure (δ -Harz, Harz B Jahns) $C_{13}H_{22}O_4$ aus, welche bei 110° schmelzbar, aber nicht krystallisirbar ist.

8) Trotz der Behandlung mit den bisher angeführten Lösungsmitteln giebt die rückständige Pilzmasse doch noch braune Stoffe an Aetzlauge (Concentration?) ab, welche sich durch Essigsäure abscheiden lassen. Da sich dieselben stickstoffhaltig erwiesen, so ist darin vermuthlich Eiweiss vorhanden.

Arbeiten. — ³⁾ JB. 1882, S. 1191, aus J. pr. Chem. [2] 25, S. 159. — ⁴⁾ Arch. Pharm. 221 (1883) S. 260. Jahns nannte dieselbe Agaricinsäure. Vergl. weiter: Pilzstoffe, S. 595 d. Bd. — ⁵⁾ Siehe in den Abhandlungen von Jahns und von Schmieder, l. c. — ⁶⁾ Flückiger, l. c. S. 259.

Ueber *Polyporus fomentarius* Fries (*Boletus* L.) liegen keine, und über andere Polyporusarten nur ältere chemische Arbeiten vor; *P. fomentarius* liefert den gegenwärtig nur in geringer Menge gebrauchten Zunder⁶⁾. F. A. F.

Polysphärit von Freiberg und Johannegeorgenstadt in Sachsen, aufgewachsene, im Innern radialstenglige bis fasrige Kugeln und nierenförmig, an der Oberfläche bisweilen prismatische Krystalle herausragend, braun, gelblichgrau bis dunkelgelb, mit Wechsel der Farbe im Innern, wachsglänzend, kantendurchscheinend, H. = 3, G. = 5,83 bis 6,09. Vor dem Löthrohre zu weissem Email schmelzbar. Nach Kersten's Analyse¹⁾ nahezu 3 Mol. Pyromorphit und 1 Mol. Apatit enthaltend. Kt.

Polytellit, das sogenannte lichte Weissgiltigerz von der Grube Hoffnung Gottes bei Freiberg in Sachsen. Derb, feinkörnig, metallisch glänzend, undurchsichtig, hier und da mit Sphalerit und Pyrit durchwachsen, hat G. = 5,43 bis 5,46, und enthält nach C. Rammeisberg²⁾ 22,53 Schwefel, 22,39 Antimon, 38,86 Blei, 5,78 Silber, 3,83 Eisen, 6,79 Zink und 0,32 Kupfer.

D. Forbes³⁾ nannte so ein derbes Mineral aus der Foxdale Grube auf der Insel Man, welches bräunlichschwarz ist, gleichen Strich, H. = 3,5 und G. = 4,97 hat. Er fand darin 27,48 Schwefel, 24,85 Antimon, 13,57 Silber, 22,62 Kupfer, 4,80 Eisen, 4,65 Zink, 1,43 Blei, 0,34 Quarz. Kt.

Polythionsäuren s. unter Schwefelsäuren.

Polyxen s. Platin.

Pomeranzenbitter s. unter Hesperidin.

Pomeranzenblüthenöl, Neroliöl, ist in Bd. II, S. 749 und IV, S. 883 unter dem Namen Orangeblüthenöl dem Orangenbaume, *Citrus Aurantium* L., zugeschrieben, wird jedoch ausschliesslich durch Destillation der Blüthen des bitterfrüchtigen Pomeranzenbaumes, *Citrus vulgaris* Risso, gewonnen. Dieser Baum zeichnet sich nämlich vor allen verwandten Arten durch den grössten Reichtum an ätherischem Oel in Blüthen, Blättern und Früchten aus; das Aroma dieser Oele ist überdies auch feiner als bei anderen Citrusarten¹⁾. F. A. F.

Pomeranzenschalenöl. Aus den im Art. Pomeranzenblüthenöl angedeuteten Gründen kommt nur das ätherische Oel der bitteren Pomeranzen in den Grosshandel und wird in Italien als *Essenza di scorze d'Arancia*, in Frankreich als *Essence de Bigarade*, in der pharmaceutischen Praxis als *Oleum aurantium* bezeichnet. Man gewinnt es wohl nur in Calabrien und Sicilien in einiger Menge (Jahresausfuhr Messinas ungefähr 30 000 kg) durch Ausdrücken der Pomeranzenschalen¹⁾, was erst seit kurzer Zeit zweckmässiger mit Hilfe von Maschinen ausgeführt wird.

Nach den Untersuchungen Wallach's besteht das Pomeranzenschalenöl hauptsächlich aus dem von ihm als Limonēn²⁾ (anfange als Hesperidēn³⁾ beschriebenen Terpen C₁₀H₁₆, welches bei 176° siedet und sich mit Brom zu Krystallen C₁₀H₁₆Br₄ verbindet, die bei 105° schmelzen. Wird das Pomeranzenschalenöl aber auf 270° erhitzt, so liefert es das bei 125° schmelzende isomere Tetrabromid (Cinēntetrabromid), welches Wallach⁴⁾ auch aus dem Wurmsamenöle (vergl. d.), *Oleum Cinae*, erhalten hat. Das Pomeranzenöl giebt, mit Aether verdünnt und mit Chlorwasserstoff gesättigt, das Dihydrochlorid C₁₀H₁₆(HCl)₂, dessen Krystalle bei 50° schmelzen. In geringer Menge enthält das Pomeranzenöl auch einen dem Bergapten⁵⁾ und Citroptēn⁶⁾ ähnlichen, doch nicht damit übereinstimmenden festen Bestandtheil.

¹⁾ Schweigg. J. 30, S. 311, 498. — ²⁾ Pogg. Ann. 68, S. 515. — ³⁾ Phil. Mag. 1867, Nov.; N. Jahrb. Min. 1869, S. 85.

Pomeranzenblüthenöl: ¹⁾ Flückiger and Hanbury, Pharmacographia, London 1879, p. 126. Penzig, Studi botanici sugli Agrumi. Roma 1887, p. 275.

Pomeranzenschalenöl: ¹⁾ Flückiger and Hanbury, Pharmacographia. London 1879, S. 128. — ²⁾ Liebigs Ann. 227 (1885) S. 301. — ³⁾ Ebend. 225 (1884) S. 318 und 3, S. 643 d. Wörterb. — ⁴⁾ Ebend. S. 305. — ⁵⁾ 2, S. 6 d. Wörterb. Böhler, Ueber das Bergapten, Berner Diss. Biel 1884. — ⁶⁾ 2, S. 732 d. Wörterb. u. Böhler, l. c. — ⁷⁾ Diese Benennung ist vermuthlich darauf zurückzuführen, dass die süsse Orange zuerst über Portugal nach dem übrigen Europa kam. Flückiger and Hanbury, l. c. S. 125. — ⁸⁾ J. pharm. 26 (1840) p. 66. Da in der Abhandlung von Essence d'Orange aus Grasse die Rede ist, so muss man diese ohne Zweifel auf die süsse Orange beziehen; von Essence de bigarade wird nur S. 88 erwähnt, dass sie nach Biot ein wenig schwächer (120,42°) rechts drehe.

Von dem Oele der bitteren Pomeranzen ist zu unterscheiden das in gleicher Weise aus den Schalen der süßen Orange (Apfelsine) z. B. in Italien und in Japan zu gewinnende Oel, welches als Portugalöl⁷⁾ nur in geringer Menge dargestellt wird, weil die Ausbeute weniger lohnend und das Oel nicht so fein ist, wie das Bigaradeöl. Das Portugalöl scheint unter den Oelen der Citrusarten das leichteste (spec. Gew. 0,835 bei 14,5⁰) und das am stärksten drehende zu sein. In einer Säule von 100 mm Länge beobachteten Soubeiran und Capitaine⁸⁾ eine Ablenkung der Polarisationssebene um 127,43⁰ nach rechts. Dieselben stellten aus dem Oele das bei 50⁰ schmelzende Dichlorhydrat C₁₀H₁₆(HCl)₂ dar.

Genau vergleichende Untersuchungen über das Oel der bitteren und der süßen Orange oder Pomeranze von unzweifelhafter Reinheit liegen noch nicht vor.

F. A. F.

Pompholix, *Nihilum album*; Bezeichnung des durch Verbrennen von Zink erhaltenen Zinkoxyds.

Pongamia glabra Ventenat. Die bitter schmeckenden Samen dieses indischen Baumes aus der Familie der Leguminosen liefern $\frac{1}{3}$ ihres Gewichtes eines fetten Oels, welches bei 8⁰ erstarrt¹⁾ und in Indien viel gegen Hautkrankheiten gebraucht wird²⁾.

F. A. F.

Ponsälion, von *pons Aelii*, dem alten Namen von Newcastle-on-Tyne, nannte L. Thompson³⁾ einen rothen Farbstoff, welchen man beim Schütteln einer Lösung von Cyanquecksilber in Alkali mit Schwefelkohlenstoff erhält. Es entsteht zuerst eine weisse Trübung, die rasch durch Gelb, Braun und Grau in Schwarz übergeht; nach 24 stündigem Stehen ist der Niederschlag scharlachroth; ein Ueberschuss von Aetzkali beschleunigt die Umwandlung. Die Substanz, deren empirische Zusammensetzung der Formel CHHgS₃ entspricht, wird nur von Königswasser und chlorentwickelnden Flüssigkeiten angegriffen. Die Beobachtung, dass beim Durchpassiren von an Schwefelkohlenstoff reichem Leuchtgas die erwähnten Erscheinungen auftraten, führte zur angegebenen Darstellungsweise dieses Körpers. Wird der Niederschlag, so lange er noch weiss ist, gesammelt, so erweist sich derselbe schon beim gelinden Erwärmen als sehr explosiv. Diese Substanz scheint ein Gemisch zweier Körper zu sein, von denen der eine Schwefel, der andere Cyan enthält. Den letzteren nennt er Cyanon. In der Cyanverbindung kann das Quecksilber durch Kupfer ersetzt werden. Die Kupferverbindung ist ebenso explosiv.

C. H.

Pontopolit ist ein Nitroglycerin und Nitronaphtalin enthaltendes Sprengmittel⁴⁾.

Poonahlith s. Skolezit.

Populin, Benzoylsalicin C₁₃H₁₇(C₅H₇O)₇ + 2 H₂O, bei 180⁰ schmelzende, süssliche Krystallnadeln, welche aus der Rinde und den Blättern der Espe, *Populus tremula* L.¹⁾, sowie aus den Knospen²⁾ der unter *Populus* genannten Pappeln durch Auskochen mit Wasser zu erhalten sind. Durch Alkalien wird das Populin in Salicin und Benzoësäure, durch Säuren in Benzoësäure, Saliretin und Glycose³⁾ gespalten; in Berührung mit faulem Käse, Calciumcarbonat und Wasser entsteht Saligenin, benzoësaure und milchsaurer Kalk. In Wasser ist das Populin selbst bei Siedehitze nicht reichlich löslich, mehr in Alkohol, kaum in Aether⁴⁾. In Essigsäure ist es unverändert löslich. Aus seiner Auflösung in kalter Salpetersäure von 1,3 spec. Gew. krystallisiert beim Stehen Benzoehelicin (s. Bd. III, S. 638) heraus, während beim Erwärmen Pikrinsäure, Nitrobenzoësäure und Oxalsäure gebildet werden. Concentrirte Schwefelsäure erzeugt eine rothe Substanz (Rutilin s. unter Salicin).

F. A. F.

Populus. Die Laubknospen mancher Pappeln sind durch wohlriechendes Harz klebrig und dienen zur Herstellung einer Salbe, ganz besonders werden *Populus balsamifera* L. und *P. monilifera* Aiton, weniger *P. nigra* L. und *P. pyramidalis* Rozier (*P. italica* Mönch) benutzt. In diesen Knospen hat

¹⁾ Dymock, *Materia medica of Western India*. Bombay 1886, p. 244. Lépine, *J. pharm.* 40 (1861) p. 17. — ²⁾ Pharmacopoeia of India. London 1888, p. 79. —

³⁾ Ber. 1878, S. 517; Chem. News 37, p. 35. — ⁴⁾ Chem. Centr. 1887, S. 1272.

Populin: ¹⁾ Braconnot, *Ann. ch. phys.* 44, p. 296; auch im JB. Berz. 11 (1832) S. 286. — ²⁾ Piccard, Ber. 6 (1873) S. 890. — ³⁾ O. Schmidt, *Liebigs Ann.* 119 (1861) S. 97; Lippmann, Ber. 12 (1879) S. 1649. — ⁴⁾ Piria, JB. 1855, S. 688.

Piccard¹⁾ ausser Populin und Salicin (s. diese) ein wohlriechendes Oel gefunden, dessen nach der Formel C_6H_8 zusammengesetzter Hauptbestandtheil bei 261° siedet; ferner Chrysin (s. Bd. II, S. 694), sowie in geringer Menge Tectochrysin, dessen gelbe, bei 164° schmelzende Prismen dem klinorhombischen System angehören und der Formel $C_{16}H_{12}O_4$ entsprechen. Hiernach erscheint das Tectochrysin homolog mit Chrysin, Alizarin und Frangulinsäure. Vom Chrysin unterscheidet sich das Tectochrysin auch durch die Löslichkeitsverhältnisse. Durch Einführung der Methylgruppe in das Chrysin stellte Piccard das Tectochrysin künstlich dar.

F. A. F.

Porcellanit s. Porzellanspath.

Porcellophit ist Serpentin von Middletown in Delaware County in Pennsylvania mit glattem, porzellanartigem Bruch, $H. = 3,5$ und $G. = 2,48$, welcher nach Burten²⁾ 44,08 Kieselsäure, 0,30 Thonerde, 1,17 Eisenoxydul, 40,87 Magnesia, 0,37 Kalkerde und 13,76 Wasser enthält.

Kf.

Porlaquellsäure s. Quellsäure unter Humussubstanzen (Bd. III, S. 715).

Porpezit ist Palladium enthaltendes Gold aus der Capitanie Porpez in Brasilien, welches nach Berzelius³⁾ 85,98 Gold, 9,85 Palladium und 4,17 Silber enthält.

Kf.

Porphyridium cruentum Nägeli⁴⁾, eine rothe, sehr verbreitete, schleimige, einzellige Alge (Palmellaceae), welche nach dem Eintrocknen mit Blutflecken Aehnlichkeit⁵⁾ hat; ein Blick durch das Mikroskop belehrt über den Unterschied.

F. A. F.

Porphyrin ist von Hesse⁶⁾ ein Alkaloid genannt worden, das sich neben anderen Basen [Alstonin oder Chlorogenin (s. Bd. II, S. 625), Alstonidin und Porphyrosin⁷⁾] in der Rinde von *Alstonia constricta* vorfindet. Wird das alkoholische Extract der Rinde mit Natriumdicarbonat vermischt und mit viel Petroläther ausgeschüttelt, so nimmt dieser das Porphyrin, Porphyrosin, Alstonidin und kleine Mengen Alstonin auf, die beim Ausschütteln dieser Lösung mit Essigsäure an diese übergehen. Letztere Lösung giebt dann mit Ammoniak einen röthlich-weißen Niederschlag, der, in Aether gelöst, durch Schütteln mit wenig Thierkohle vom Porphyrosin und Alstonin befreit werden kann. Die rückständigen Basen werden dann mittelst Ligroin, zweckmässiger vielleicht in Form ihrer neutralen Sulfate getrennt, da das Porphyrinsulfat unkrystallisirbar und in Wasser leicht löslich ist, das Alstonidinsulfat sehr leicht krystallisirt.

Das Porphyrin ist ein weisses amorphes, bei 93° schmelzendes Pulver, leicht löslich in Aether, Chloroform und Alkohol, sowie in heissem Ligroin. Seine Auflösung in verdünnten Säuren zeigt blaue Fluorescenz. Reine und molybdänsäurehaltige concentrirte Schwefelsäure löst es purpurfarbig, chromsäurehaltige Schwefelsäure grünlichblau, concentrirte Salpetersäure purpurroth. Seine Zusammensetzung entspricht der Formel $C_{21}H_{25}N_3O_2$, jene des lufttrocknen Platinsalzes der Formel $(C_{21}H_{25}N_3O_2)_2, PtCl_6H_2 + 4H_2O$. Sein neutrales Sulfat bleibt beim Verdunsten der alkoholischen Lösung als ein farbloser Firniss zurück.

O. H.

Porphyrinsäure syn. Trinitroeuxanthon s. Bd. III, S. 176.

Porphyrosin. Bei der Behandlung der ätherischen Lösung des Rohporphyrins (s. Porphyrin) mit Thierkohle nimmt diese ausser dem etwa vorhandenen Alstonin das Porphyrosin auf, welches daraus durch Essigsäure extrahirt werden kann. Das Porphyrosin ist ein Alkaloid; es wird aus der essigsauren Lösung, die prächtig purpurroth gefärbt ist, durch Ammoniak als ein flockiger, amorpher, fleischfarbener Niederschlag erhalten, welcher sich jedoch an der Luft rasch verändert⁷⁾.

O. H.

Porphyroxin wurde von Merck⁸⁾ ein Präparat genannt, welches derselbe anfänglich aus bengalischem und dann aus Smyrnaer Opium darstellte und für ein besonderes Alkaloid hielt. Behufs seiner Darstellung wurde gepulvertes und mittelst Aether denarcotisirtes Opium nach dem Befeuchten mit kohlensaurem Alkali mit Aether ausgezogen, der beim Verdunsten des Aethers bleibende Rückstand in der Kälte mit sehr verdünnter Salzsäure behandelt und diese Lösung mit

¹⁾ Ber. 6 (1873) S. 884, 890; 7, S. 888, 1485; 10 (1877) S. 176. Vergl. ferner Wittstein u. Hallwachs, JB. 1857, S. 527. — ²⁾ J. D. Dana, Syst. of min. 5. edit. p. 446. — ³⁾ J. pr. Chem. 11, S. 309. — ⁴⁾ Gattungen einzelliger Algen. Zürich 1849.

— ⁵⁾ Erdmann, JB. 1862, S. 636. — ⁶⁾ Hesse, Ann. Chem. Suppl. 4, S. 42. — ⁷⁾ Hesse, Ann. Chem. 205, S. 366. — ⁸⁾ Merck, Ann. Chem. 21, S. 201.

Ammoniak ausgefällt, wobei angeblich nur Thebaïn und Porphyroxin niederfallen sollen, die mittelst wenig Aether und Alkohol zu trennen seien. Hesse¹⁾ zeigte jedoch an dem von Merck in den Handel gebrachten Porphyroxin, dass dasselbe ein Gemenge von mehreren Opiumbasen ist und dass insbesondere die prächtige purpurrothe Färbung, welche die Auflösung dieses Präparates in verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure beim Erwärmen zeigt, im Wesentlichen, wenn nicht ganz, durch Mekonidin (s. Bd. IV, S. 291) bedingt wird.

O. H.

Porricin ist grüner bis schwarzer nadelförmiger Augit in Basalt von Niedermendig bei Andernach in Rheinpreussen.

Kt.

Porrindenoxydul, **salpetersaures** nannte Berzelius das durch Einwirkung von Salpetersäure auf Indin entstehende Imasatin (s. Bd. III, S. 823).

Porrißsäure syn. **Euxanthinsäure** Bd. III, S. 174.

Porron syn. **Euxanthon** (s. Bd. III, S. 176).

Porschcampher s. unter **Ledum** (Bd. III, S. 54).

Portit, strahlig, rhombisch, prismatisch, unter nahe 120° spaltbar, weiss, trübe, glasglänzend, mit $H. = 5$ und $G. = 2,4$. Giebt im Kolben Wasser, schmilzt vor dem Löthrohre anschwelend zu weissem Email und ist in kalten Säuren löslich, Kieselgallerte abscheidend. Das in Gabbro in Toscana vorkommende Mineral enthält nach Bechi²⁾ 58,13 Kieselsäure, 27,50 Thonerde, 4,87 Magnesia, 1,76 Kalkerde, 0,16 Natron, 0,10 Kali und 7,92 Wasser.

Kt.

Portugalöl s. unter **Orangeschalenöl** und **Pomeranzenschalenöl**.

Porzellan s. unter **Thonwaaren**.

Porzellan, Reaumur'sches ist durch längeres Erhitzen auf den Erweichungspunkt undurchsichtig und milchweiss gewordenes Glas (s. Bd. III, S. 386).

Porzellanerde s. unter **Kaolin** (Bd. III, S. 941).

Porzellanspath syn. **Passauit**.

Posepnyit, ein schmutzig lichtgrünes Harz, bald gallertartig, bald sehr hart, Platten und Kugeln bildend, von der Great Western Mercurgrube in Lake County in Californien, welches $G. = 0,85$ bis $0,95$ hat und nach Dietrich³⁾ durch Aether in zwei Theile zerlegbar ist. Der lösliche enthält 71,84 Kohlenstoff, 9,95 Wasserstoff und 18,21 Sauerstoff, der unlösliche, für Ozokerit gehalten, enthält 84,27 Kohlenstoff, 11,74 Wasserstoff und 3,99 Sauerstoff. Für den löslichen Theil wurde die Formel $C_{23}H_{36}O_4$ berechnet.

Kt.

Potasche. Der Name Potasche (engl. Potash, franz. Potasse, ital. Potassa, russ. Potasche) rührt von der Behandlung der Pflanzenaschen in eisernen Töpfen her. Aus Asche dargestellt, fand dieselbe seit den ältesten Zeiten Verwendung; auch das Aetzendmachen durch gebrannten Kalk war schon den alten Aegyptern, Griechen und Römern bekannt. Mit Alkali bezeichneten die Araber zuerst das aus Strandpflanzen gewonnene Product (s. Alkalien Bd. I, S. 238). Den Unterschied zwischen Potasche und Soda erkannte zuerst Stahl 1702. Geber, der etwa 600 v. Chr. lebte, stellte durch Verbrennen von Weinhefe und Weinstein bereits sehr reine Potasche dar; Soda wurde noch im Beginn des 19. Jahrhunderts in England durch Verdampfen von Potaschelaugen mit Kochsalz im Grossen fabricirt, obchon Leblanc bereits 1787 sein Verfahren zur Darstellung derselben aus Glaubersalz aufgefunden und im Verein mit dem Chemiker Dizé¹⁾ ausgearbeitet hatte. Auch in den fünfziger Jahren war Potasche aus Holzasche noch genügend für den Bedarf vorhanden; von Mitte dieser an bestrebte man sich dieselbe möglichst vielfach durch die nun viel billigere Soda zu ersetzen, so namentlich in der Fabrikation des Glases und der harten Seifen. Dagegen nahm die Gewinnung des Conversalsalpeters damals bereits einen gewissen Procentsatz der Potascheneinfuhr in Anspruch; auch die von 1855 ab zunächst in Frankreich anwachsende Production von Kalisalzen aus Schlempekohle fand vorzugsweise hierfür Verwendung, und noch 1860 wurde zu gleichem Zwecke Chlorkalium durch Zusammenbringen von Potaschelaug mit Steinsalz dargestellt. Ebenso fand die in jener Zeit auftauchende Potasche

¹⁾ Hesse, Ann. Chem. 153, S. 47. — ²⁾ Am. J. sc. [2] 14, p. 63. — ³⁾ Geol. Reichsanst. Verh. 1877, S. 128.

Potasche: ¹⁾ Compt. rend. 42, p. 576. — ²⁾ Emil Pfeiffer, Handbuch der Kaliindustrie. Braunschweig 1887, S. 99, 127. — ³⁾ Pfeiffer, Kaliindustrie S. 66, 468. —

aus Wollschweiss zunächst wenig Beachtung, da das von 1862 ab am Markte erschienene Chlorkalium aus Carnallit²⁾ (s. unter Kalisalz und Chlorkalium) viel besser auf Salpeter zu verarbeiten war. Die erste Stauung im Absatz warf den Preis aller dieser Producte und von da ab wurde das Stassfurter Chlorkalium mehr und mehr zur Grundlage der übrigen Kaliumsalze. Das Kaliumsulfat, welches vorher den geringsten Werth gehabt hatte, trat in seine naturgemässe Stellung als Zwischenproduct für die Potaschefabrikation ein. Diese wurde nach dem Verfahren von Leblanc von 1861 ab bei Vorster & Grüneberg in Cöln, von 1867 ab nach dem Verfahren von Emil Pfeiffer mittelst Bariumcarbonats von der Barytzuckerfabrikation bei Tilloy, Délaune & Co. in Courrières regelmässig betrieben. Da in der Potasche aus Schlempekohle der Gehalt an Soda nicht berechnet worden war, konnte sich der Vortheil einer reineren Potasche erst allmählig Geltung verschaffen; als jedoch die Ausbreitung der Ammoniaksoda die Entwicklung der sonstigen Sodafabriken behinderte, deren Nebenproduct die Salzsäure dagegen gesucht zu werden anfang, nahmen Letztere mehrfach die analoge Fabrikation der Potasche auf. Diese begann deutsches Ausfuhrproduct zu werden und verdrängte die Potasche aus Holzasche fast gänzlich; zugleich fiel sie aber derart im Preise, dass die Fabrikanten behufs Abhilfe 1866 zu einer Vereinigung zusammentraten, die sich in eine westliche, auch Nebenproducte der französischen Schlempekohlenindustrie verarbeitende und eine östliche, mehr auf das Stassfurter Chlorkalium angewiesene Gruppe gliederte.

- ⁴⁾ Pfeiffer, Arch. Pharm. 15, S. 427. — ⁵⁾ Bolley's Technologie. 17, II. [1] S. 191—265. — ⁶⁾ Simmonds, Waste products etc. JB. Wagn. 1874, S. 417. — ⁷⁾ Payen, Précis de Chimie industr. Paris 1859. I, p. 331. — ⁸⁾ Dingl. pol. J. 171, S. 139; s. auch v. Bastelaer, JB. Wagn. 1860, S. 198 u. Hermann in Bolley's Technolog. S. 238. — ⁹⁾ Dingl. pol. J. 41, S. 375. — ¹⁰⁾ Sucrerie indigène 19, p. 69; 28, p. 494, 505, 534; Dingl. pol. J. 245, S. 192; 264, S. 510. — ¹¹⁾ Monit. scientif. 1870, p. 24; Polyt. Centr. 1870, S. 575. — ¹²⁾ Compt. rend. 55, p. 430; JB. Wagn. 1862, S. 256. — ¹³⁾ Mon. scient. 1867, p. 695; JB. Wagn. 1868, S. 285. — ¹⁴⁾ Dingl. pol. J. 188, S. 23. — ¹⁵⁾ Chemical Technology. London 1863. I [3], p. 480. — ¹⁶⁾ Monit. prod. chim. 12, p. 353; Chem. Ztg. 7, S. 6. — ¹⁷⁾ Dingl. pol. J. 245, S. 415. — ¹⁸⁾ Chem. Ztg. 11, S. 346. — ¹⁹⁾ Dingl. pol. J. 244, S. 85, 86. — ²⁰⁾ Ebend. 245, S. 413—415. — ²¹⁾ Ebend. 247, S. 163. — ²²⁾ Ebend. 261, S. 256. — ²³⁾ Ebend. 255, S. 477. — ²⁴⁾ Ducastel, Ebend. 141, S. 240. — ²⁵⁾ Ebend. 123, S. 143. — ²⁶⁾ Sauerwein, Ebend. 170, S. 315; Kuhlmann u. Esselens, JB. Wagn. 1863, S. 276; Gohren, Chem. Centr. 1864, S. 941; Fr. Anthon, Organ d. Centralvereins f. Rübenzuckerindustrie in der österr. ungar. Mon. 1876, S. 318. — ²⁷⁾ Amtl. Ber. d. Wiener Weltausst. 1873. Braunschweig 1875. 3 [1], S. 398—409; JB. Wagn. 1875, S. 496. — ²⁸⁾ Mon. scient. 1868, p. 697, 849, 905; JB. Wagn. 1868, S. 286. — ²⁹⁾ H. v. Fehling, Ann. Chem. 130, S. 247. — ³⁰⁾ H. Schwarz, Dingl. pol. J. 163, S. 314; E. Pfeiffer, Arch. Pharm. 200, S. 97; JB. Wagn. 1872, S. 282. — ³¹⁾ E. Pfeiffer, Apotheker-Ztg. 1887, Nr. 50. — ³²⁾ Schützenberger, Compt. rend. 86, p. 767; Dingl. pol. J. 230, S. 284; JB. Wagn. 1878, S. 1029. — ³³⁾ J. pharm. 16, p. 38; Arch. Pharm. 1887, S. 835. — ³⁴⁾ Compt. rend. 43, p. 130; 62, S. 1015; J. pr. Chem. 22, S. 227; 27, S. 57; 70, S. 256; Dingl. pol. J. 181, S. 480. — ³⁵⁾ Inaug. Diss. Göttingen 1868; JB. Wagn. 1870, S. 563, 568. — ³⁶⁾ J. pr. Chem. 108, S. 193; Dingl. pol. J. 198, S. 79; JB. Wagn. 1870, S. 562; Ber. 1872, S. 1075; 1873, S. 251. — ³⁷⁾ Buisine, Bull. soc. chim. 42, p. 201; Dingl. pol. J. 255, S. 88. — ³⁸⁾ Ann. d. Landwirthsch. in den preuss. Staaten. Monatsbl. 49, S. 133; JB. Wagn. 1870, S. 568. — ³⁹⁾ Landw. Vers. 32, S. 115; Dingl. pol. J. 257, S. 537. — ⁴⁰⁾ J. f. Landw. 1879, S. 125; Dingl. pol. J. 232, S. 549; JB. Wagn. 1879, S. 985. — ⁴¹⁾ Chem. Ackermann 1861, Nr. 1, S. 58. — ⁴²⁾ Bull. Soc. d'encourag. 1865, p. 573; JB. Wagn. 1865, S. 295. — ⁴³⁾ Bull. soc. chim. 12, p. 23; JB. Wagn. 1869, S. 241. — ⁴⁴⁾ Kurrer, Kunat, alle Stoffe zu bleichen. Nürnberg 1831. — ⁴⁵⁾ Rep. pat. invent. 1860, März. p. 231; Dingl. pol. J. 157, S. 156; JB. Wagn. 1860, S. 199. — ⁴⁶⁾ A. W. Hofmann, Reports by the Juries. London 1863, p. 42; JB. Wagn. 1863, S. 275. — ⁴⁷⁾ Anderson, JB. Wagn. 1865, S. 292. Lawrence Smith, Chem. News 1871, Nr. 580, p. 9. Muspratt's techn. Chem. 3. Aufl. 3, S. 1370; Jossinet, Chem. Ind. 1878, S. 327. — ⁴⁸⁾ O. Braun, Dingl. pol. J. 232, S. 94. — ⁴⁹⁾ Dingl. pol. J. 218, S. 484—486; 229, S. 446. JB. Wagn. 1876, S. 450; 1878, S. 431. — ⁵⁰⁾ Dingl. pol. J. 223, S. 415. — ⁵¹⁾ Ber. v. Landolt u. Stahlschmidt in Verhandl. d. Vereins z. Beförderung d. Gewerbeleisses in Preussen 1874, S. 210, 314; Dingl. pol. J. 215, S. 214; JB. Wagn. 1874, S. 848. — ⁵²⁾ Kraut, Polyt. Centr. 1874, S. 1182; JB. Wagn. 1874, S. 417. — ⁵³⁾ E. Heiden, Landw. Vers. 1866, S. 450; JB. Wagn. 1867, S. 555. — ⁵⁴⁾ Dingl. pol. J. 247, S. 368; 251, S. 301—304; 253, S. 497. — ⁵⁵⁾ Ebend. 216, S. 517. — ⁵⁶⁾ E. Reichardt, Arch. Pharm. 22, S. 533. — ⁵⁷⁾ Dingl. pol. J. 258, S. 498. — ⁵⁸⁾ Ebend. 229, S. 158. — ⁵⁹⁾ Ebend. 265, S. 452. — ⁶⁰⁾ Ebend. 257, S. 405.

Zu einer gewissen Zeit waren die Basen Kali, Natron, Kalk in der feurig flüssigen Silicathülle der Erdkugel enthalten; während der Bildung der Erdrinde entstanden dann unter Mithilfe aus der Gashülle dazu gekommener Metalloide Alkalisulfate, Chlorcalcium, Calciumphosphat u. s. w., welche neben flüssiger Kohlensäure in mikroskopisch feiner Vertheilung jenen Urgesteinen eingemengt sind. Von da ab war es vorzugsweise die Kohlensäure im Verein mit Wasser, unter deren Einfluss diese Gesteine weiter zerlegt und ausgelaugt wurden. Hierbei widerstanden die Silicate des Kalkes und Natrons weniger, es resultirten die mächtigen Kalkformationen sowie das Chlornatrium und Calciumsulfat des Meerwassers⁵⁾, während an der Erdoberfläche ein an Kali reicherer Rückstand hinterblieb. Dieser war begünstigt durch die weitere Verwitterung und die mit dem Namen Humification bezeichneten Vorgänge der Fäulniss und Salpeterbildung durch Spaltpilze, um so geeigneter den Pflanzen das Kali zu bieten, welches dieselben mit wenigen Ausnahmen unbedingt und in hervorragender Menge nöthig haben. Aus der Pflanzennahrung empfangen es die Thiere, bei deren Gewebebildung es eine wichtige Rolle spielt⁴⁾. Die Quantität von den Gesteinen entstammendem Kaliumsalz, welches derart in der organischen Welt circulirt, ist eine gewaltige, und da das Kalium hier vorzugsweise in organischer Verbindung oder häufig als Salpeter vorhanden ist, lässt es sich durch Verbrennen der es enthaltenden Gemenge leicht als Potasche gewinnen.

Potasche aus Holzasche⁵⁾.

Dieselbe wird nur noch an Orten bereitet, wo der vorhandene Holzreichtum eine directere Verwerthung nicht zulässt, so in einzelnen Gegenden Nordamerikas, Russlands, Illyriens, Galiziens, Ungarns und früher auch Toskanas. Zumeist wird sie in diesen Productionsländern verbraucht, nur eine geringe Menge namentlich des amerikanischen Productes wird auch jetzt noch in Seestädten Europas eingeführt, aber immer mehr durch die reine nach Leblanc gewonnene Potasche verdrängt. Zur Bereitung dient vorzugsweise die Asche harter Holzarten; in Canada giebt man der Ulme, Birke, Lerche und dem Ahorn den Vorzug⁶⁾, welche 2 und 3 Proc. Potasche liefern, die Fichte weniger als $\frac{1}{2}$ Proc. Das Verbrennen soll an vor Wind geschützten Stellen in festgestampften Gruben vorgenommen werden. Zum directen Versand sucht man die Asche durch Erhitzen bis zur Sinterung oder Anfeuchten und nochmaliges Erhitzen (schwedische Ochras oder Okras) dichter zu machen. Die Auslaugung der Asche geschieht meist in Fässern oder aus Bohlen zusammengesetzten Kästen, die dicht über dem Boden mit einem Zapfloch versehen sind und oberhalb dessen einen durchlöchernten, mit Stroh als Filterschicht bedeckten Doppelboden tragen. Diese Aescher werden mit der bis zum Feuchtwerden gelagerten, besser auch vorher noch geseitzten Asche zu $\frac{4}{5}$ dicht angefüllt und kaltes Wasser aufgegeben, welches vorzugsweise Kaliumcarbonat aufnimmt. Ein unter den Doppelboden führendes Rohr dient zum Entweichen der Luft. Die durch das Zapfloch abgelassene Lauge wird verdampft, von 10 oder 15° B. ab wird dieselbe an Stelle von Wasser auf frisch gefüllte Aescher aufgegeben und durch mehrere derart mit einander arbeitende Gefässe eine annähernde Erschöpfung erstrebt. Die Verdampfung geschieht meist in flachgewölbten gusseisernen Pfannen, mit denen zur besseren Ausnutzung der Wärme auch Vorwärm-pfannen verbunden sind, bis zur bräunlichen Dicke, während mit einer eisernen Krücke umgerührt wird. Die hierbei noch etwa 20 Proc. haltende, von organischen Beimengungen braungefärbte Masse wird in einem Flammofen zur Rothgluth erhitzt, durch Umkrücken zerkleinert und im glühenden Zustande aus dem Ofen gezogen. Das grobpulverige, mit zugerundeten Stücken untermengte Product ist meist von

— ⁶¹⁾ Dingl. pol. J. 252, S. 82. — ⁶²⁾ Revue univ. 1873, p. 125; JB. Wagn. 1873, S. 318. — ⁶³⁾ Bull. soc. chim. 1866, 5, p. 317; JB. Wagn. 1866, S. 228. — ⁶⁴⁾ Mon. scient 1870, p. 120; JB. Wagn. 1870, S. 210, 222. — ⁶⁵⁾ Dingl. pol. J. 251, S. 230. — ⁶⁶⁾ Ebend. 256, S. 95. — ⁶⁷⁾ Pharm. Centralh. 26, S. 546; Arch. Pharm. 23, S. 938. — ⁶⁸⁾ Pfeiffer, Kaliindustrie S. 389, Fig. 112. — ⁶⁹⁾ Dingl. pol. J. 185, S. 214; JB. Wagn. 1867, S. 178. — ⁷⁰⁾ JB. Wagn. 1879, S. 388. — ⁷¹⁾ Dingl. pol. J. 233, S. 53, 145. — ⁷²⁾ Pfeiffer, Kaliindustrie S. 377—438. — ⁷³⁾ Dingl. pol. J. 143, S. 274. — ⁷⁴⁾ Ebend. 150, S. 317. — ⁷⁵⁾ Polyt. Centr. 1865, S. 411. — ⁷⁶⁾ Dingl. pol. J. 246, S. 421. — ⁷⁷⁾ JB. Wagn. 1865, S. 291. — ⁷⁸⁾ Pfeiffer, Kaliindustrie S. 344—376. — ⁷⁹⁾ Chem. Ztg. 9, S. 1121; Dingl. pol. J. 259, S. 175. — ⁸⁰⁾ Chem. Ztg. 8, S. 1338, 1375. — ⁸¹⁾ Bull. scient. Depart. Nord 1880; Bull. soc. chim. 1882; Dingl. pol. J. 236, S. 504; 240, S. 472. — ⁸²⁾ Compt. rend. 92, p. 725; Chem. Ind. 1881, S. 145. — ⁸³⁾ JB. Wagn. 1861, S. 208. — ⁸⁴⁾ Dingl. pol. J. 224, S. 621. — ⁸⁵⁾ Chem. Ztg. 7, S. 1314. — ⁸⁶⁾ Dingl. pol. J. 245, S. 511.

mangansaurem Kali schwach bläulich gefärbt, zuweilen auch noch grau von unverbraunten Kohletheilen. Durch nochmaliges Umlösen, Verdampfen und Calciniren der abgeheberten Lösung wird die sogenannte Perlasche gewonnen. Durch Zusatz von Kalkhydrat in den Aescher oder zur kochenden Lauge wird in Amerika auch eine an Kalihydrat reiche Potasche gewonnen, welche in gusseisernen Kesseln direct bis zum Schmelzen erhitzt und dann in eiserne Kästen ausgeschöpft wird. Durch das Zerkleinern entstehen mehr oder weniger scharfkantige Stücke, welchen ein Gehalt an Eisen eine röthliche oder schwärzliche Färbung ertheilt (Steinasche). Gute Potasche aus Holzasche enthält nach Analysen von Mayer, Payen ⁷⁾, H. Grüneberg und Anderen ⁸⁾ 70 bis 80 Proc. Kaliumcarbonat neben 3 bis 5 Proc. Natriumcarbonat, 2 bis 8 Proc. Chlorkalium, 13 bis 18 Proc. Kaliumsulfat, $\frac{1}{2}$ Proc. Kaliumphosphat und $\frac{1}{3}$ Proc. Kieselerde an Kali gebunden. Die unlöslichen Theile sollen $\frac{1}{2}$ Proc. nicht überschreiten. Steinasche enthält zwischen 25 und 50 Proc. Kalihydrat neben 20 bis 40 Proc. Kaliumcarbonat. Wird das Kalihydrat mit als Kaliumcarbonat berechnet, so übersteigt die Summe öfters 100 Proc., in den meisten Fällen erreicht sie jedoch kaum 80 Proc. Die gesammte Production von Potasche aus Holzasche dürfte 10 bis 15 Millionen Kilogramm kaum überschreiten.

Schlempekohle-Potasche.

Zu den Pflanzentheilen, welche vorzugsweise reich an Kaliumsalzen sind, gehören die Zuckerrüben. Bei ihrer Verarbeitung auf Zucker hinterbleibt Syrup (Melasse), welcher 40 bis 50 Proc. Zucker, 16 bis 20 Proc. Wasser und als Rest organische Substanzen und Salze enthält. Wird dieser Zucker durch Gährung in Alkohol verwandelt und abdestillirt, so giebt die rückständige Flüssigkeit (Schlempe, *vinasse*), wie dies Dubrunfaut bereits 1830 zeigte ⁹⁾, beim Verdampfen und Verbrennen eine rohe Potasche (Schlempekohle, *salin*), die dem Gewichte nach 10 bis 12 Proc. der verarbeiteten Melasse beträgt. In gleicher Weise werden die bei der Extraction des Zuckers aus Melassen mittelst Baryt oder Strontian resultirenden Abwässer auf Schlempekohle verarbeitet, wobei ein Theil des darin vorhandenen Baryts oder Strontians wieder gewonnen wird. Die bei den verschiedenen Verfahren der Zuckergewinnung aus Melasse mittelst Kalk erhaltenen Abwässer werden in Deutschland bisher fast ausschliesslich zur Düngung der Felder verwandt, obgleich bei der mit dem Elutionsverfahren verbundenen zweifachen Behandlung mit Alkohol zunächst Natron als Chlornatrium abgetrennt zu werden scheint und in Folge dessen ein an Kaliumsalz sehr reicher Rückstand entsteht. F. Brockhoff fand eine Elutionskohle von Weferlingen zusammengesetzt aus: Kaliumcarbonat 39,72 Proc., Natriumcarbonat 1,86 Proc., Kaliumsulfat 8,70 Proc., Kaliumphosphat 0,30 Proc., Chlorkalium 4,35 Proc., unlöslichen Theilen 44,01, Wasser und unbestimmten Theilen 1,06 Proc. Auch die nur 2 bis 3^o B. wiegenden Abwässer der Osmose dienen in Deutschland nur zum Düngen; bei der geringeren Proportion darin vorhandener organischer Substanzen empfahl Dubrunfaut dieselben zur Gewinnung des werthvollen Salpeters zu verdampfen. Die Zuckerfabrik d'Havrincourt führte dies zuerst aus ¹⁰⁾ und erhielt beim Verdunsten zu 40^o B. ein Salzmenge, welches, durch Centrifugen getrennt, aus 50 Proc. salpetersaurem Kali (entsprechend 36,87 Proc. Chlorkalium), 35 Proc. Chlorkalium, 2 Proc. Kaliumsulfat (entsprechend 1,71 Proc. Chlorkalium), 8 Proc. Zucker und organischen Stoffen, 5 Proc. Wasser und unlöslichen Theilen bestand. Durch Umkrystallisiren kam dasselbe auf 70 Proc. Gehalt an Salpeter und durch weiteres Decken mittelst gesättigter Salpeterlösung auf 90 bis 95 Proc. Zur Zeit wird in obiger Fabrik auch von anderer Seite dargestelltes Rohsalz gereinigt, da $\frac{1}{2}$ der französischen Melasse durch Osmose verarbeitet wird. Die Verdampfung der Schlempen von der Alkoholgewinnung geschah früher zunächst bis etwa 35^o B. in durch kupfernen Dampfleitungen geheizten hölzernen Kufen, wobei gegen das Schäumen etwas Abfall von Oel, Fett (*dégras*) oder Schmierseife aufgegeben wurde. Ein vorheriges die Abcheidung der Schwefelsäure bezweckendes Neutralisiren der Schlempen durch Kalkmilch, das sich Couper 1855 in Frankreich patentiren liess, hat ebensovienig wie das Crespel und Boquet patentirte Entziehen derselben durch Bariumcarbonat ¹¹⁾ im Grossbetriebe Eingang gefunden. Die weitere Verdampfung wurde dann in Flammöfen aus Mauerwerk vorgenommen, worin sich die Schlempe bald, nachdem sie 60^o B. überschritten, dank ihres hohen Gehaltes an Salpeter und eines geringen Gehaltes an Schwefelcyankalium von selbst entzündete. Durch öfteres Umrühren mit einer eisernen Krücke wurde diese Verbrennung unterstützt und die Masse dann, noch ehe sie ganz trocken geworden und in kohlige Krusten übergegangen war, aus dem Ofen herausgezogen. Hierbei stösst sie noch weiter kleine Flämmchen von Kohlenoxyd aus und glimmt im Lagerraum oft noch Wochen fort, wobei die schwarzkohlige Masse dann allmählig ein grauweisses Ansehen gewinnt und oft

steinhart wird. Als mittlere Zusammensetzung dürfte etwa folgende gelten: Für Frankreich Kaliumcarbonat 34 Proc., Natriumcarbonat 18 Proc., Kaliumsulfat 8 Proc., Chlorkalium 18 Proc., Feuchtigkeit und unlösliche Theile (dabei viel Ofenbruch) 22 Proc.; für Deutschland Kaliumcarbonat 40 Proc., Natriumcarbonat 13 Proc., Kaliumsulfat 6 Proc., Chlorkalium 17 Proc., Feuchtigkeit und unlösliche Theile (dabei viel Kohle) 24 Proc. Analysen mit dem 0,15 Proc. betragenden Gehalt an Chloruridium veröffentlichte Lefébvre¹²⁾, andere Tissandier¹³⁾. Zur Ausnutzung des hohen Wärmegrades, welcher bei dieser Verbrennung frei wird (Barytschlempen brennen viel schlechter), hatte man der Verkohlungsabtheilung des Flammofens noch eine Verdampfabtheilung angefügt, durch welche die Feuergase hindurchstreichen mussten und über der wiederum eine Vorwärmfanne zum Nachspeisen aufgestellt war. In Deutschland kleidete man die Verdampfabtheilung und öfters auch die Brennabtheilung mit einer Pfanne aus Eisenblech aus und gab ersterer eine Länge von 12 bis 14 m, letzterer von 5 bis 5,5 m bei 1,75 m durchgehender Breite⁶⁾. Die Schlempe erreichte so schon 50° bis 55° B., ehe sie in die Brennabtheilung eingelassen wurde. Noch besser war die Ausnutzung dieser Wärme im Porion'schen Verdampfofen¹⁴⁾, bei dem zwei eiserne Wellen eine Anzahl in die Flüssigkeit eintauchende Paletten trugen, welche bei ihrer raschen Drehung (400 bis 800 Touren per Minute) die Flüssigkeit in einen feinen Regen verstäubten, welchen die Feuerluft durchstreichen musste. Anstatt einer fügte man demselben drei kleinere Brennabtheilungen an, die der Reihe nach beschickt wurden, so dass immer eine im Brennen war und erreichte derart, dass eine weitere Vorverdampfung gänzlich überflüssig wurde. Als Uebelstand trat die Verunreinigung mit Flugasche und die starke Abnutzung des Mauerwerks, der Welle und Paletten auf. Eine Gewinnung des hier aus dem Salpeter entstehenden Ammoniaks, welche früher bereits von Billet versucht worden war¹⁵⁾, brachte Bernard (Tilloy, Délaune & Co. Courrières) unter Mitwirkung des Chemikers Vincent in Ausführung¹⁶⁾. Hierbei wurde die zu etwa 40° B. eingedickte Schlempe nach Art der Gasbereitung (s. Bd. I, S. 1009, Fig. 158) in eisernen Retorten weiter verdampft und verkohlt, wobei für 90 000 kg täglich verarbeiteter Melasse 10 000 kg schön poröser Schlempekohle, 100 kg Methylalkohol, 1600 kg Ammoniumsulfat und aus der Mutterlauge 400 kg eines Gemenges von Mono-, Bi- und Trimethylamin gewonnen wurde. Diese Mutterlauge wurde von Vincent auch auf Methylchlorür verarbeitet, welches zur Gewinnung des Aromas der Pflanzen (s. Oele, ätherische Bd. IV, S. 817) und zur Erzeugung hoher Kältegrade diente. In Deutschland wurde durch den Chemiker Baswitz dieses Verfahren bei Haring, Ehrenberg & Co. in Halle eingeführt¹⁷⁾. Hier liess man die zu 38° bis 41° B. verdampfte Schlempe in dünnem Strahl in zur Rothgluth erhitzte Retorten einfließen, um so unter Vermeidung des Uebersteigens eine rasche Verkohlung und Vergasung zu erzielen. Behufs Steigerung der Ausbeute an Ammoniak streichen die gasförmigen Producte zunächst durch mit Chamottestücken locker erfüllte Rohre, welche entlang der Retorten liegend von den Feuergasen umspült wurden. Ein weiter Cylinder diente als erste Vorlage zur Trennung des an Pyrrol- und Pyridinbasen reichen, für Farbzwecke geeigneten Theers; in zwei sich hier anreihenden mit Blei ausgeschlagenen und mit mässig concentrirter Schwefelsäure beschickten Kästen wurde der grösste Theil des Ammoniaks sofort als wenig gefärbtes, krystallisirtes Ammoniumsulfat abgeschieden, ein weiterer Antheil aber durch Verdampfen der Laugen in offenen Pfannen erhalten. Die an Aminbasen reiche Endlauge wurde durch fein gemahlene Torfstreu aufgesaugt und als Dünger verkauft. An die Bleikasten schloss sich dann ein Condensator an, worin der Methylalkohol zur Verdichtung gelangte und aus der mit Schwefelsäure neutralisirten Flüssigkeit durch Destillation gewonnen wurde. Die aus dem Condensator entweichenden brennbaren Gase wurden in die Feuerung geleitet. Jede der zwei Retorten beschickte man in 24 Stunden zweimal mit 360 Liter der concentrirten Schlempe und das Product von vier Retorten bestand in: 87,5 kg Ammoniumsulfat, 30 kg Lauge mit Aminbasen, 4 bis 4,5 kg Methylalkohol und 57,5 kg Theer. Das Verfahren ging zur Zufriedenheit, wurde aber bei dem kleinen Betriebe als unrentabel aufgegeben, nachdem auch diese Nebenproducte bedeutend im Werthe gesunken waren. Einen dem vorherigen ähnlichen Apparat hat neuerdings Heinr. Hirzel in Leipzig angekündigt¹⁸⁾. Zur Vermeidung der starken Abnutzung der Retorten, welche versuchsweise selbst zu Schmiedeeisen und Kupfer hatte greifen lassen, wendet er eine im Vacuum arbeitende eiserne Destillirblase an, welche durch überhitzten Dampf oder eine Generatorfeuerung geheizt und durch ein Rührwerk vor dem Anbrennen geschützt wird. Der Zutritt der Lauge geschieht automatisch, wobei ein Pyrometer die Controle des Vorganges und ein Stützen am Boden die rasche Entleerung der kleine poröse Stücke darstellenden Schlempekohle ermöglicht.

F. X. Brosche & Sohn in Prag¹⁸⁾ verkohlen die Schlempe über einem Gemisch von Aetzkalk mit Schlempekohle und gewinnen derart 60 bis 70 Proc. des darin vorhandenen Stickstoffs als Ammoniak; wurden die Dämpfe noch durch ein glühendes, mit Kalikalk gefülltes Rohr geführt, so erreichte die Ammoniakausbeute 80 Proc. und mehr des Stickstoffgehaltes. E. Ernst in Beesenlaublingen nahm eine Anzahl Patente, wonach er theils¹⁹⁾ die auf 45⁰ bis 55⁰ B. eingedickte Schlempe mit 15 Proc. Schwefelsäure von 66⁰ B. und 15 Proc. Pulver von Holzkohle, Torferde oder trockenem Blut u. s. w. mischen will, um so ein trocknes Düngepulver zu erhalten, theils die auf 40⁰ B. eingedickte Schlempe mit 25 Proc. Torfmehl, 3 Proc. Aetzkalk und 6 Proc. fettem Oel gemengt vergasen will. An Stelle der Retorten wendet er später²⁰⁾ sechs in zwei Reihen neben einander liegender Kammern von feuerfestem Mauerwerk zum Verkohlen der mit Torf oder Sägespänen gemengten, auf nur 30⁰ bis 35⁰ B. eingedickten Schlempe an und lässt die während des Brennens bis auf 500⁰ erhitzten Gase durch die übrigen Kammern streichen, so dass sie von dort mit nur 125⁰ C. austreten. Die Badische Gesellschaft für Zuckerfabrikation in Waghäusel¹⁹⁾ caustificirte eine Lösung von Schlempekohle durch Kalk und setzte dieselbe nach vorläufiger Concentration der auf 50⁰ bis 70⁰ Brix (27⁰ bis 37,5⁰ B.) verdampften Schlempe zu, so dass auf 100 Thle. Schlempe 5 bis 6 Thle. Kalihydrat kamen und destillirte dann in Retorten ab. R. Lederer in Jungbunzlau und W. Gintl in Prag²⁰⁾ erhielten Patente auf zwei Apparate zur Destillation und Verkohlung von Melasseschlempe, Elutionslaugen, und Osmosewässern, welche, auf 40⁰ B. eingedampft, continuirlich und in gleichmässiger Vertheilung in eine der von oben ankommenden Feuerluft ausgesetzte Trommel eingeführt werden. Bei der durch äussere Zahnreifen vermittelten langsamen Umdrehung (in 10 Minuten eine Tour) der Feuerluft entgegen hat sich bis zur heissesten Stelle angekommen eine 3 mm starke Kruste glühender Schlempekohle gebildet. Durch das Centrum der Trommel, beiderseits hinreichend, läuft eine feststehende, innerhalb der Trommel oben offene Röhre, mit der ein Schabeisen in Verbindung steht, welches continuirlich diese Kruste ablöst und in die Röhre fallen lässt. Die langsame Umdrehung einer archimedischen Schraube führt die glühende Masse von hier einem geschlossenen, ebenfalls von der Heizluft umspülten Behälter zu, während die Gase zunächst über dieselbe hinweg den Apparaten zur Absorption des Ammoniaks und zur Condensation zugeleitet werden. Oppermann¹⁹⁾ will 40 Thle. Schlempe mit 30 Thln. gebranntem Kalk mengen und als Dünger verwerthen. Gaillet in Lille¹⁹⁾ versetzt die frische noch heisse Schlempe mit wenig Eisenchlorid und fällt dann mit Kalkmilch in geringem Ueberschuss. Es entsteht ein als Dünger verwerthbarer Niederschlag, der 6,22 Proc. Stickstoff und 3,77 Proc. Phosphorsäure enthält. Die Schlempe, die hier wohl vom Vermaischen der Melasse mit Mais herührte, giebt so behandelt eine phosphatfreie Schlempekohle; bei einem Versuch, eine solche mit Kalkmilch zu sättigen, ging dieselbe sehr rasch in Milchsäuregährung über, welche unter lebhafter Wasserstoffentwicklung die gesammte Flüssigkeit in drehende Bewegung brachte und so das Absetzen verhinderte. In den Strontianzuckerfabriken wird die 5,5⁰ bis 6,5⁰ B. wiegende Schlempe mittelst eines Vacuums bis zu 40⁰ oder 42⁰ B. verdampft und dann in Calciniröfen verbrannt; die entweichenden Feuergase dienen theils unter Mithilfe eines Rührwerkes zur ersten Verdampfung der Schlempe, bevor sie in das Vacuum gelangen, theils heizen dieselben einen Dampfkessel auf 0,3 bis 0,4 Atmosphären Druck, welcher dann neben dem Abdampf der Maschine die Heizung des Vacuums übernimmt. Letzteres besteht aus zwei oder drei Apparaten mit stehendem Röhrensystem, die derart verbunden sind, dass sie auch „à double und à triple effet“ benutzt werden können. Kux in Berlin²¹⁾ hat einen Vacuumapparat construirt, in welchem zwei Dampfjectoren die Luftverdünnung hervorbringen und ihr Abdampf mit dem der Verdampfung gemischt zwischen Buckelplatten zum Heizen des Apparates dient. Klauning²²⁾ lässt zum Trocknen mehr consistenter Massen die Luft durch eine Trommel mit Rührwerk saugen, welche von einer Flamme umspült wird. Siehe auch bei der Wollschweissasche die Vorrichtungen von Gontard⁵⁷⁾ und Theisen⁶⁰⁾. Zur Gewinnung concentrirter Maischen wurde auch die Trennung des Lutterwassers empfohlen²³⁾. Bei der in Deutschland mit Ausnahme der Strontianzuckerfabriken meist nur in geringer Ausdehnung betriebenen Verarbeitung der Melassen dürfte (soweit eine directe Vertheilung auf die Felder nicht thunlich ist) eine Verdampfung im Vacuum bis zu der mit vorhandenem Abdampf erreichbaren Dicke, darauf ein Mergen mit Superphosphat oder Thomasschlackenmehl in geeigneter Proportion sowie mit aufsaugenden Substanzen, behufs Gewinnung eines transportirbaren und ausstreubaren Düngers, sich am meisten empfehlen.

Für die Reinigung der Schlempekohle, die 1887 einen Jahresbetrag von 25 bis 30 Millionen Kilogramm erreichte, wurden von 1836 ab durch Evrard in

Nordfrankreich mehrere Fabriken eingerichtet; 1840 entstand die Raffinerie von Robert de Massy in Rocourt bei St. Quentin; 1850 die von Kuhlmann bei Lille; 1855 war die bedeutendste die von Serret Hamoir Duquesne & Cie. bei Valenciennes. Im gleichen Jahre erhielt Coupier ein französisches Patent für diese bereits 1851 von Payen beschriebene Industrie²⁶⁾. Als neu brachte dasselbe nur die Anwendung der Centrifugen zur Trennung des Chlorkaliums. Nach dem auch in den weiterhin in Deutschland entstandenen Raffinerien gebräuchlichen Verfahren²⁷⁾ wird die je nach ihrer Härte bis zu Faust- oder Hühnereigrösse zerkleinerte Schlempekohle in sechs oder mehr geräumigen cubischen eisernen Kästen mit Lochböden 10 cm über dem eigentlichen Boden methodisch erschöpft. Ueber die Lochböden breitet man Sackleinwand aus und giebt auf die der Reihe nach mit Schlempekohle erfüllten Kästen zum Kochen erhitztes Wasser oder schwache Lauge, welche je nach der Härte der Schlempekohle längere oder kürzere Zeit darauf stehen bleibt. Von den hiernach unterhalb des Filterbodeus abgelassenen Laugen werden nur die stärkeren bis zu 20° oder höchstens 15° B. herab verdampft, die weiteren aber durch zwei Rinnen getrennt aufgefangen und nach dem Erhitzen durch Dampf zunächst deren stärkerer Antheil mit 10° bis 12° B., darauf der schwächere mit 2° bis 3° B. zum Ablaugen verwandt, worauf zum Schluss reines Wasser bis zum Erreichen von 0° B. folgt. Der lockere etwa 30 Proc. Wasser zurückhaltende schwarze Rückstand enthält nach dem Trocknen, wobei er grau wird, noch etwa 8 bis 12 Proc. Alkalisalze, von denen jedoch nur ein Theil durch Wasser extrahirbar zumeist als Kaliumsulfat erhalten wird; dazu 20 bis 40 Proc. unverbrannte etwas stickstoffhaltige Kohle, sowie 15 bis 30 Proc. kohlensauren Kalk, mit mehr oder weniger phosphorsaurem Kalk, Magnesia, Kieselerde, Eisenoxyd und als Rest Thonerdesilicat und Sand von dem Mauerwerk. In Frankreich waltete letzteres, in Deutschland die Kohle vor. Die erste Verdampfung wird im Sommer etwas höher, im Winter oder bei hohem Chlorkaliumgehalt niedriger, mittelst einer geschlossenen Dampfschlange, welche weit genug vom Boden und den Wandungen des Gefässes abbleiben muss, auf 39° bis 42° B. geführt. Bei diesem Grade angekommen, ist der grösste Theil des Kaliumsulfats als grauefärbter, feinkörniger Schlamm ausgefällt, und die nach zwei- bis dreistündigem Absetzen, am besten mittelst des Senkhebers klar abgeheberte Lauge lässt während des Erkaltes die Hauptmenge des Chlorkaliums würfelförmig auskrystallisiren, verunreinigt durch mehr oder weniger Kaliumsulfat und etwas Kaliumeisen-cyanür. Der leichten Reinigung halber muss sowohl das Kaliumsulfat, wie das Chlorkalium sofort auf ein Filter zum Abdecken gebracht werden. Emil Pfeiffer benutzte hierzu nach unten etwas verengerte eiserne Cylinder von 1,5 bis 2 cm Inhalt mit einem von Sackzeug überspannten Lochboden versehen, der 5 cm über dem eigentlichen Boden eingelegt war. In der Stassfurter chemischen Fabrik wandte derselbe für die erste Verdampfung aufrechte überdeckte Cylinder an, oben mit einem Abzugsrohr für die Dämpfe versehen, unten mit trichterförmigem Ansatz, von welchem aus der angesammelte Schlamm des Kaliumsulfats direct auf das Filter abgelassen und so mit Leichtigkeit auf 98 Proc. Reingehalt gebracht werden konnte. Das Ansammeln des Chlorkaliums, wie es für das Centrifugiren in Gebrauch war, hatte den Nachtheil, dass die noch anhängende Lauge besonders im Winter schon krystallisirte, so dass oft bis 6 Proc. mit Natriumcarbonat als Doppelsalz verbundenes Kaliumcarbonat im Producte blieben, während letzteres beim sofortigen Abdecken neben 8 bis 12 Proc. Kaliumsulfat kaum $\frac{1}{3}$ Proc. betrug. G. Tissandier hat eine Anzahl Analysen derartiger Producte²⁸⁾ veröffentlicht. Die bis zu 40° B. verdampfte Lauge enthielt erkaltet vorwaltend Kaliumcarbonat und Natriumcarbonat, daneben noch Chlorkalium und sehr wenig Kaliumsulfat, sowie eine letzteres weit übersteigende Quantität von Schwefelcyanalkalium, Kaliumsulfid und Kaliumeisen-cyanid. Dieselbe wird über freiem Feuer in Pfannen aus Eisenblech mit flachem oder sattelförmigem Boden in drei weiteren Absätzen zu 56 oder 60° B. verdampft, wobei während der Verdampfung sich einhydratisches Natriumcarbonat abscheidet, hiervon getrennt aber während des Erkaltes Chlorkalium vermengt mit einer immer mehr überwiegenden Quantität Doppelsalz ($K_2CO_3, Na_2CO_3 + 12 H_2O$)²⁹⁾ und Kaliumcarbonat ($K_2CO_3 + 2 H_2O$) auskrystallisirt. Das Natriumcarbonat ist namentlich von 47° B. ab sehr zum Aufbrennen geeignet und muss daher von diesem Grade ab immer sofort mit einer Lochschaufel ausgeschöpft werden. Das aus der Verdampfung bis 47° B. resultierende Chlorkalium wird abgetropft in das vorhergehende Krystallisirgefäss zurückgegeben, bevor man die zu 40° B. verdampfte Lauge in dasselbe einlässt; die weiteren mehr Doppelsalz haltenden Portionen trägt man in die erste Verdampfung zurück. Die Soda wird auf über den Verdampfpfannen angebrachte Abtropfgefässe mit gelochten Böden aufgegeben, auf denen sie sich hoch aufthürmen lässt und so um so besser abtropft. Erkalte muss

der Finger leicht in diese, dank ihrer blättrigen Beschaffenheit lockere Masse eindringen; soweit dies der Fall ist, wird dieselbe einem grossen Umlösekasten für Soda zugeführt, worin Wasser durch Dampfzuleitung zum Kochen erhitzt wird und allseitig durchlöchernte eiserne Kästen für die Aufnahme der Soda eingehangen sind. Die durch Aufnahme von Kaliumcarbonat nach dem Erkalten schon hart gewordene Soda wird in Verdampfpfannen über freiem Feuer in Wasser gelöst und durch eine neue Verdampfung bis 47° B. wieder niedergeschlagen und ausgeschöpft (*degraisage*), wobei die letzt gezogene meist nochmals demselben Verfahren unterliegen muss. Die rückständige Lauge mehrerer derartiger Pfannen wird in ein gemeinschaftliches Krystallisiergefäss übergezogen und nach dem Erkalten von dem Bodensatz abgehebert, direct bis zu 56° B. eingedampft. Die Lauge im Umlösekasten für Soda zeigt im Zustand der Sättigung 33° bis 34° B. Von dem beim Verdampfen derselben ausfallenden einhydratigen Natriumcarbonat wird die erste Partie, welche etwaige in der Lauge schwimmende Unreinlichkeiten einschliesst, sowie die letzte Partie, welche bereits wieder mehr Kaliumcarbonat enthält, nochmals umgelöst, der Rest aber in einem Flammofen calcinirt. Abgetropft hält diese Soda etwa 20 Proc. Wasser zurück, calcinirt besteht sie aus 94 bis 95 Proc. Natriumcarbonat neben 1 bis 3 Proc. Kaliumcarbonat, $1\frac{1}{2}$ bis 3 Proc. Chlorkalium und höchstens $\frac{1}{2}$ Proc. Kaliumsulfat. Die zu 56° B. eingedampfte Lauge giebt, nach dem guten Absetzen und Erkalten klar abgehebert und im Flammofen calcinirt, eine Potasche, welche 80 bis 84 Proc. Kaliumcarbonat, 8 bis 10 Proc. Natriumcarbonat und je 3 bis 4 Proc. Chlorkalium und Kaliumsulfat, $\frac{1}{4}$ bis $\frac{1}{2}$ Proc. Kaliumsilicat, $\frac{1}{8}$ bis $1\frac{1}{4}$ Proc. Kaliumphosphat und 0,1 bis 0,2 Proc. unlösliche Theile, Flugstaub und Ofenbruch enthält. Durch weiteres Verdampfen der Lauge kann das Chlorkalium und Natriumcarbonat auch noch weiter verringert werden, das Kaliumsulfat aber nur durch Umlösen der calcinirten Potasche, weil dasselbe erst während der Calcination aus vorhandenem Schwefelcyankalium⁸⁰⁾ entsteht. Ein Theil des letzteren wird wohl erst während der Verdampfung durch Zersetzung von Kaliumeiscyanoxyd und Schwefelkalium gebildet und diese Zersetzung begleitend fällt Schwefeleisen aus, welches die ausgeschöpfte Soda grau färbt und beim Umlösen derselben als schwarzer Schlamm am Boden des Lösekastens sich sammelt. Diese Reinigung der Lauge von Eisengehalt ist wichtig zur sofortigen Gewinnung einer weissen Potasche. Um nicht eine von Eisenoxyd gelbliche Potasche zu erhalten, müssen daher bei der Verarbeitung die Schlempekohleorten derart assortirt werden, dass etwas Schwefelkalium in der Lauge vorwaltet, oder man stellt auch wohl durch Glühen von Kaliumsulfat mit Kohlenklein Schwefelkalium dar, von dessen Lösung man der Lauge von 57° B., die durch einen Vorversuch mittelst der Bürette bestimmte, zur Ausfällung des Eisens genügende Quantität zusetzt. Behufs weiterer Reinigung wurde auf Verlangen die so gewonnene Potasche unter Eintragen in kochendes Wasser zu 51° B. gelöst und bis zu 64° B. weiter verdampft. Die klar abgeheberte und durch Erkalten noch weiter krystallisirte Lauge gab, vom Bodensatz getrennt und im Ofen calcinirt, eine blendend weisse Potasche, welche an der Luft nicht mehr missfarbig wurde, wie dies bei dem einfach calcinirten Product der Fall war. Dieselbe enthielt etwa 95 Proc. Kaliumcarbonat, $1\frac{1}{4}$ Proc. Natriumcarbonat, 2 bis 3 Proc. Chlorkalium und $\frac{1}{4}$ Proc. Kaliumsulfat. Wurde solche Lauge dagegen in eisernen Pfannen mit flachen Böden bis zur dickbreitigen Beschaffenheit weiter verdampft und dann unter Herausziehen des Feuers und Zufügen eines Antheils calcinirter Potasche zerkleinert und gesiebt⁸¹⁾, so gewann man die sogenannte hydratisirte Potasche (*potasse hydratée*), die bei gleicher Reinheit etwa 17 Proc. Hydratwasser hielt.

Wollschweisspotasche.

Der Wollschweiss ist ein verklebtes Gemenge von Stauberde mit den Producten der Ausschwitzung und der durch das Wachsthum veranlassten Abschuppungen der chemisch ähnlich zusammengesetzten, kalireichen Haut und Haare. Aehnlich wie bei der Oxydation durch Baryt die Wolle in Verbindungen des leimartigen Leucins und Tyrosins mit Fettsäuren übergeht⁸²⁾, so entstehen hier, begünstigt durch die Hautwärme unter Einfluss von Spaltpilzen, theils in Wasser lösliche, vorzugsweise kalireiche, theils in schwachen Alkalien lösliche Producte, darunter das fettartige, aber in gewöhnlicher Weise nicht verseifbare Cholesterin und seine Verbindungen mit Fettsäuren, daneben wohl auch Amidoverbindungen. Ob die einen hervorragenden Bestandtheil abgebenden Kaliseifen der Oel- und Stearinsäure und die in geringer Menge vorhandenen Kalisalze flüchtiger Fettsäuren als solche vom Körper abgeschieden werden oder erst durch Umsetzungen entstehen, bleibt zweifelhaft. Wie Maumené dies schon annahm, zeigte Buisine⁸³⁾, dass kohlensaures Ammoniak bei Gegenwart von Wasser als Fäulnissproduct sofort

auftritt. Mit dessen Hülfe konnte Kaliumcarbonat und in zweiter Linie die Verbindung mit Fettsäuren neben anderthalbfach- oder zweifach-kohlensaurem Kali gebildet werden. Die Gegenwart der Ackererde erklärt auch das Auftreten des Salpeters, doch kann sich bei der Natur der hier thätigen Spaltpilze ebenso wenig wie vom Ammoniumcarbonat eine grössere Menge ansammeln. Letzteres verdunstet ja auch bereits durch die Hautwärme, und bei der Neigung zum krystallinischen Auswintern werden Salpeter und Ammoniumsalze am leichtesten verloren gehen. Untersuchungen über den Wollschweiss wurden bereits 1803 von Vauquelin angestellt, eingehender von Chevreul³⁴⁾, ferner von Hartmann³⁵⁾, welcher zuerst das Cholesterin im Wollfett erkannte, von E. Schulze und M. Märcker³⁶⁾, welche dessen Formen näher nachwiesen und die Untersuchungsmethode verbesserten. In acht Proben guter Wollen fanden sie 20,5 bis 22,98 Proc. in Wasser löslichen Wollschweiss, wovon 8,3 bis 9,3 Mineralstoffe (kohlensäurefrei), der Rest organische Bestandtheile (mit 0,38 bis 0,77 Stickstoffgehalt) waren. Ammoniak war 0,06 bis 0,48 Proc. vorhanden und Kaliumcarbonat 0,02 bis 4,08 Proc. Reich und Ulbricht³⁷⁾ fanden nur 0,1 Proc. fertig gebildete Kohlensäure. Fr. Krocker zeigte 1866³⁸⁾, später noch besser Chludsky³⁹⁾ die grossen Unterschiede im Gehalt der Wollen an Fett und wasserlöslichem Wollschweiss bei verschiedenen Schafsorten. Feine, stark gekräuselte Wolle, welche bis zu 50 Wellenbiegungen per Zoll Länge hat, ist der Ansammlung dieser Producte günstiger als grobe und glatte. Dem entsprechend kam der Gehalt der Rohwolle an reiner Wollfaser bei Merinoschafen einzeln bis unter 16 Proc. herab, bei gemeinen kurzschwanzigen Schafen kam er über 80 Proc. herauf, und daneben war hier nur 3,61 bis 7,4 Proc. wasserlöslicher Schweiss und 0,65 bis 2,45 Proc. Fett. Bei sogenannten pechschweissiger Wolle fanden E. Schulze und J. Barbieri⁴⁰⁾ 39,19 Proc. Wollfett neben 9,76 Proc. wasserlöslichem Schweiss, während Landschafts nur 7,17 Proc. und Rambouillettschafe 14,66 Proc. Fett und daneben 21,13 und 21,83 Proc. wasserlöslichen Schweiss ergeben hatten. Nach Stöckhardt⁴¹⁾ variirt der Fettgehalt auch nach den Körpertheilen. Einpferchen im Freien ist der Schweissansammlung hinderlich. Die beim Verbrennen der wässrigen Wollschweisslösung hinterbleibenden Mineralstoffe enthielten nach Schulze und Märcker³⁶⁾ als Mittel zweier Proben 74,18 Proc. Kaliumcarbonat, 6,81 Proc. Kaliumsulfat, 8,93 Proc. Chlorkalium und 4,72 Proc. Natriumcarbonat, den Rest bildeten nach Reihenfolge der Quantität Kalk, Kieselerde, Magnesia, Phosphorsäure und Eisenoxyd. Auf 100 Thle. Kali waren also 4,68 Thle. Natron vorhanden. In zwei anderen Proben fanden sie ähnlich wie früher Maumené, Balard und Hartmann nur Spuren Natron. In grösserem Maassstabe gewonnene Wollschweissasche enthält jedoch, wie Jacquelin⁴²⁾ schon nachwies, immer einige Procent Natron. Cloëz⁴³⁾ behauptete, dass dessen Menge vom Futter abhängig, an der Meeresküste auf 13,1 gegen 100 Kali anwachse, W. Graff in Lesum fand dies nicht bestätigt, wohl könnte aber in einzelnen Fällen Chlornatrium von aussen in das Vliess gerathen sein, würde sich dann aber auch durch einen entsprechend hohen Chlorkaliumgehalt verrathen.

Kurrer und Westrumb⁴⁴⁾ regten zuerst die Gewinnung von Potasche aus Wollschweiss an, aber erst die Arbeiten Chevreul's³⁴⁾ veranlassten Maumené und Rogelet zu Rheims und Elbeuf dieselbe aufzunehmen, und nachdem sie 1859 ein englisches Patent⁴⁵⁾ erhalten, führten sie auf der Londoner Weltausstellung 1862⁴⁶⁾ 27) die gewonnenen Producte vor. Bald darauf nahmen dann in Belgien und in der Umgegend von Roubaix eine Anzahl Wollwäschereien diese Fabrikation⁴⁷⁾ auf, weitere auch in Deutschland und in den Departements Aude und Tarn. Obgleich aber die jährlich in Europa verarbeitete Rohwolle 15 bis 20 Millionen Kilogramm Wollschweissasche geben könnte, werden in Wirklichkeit doch kaum 5 Millionen Kilogramm derselben gewonnen, und da früher zum Entschweissen der Wolle dem Wasser noch gefaulter Urin (1 Thl. zu 5 Thln.) oder kohlensaures Ammoniak, Wasserglas und andere Stoffe zugesetzt wurden, so hatte das Weglassen oft Uebelstände zur Folge. Das methodische Auslaugen der Rohwolle durch reines kaltes Wasser geschah Anfangs in Fässern, weiterhin in eisernen Kübeln von meist cylindrischer nach unten etwas verengter Form und am Grunde oft mit eingelegtem gelochten Doppelboden. In diese wird die Wolle fest eingedrückt und mit dem öfters vorher noch durch Soda gereinigtem Wasser überdeckt⁴⁸⁾. Durch wiederholtes Aufgeben der erzielten Lösung auf weitere mit Wolle gefüllte Kübel wird eine Lauge von 12° bis 15° B. erhalten, welche man verdampft. Bei dem geringen Unterschied in Grade der einzelnen Kübel erwies sich eine Verbindung derselben untereinander nach Art des Shanks'schen Laugensystems nicht praktisch, dagegen construirte Herm. Fischer einen Auslaageapparat⁴⁹⁾, welcher bei W. Graff in Lesum mit Vortheil zur Anwendung kam⁵⁰⁾. Hier sind zwischen zwei nach Art einer russischen Schaukel verbundenen Ringen vier Kübel beweglich auf-

gehangen, von denen jeder 130 kg Wolle fasst. Durch ein Zahnrad mit Räderübersetzung vermag ein Arbeiter das Ringgestelle zu drehen, so dass der Reihe nach jeder Kübel die oberste Stelle einnimmt und seine Lauge in den nächst tieferen abfließen kann. Durch fünfmaligen Wechsel von Lauge und Wasser gewinnt man eine Lösung von 14^0 bis 15^0 B. und vermag in 12 Stunden 3500 kg Wolle auszulaugen. Die rasche Entleerung der Kübel durch Umkippen bewirkt Zickler dort durch Drehung des Apparates, während der untere Theil des Kübels durch einen lösen Ring mit Kette festgehalten ist. Bei dieser Behandlung mit kaltem Wasser wird eine relativ kalireiche, wenig Kaliumsilicat haltende Lösung gewonnen, hingegen bleibt der grösste Theil des Fettes auf der Wollfaser zurück und macht um $\frac{1}{6}$ bis $\frac{1}{4}$ mehr Waschmittel nöthig, als ohne vorherige Wegnahme der Schweissalze. Daher hatte man zuerst in belgischen Fabriken eine zweite Entschweissungsmethode eingeführt ⁵¹⁾, wobei die Wolle unter Einleitung von Dampf in sogenannten Einweichbottichen mit einer Lösung von selbst gewonnener Potasche ⁵²⁾ oder Potasche und Schmierseife behandelt und so auch das Fett vollständig in Lösung gebracht wurde. Diese zwischen Walzen abgepresst giebt verdampft eine Potasche mit geringerem Gehalt an Kaliumcarbonat, aber hohem Gehalt an kieselurem Kali. Graff schreibt dies der Gegenwart des Flugsandes zu, doch dürfte eher wohl das Kieselskelet der zersetzten Gewebe die Kieselurde geliefert haben, an welcher das Haar ja reich ⁵³⁾ ist. Weitere in gewissen Fällen auch auf Potasche zu verdampfende Waschwässer ergeben die Tuchwalkereien. Zum Verspinnen der nach der Entschweissung noch in automatisch arbeitenden Apparaten ⁵⁴⁾ mit viel Wasser gewaschenen und gespülten Wollen erhalten dieselben einen Zusatz von etwa 15 Proc. ihres Gewichtes an Oel, und zwar dienen die kurzen gekrüselten Wollen mehr für Streichgarne, die langen glatten mehr für Kammgarne. Da die Wegnahme dieses Oels, von dem nur 2 Proc. für die weitere Verarbeitung nöthig sind, durch Schwefelkohlenstoff oder Benzin der Qualität der Wolle schadete, durch Aetheralkohol oder Fuselöl zu theuer kam, so wird es beim Walken des Tuches wieder mit ausgewaschen, wozu etwa 25 Proc. vom Gewichte des Tuchgewebes an Seife verbraucht werden. Nach Schwammborn ⁵⁵⁾ werden in Europa jährlich 500 Mill. Kilogramm Tuche hergestellt. Es liesse sich also auch hier eine ansehnliche Quantität Potasche wiedergewinnen; gewöhnlich werden diese Wässer jedoch nur auf ihren Fettgehalt zu gute gemacht ⁵¹⁾, wobei die Fällung durch Kalkmilch, der ebenfalls gebräuchlichen Fällung durch Chlorcalcium oder verschiedene Säuren, bei weitem vorzuziehen ⁵⁶⁾ ist und das von der Kalkseife getrennte klare Wasser am ehesten zum Einlassen in Flussläufe geeignet macht.

Die Verdampfung der durch Einweichen oder methodisches Auslaugen gewonnenen braun gefärbten Schweisslösung geschieht zumeist in schmiedeeisernen Pfannen, welche durch die aus dem Calcinirraume während des Verkohlens mit lebhafter Flamme entweichende Feuerluft überschächtigt geheizt werden. Maumené und Bogelet hatten die Lauge anfänglich in offenen Pfannen bis zur Consistenz der Schmierseife verdampft und darauf die Verkohlung in eisernen Retorten vorgenommen, wobei sie noch Theer, Ammoniakwasser und brennbares Gas gewannen. Bei Hartmann & Hauers in Hannover, welche in Deutschland diese Industrie zuerst einführten, später aber wieder aufgaben, war auch der Calcinirraum mit einer geschweissten eisernen Pfanne ausgelegt. In Verviers, Brügge und Lüttich brachte ein Exhaustor die Feuerluft der Calciniröfen in innigere Berührung mit der Flüssigkeit, indem er dieselbe unter 10 cm in diese eintauchenden querverlaufenden Scheidewänden hinwegsaugte. Bei dem Verdampfen von Hermann Fischer ⁴⁹⁾ war über dem hinteren Theile der Verdampfpfanne noch eine Vorwärmpfanne anstatt des Gewölbes aufgestellt, und aus der Verdampfpfanne liess sich ebenso leicht der anstossende, ein wenig tiefer gelegene Calcinirraum speisen. Nach Ferd. Fischer wurden in der Wollkämmerei zu Döhren mit diesem Ofen 12 kg Lauge durch 1 kg westfälischer Kohlen verdampft, und die in einen kleinen Schachtlofen eingeworfene Rohpotasche brannte sich von selbst noch weiss. Eine wichtige Neuerung für die Verdampfung dieser Lauge brachten die in der Flüssigkeit rotirenden Scheiben von Gontard ⁵⁷⁾; in der Leipziger Wollkämmerei, wo ein Verdampflofen nach Siemens ⁵⁸⁾ mit Oberfeuer und Vorwärmpfanne über dem Gewölbe des Calcinirraumes benutzt wurde, legte man quer über die Verdampfpfanne zwei solcher Wellen, jede mit 80 Scheiben aus 2 bis 4 mm starkem Eisenblech von 90 cm Durchmesser ein. Diese Scheiben tauchen mit ihrer unteren Hälfte in die Lauge ein und nehmen bei ihrer Drehung von 25 Touren in der Minute eine dünne Schicht mit in die Höhe, so dass die Feuerluft zwischen den 3 cm auseinander stehenden Scheiben etwa 90 qm Verdampfungsfläche findet und mit 100^0 bis 120^0 in den Schornstein entweicht. Als weiterer Vortheil unterblieb hier das lästige Schäumen und Ueberkochen der

Lauge während des Brennens, welches im Calcinirraume die Hitze auf 360° bis 400° steigert; zugleich wurde die Verdampfungsfähigkeit von 30 cbm pro Tag auf 45 cbm erhöht, wobei pro Cubikmeter 75 kg eines Gemenges von $\frac{1}{3}$ Steinkohle und $\frac{2}{3}$ Bitterfelder Braunkohle verbraucht wurden. Siemens empfiehlt neuerer Zeit⁵⁹⁾ in Verbindung mit seiner Regenerativfeuerung das Gewölbe des Calcinirraumes durch eine nach Bedarf zu vermehrende Anzahl von Oeffnungen zu durchbrechen und hierüber eine nach allen Seiten abgeschlossene Pfanne aufzustellen. Theisen⁶⁰⁾ wendet eine geringe Zahl zwischen einander eingreifender Scheiben an, wobei ein Luftstrom die Abführung des Dampfes aus der mit Unterfeuerung geheizten und mit einem Gewölbe überspannten Pfanne begünstigt. Die Scheiben der vom Feuer entferntesten Welle heben die dick gewordene Lauge in eine Rinne, von wo sie einer Knetmaschine zum Mengen mit aufsaugenden Substanzen zufließt, und dann in einem geheizten Cylinder automatisch vorwärts bewegt und umgerührt, vollends getrocknet werden soll. Trobach⁶¹⁾ endlich will das mit einem oben offenen, domartigen Aufsatz versehene Verdampfungsgefäß in das Innere eines Dampfkessels einschachteln, um so verwertbare, gespannte Dämpfe zu erzielen. Nach Maumené und Rogelet sollen 100 Thle. Rohwolle 15 Thle. trocknen Schweiß und 5 Thle. reine Potasche geben, in Döhren gewann man nur 3 Thle. Potasche von 80 Proc. Reingehalt. W. Graff in Lesum bei Bremen, welcher für eine Anzahl deutscher Wollwäschereien die Verarbeitung der rohen Wollschweissasche auf reine Potasche, Kaliumbicarbonat u. s. w. ausführt und die in Deutschland gewonnene Jahresmenge auf $1\frac{1}{2}$ Millionen Kilogramm schätzt, findet, dass die Art der Behandlung der Wolle, sowie der Salzgehalt des Wassers die Qualität der Wollschweissasche mehr beeinflussen als die Natur der Wolle, dass jene daher aus den verschiedenen Wäschereien sehr verschieden, dagegen bei dem nämlichen Etablissement immer nahezu gleich ist. Als typisch für die Zusammensetzung giebt er nachfolgende drei Analysen an, wovon I Rohasche aus dem Einweichverfahren, II und III von der methodischen Auslaugung durch kaltes Wasser stammende Rohasche sind; bei III war das verwendete Wasser vorher durch Soda gereinigt worden.

	I	II	III
Kaliumcarbonat . . .	31,16 Proc.	75,01 Proc.	71,40 Proc.
Kaliumsilicat . . .	17,44 "	0,62 "	} 1,50 "
Kaliumphosphat . . .	0,50 "	0,71 "	
Kaliumsulfat . . .	2,00 "	4,12 "	5,32 "
Chlorkalium . . .	3,93 "	5,68 "	6,74 "
Natriumcarbonat . . .	3,15 "	3,07 "	4,55 "
Feuchtigkeit . . .	1,22 "	1,30 "	4,72 "
Unlösliches . . .	40,60 "	9,49 "	5,77 "

Analysen der Wollschweissasche wurden auch von Tissandier¹³⁾, Werotte⁶²⁾, Grüneberg²⁷⁾ und Anderen veröffentlicht.

Bei der Reinigung dieser Rohaschen, welche der bei der Schlempekohle beschriebenen ganz ähnlich, aber bei dem geringen Gehalt an Soda viel leichter ist und ein reineres Product ergiebt, dürfte man wohl durch Aetzkalk das Kaliumsilicat und Phosphat zersetzen und durch Einleiten von Kohlensäure in die Lauge das entstandene Kalihydrat wieder in Kaliumcarbonat überführen. Als sonstige Anwendungen des eingetrockneten Wollschweisses schlugen Bailly u. Havrez⁶³⁾ die directe Verarbeitung auf Kalisalpeter vor, doch liessen die sich abscheidenden Schmutz- und Fetttheile sich schwierig von den krystallisirenden Salzen trennen; Havrez⁶⁴⁾ wollte ihn dann mit stickstoffhaltigen Abfällen auf Blutlaugensalz verarbeiten, was von Schattenmann in der Fabrik bei Buchweiler (Unterelsass) auch mit Erfolg versucht wurde, aber unterblieb, weil der Gehalt an Nebensalzen stört. Das Gleiche gilt für die ebenfalls vorgeschlagene Verwendung zur Gewinnung des Kaliumbichromats. Bei dem werthvollen Stickstoffgehalt dürfte ein Vermengen der eingedickten Lauge mit Phosphat und aufsaugenden Substanzen zur Herstellung von Dünger angebracht sein. Als solcher wird auch der noch organische Stoffe einschliessende, beim Waschen abgetrennte erdige Schmutz verwendet. Das Wollfett⁴⁰⁾, welches beim Erwärmen der auf Rohwolle gebrachten Wollschweisslauge bis zu 60° zum grösseren Theil emulsionsartig aufgeschwemmt in diese übergeht, will O. Braun⁶⁵⁾ aus der unzersetzten Lauge durch Absatzcentrifugen trennen. Lortzing⁶⁶⁾ will dasselbe mit Kalk gemengt als *Asphalte comprimé* verwenden. In gereinigtem Zustande wird es als Lanolin zur Herstellung von Salben empfohlen⁶⁷⁾, da es sein gleiches Gewicht Wasser aufnimmt, ohne sich mit demselben oder mit Salzlösungen zu zersetzen. Zu seiner Erkennung dient die schön grüne Färbung, welche ein Tropfen concentrirter Schwefelsäure in seiner Lösung in Essigsäureanhydrid hervorbringt.

Mineralpotasche.

Als Vorbild diene derselben das Verfahren der Sodafabrikation nach Le-blanc, auf deren eingehendere Darstellung demnach hier verwiesen sein möge. Das Rohmaterial bildet das aus Stassfurter Chlorkalium gewonnene Kaliumsulfat, mit Vortheil wird aber auch das bei der Verarbeitung der Schlempekohle oder Wollschweissasche abfallende Chlorkalium und Kaliumsulfat verwendet. Die Einwirkung der Schwefelsäure auf Chlorkalium ist lebhafter als auf Chlornatrium, weahalb man bei Sulfatirungsöfen mit Handbetriebe der Säure von 60° B. solche von 58° B. vorzieht, noch vortheilhafter aber automatisch und continuirlich wirkende Oefen, wie den von Mactear⁶⁸⁾, in Anwendung bringt. Das aus schwefelsaurer Kalimagnesia gewonnene Kaliumsulfat wird zur Zeit fast nur als Düngesalz verwerthet. Die Sohle des zum Schmelzen des Kaliumsulfats mit Kalk und Kohle dienenden Flammofens ist in eine dicht hinter der Feuerbrücke gelegene Hälfte, den eigentlichen Schmelzraum von 5 bis 6 qm Oberfläche und zugerundetem Umfange, und in eine dahinter, 10 cm höher angelegte Hälfte, den Vorwärmraum, getheilt. Namentlich die erstere muss aus besten Chamottesteinen so dicht als möglich hergestellt werden und erhält in dem Sinne der Länge des Ofens die Form einer in der Mitte 5 cm tiefen Mulde, welche dem Bestreben der Potasche, zwischen die Steine einzudringen und die Sohle zu heben, am besten Widerstand leistet und der flüssigen Masse einen Sammelraum bietet. Hinter dem Vorwärmraum schliesst man noch eine oder zwei Verdampfpfannen am besten von dem System der Sattelpfannen an, in denen die entweichende, hoch erhitze Feuerluft zum Verdampfen der zu gewinnenden Potaschelaugen dient. An den Seitenwänden der Sattelpfannen zurückkehrend wird die Feuerluft dann öfters auch noch unter die Sohle des Ofens geleitet, doch wird diese hierbei stärker abgenutzt, und zeitweise macht sich sogar eine Abkühlung des Schmelzraumes nöthig. Das grobpulverige Gemenge des Kaliumsulfats mit der Kohle und dem Kalkstein, auf deren möglichst geringen Gehalt an Kieselerde oder Schwefelsäure bei dem höheren Werth der Potasche grössere Aufmerksamkeit zu richten ist, wird in den Vorwärmraum des lebhaft rothglühenden Ofens eingetragen und ausgebreitet, nach dem Herausziehen einer Schmelze aber mittelst Spatels und Krücke in den Schmelzraum übergeschoben und durch ein frisches Gemisch ersetzt. Die im Vorwärmaume bereits glimmende und erweichte Masse beginnt neu ausgebreitet bei guter Heizung bereits nach 10 Minuten unter Bildung des leichter flüssigen Schwefelkaliums und Entweichen von Kohlensäure oberflächlich zu schmelzen. Beim Fortschreiten dieser Reduction steigt die Temperatur der Schmelze, so dass nun auch das Calciumcarbonat zur Abgabe seiner Kohlensäure disponirt wird. Der zunächst an der Oberfläche entstandene Aetzkalk nimmt aber aus den tieferen Schichten entweichende Kohlensäure wieder auf, und das so in höchst feiner Vertheilung entstandene Calciumcarbonat ist es in erster Linie, welches den Anstoss zu dem Austausch der Bestandtheile mit dem Schwefelkalium giebt, in Folge dessen Kaliumcarbonat und Schwefelcalcium gebildet werden. Unter öfterem sorgfältigen Umrühren ist nach $\frac{1}{2}$ Stunde der grösste Theil des Kaliumsulfats zersetzt, womit eine Abnahme des Entweichens der Kohlensäure statthat. Mit dem Fortschreiten der Bildung des Kaliumcarbonats wird die dünnflüssige Masse etwas zäher, was jedoch weniger auffällig ist, als das nun eintretende Entweichen mit züngelnden blauen Flämmchen brennenden Kohlenoxydgases, welches der Zersetzung des überschüssigen Calciumcarbonats mit Kohle unter Bildung von Aetzkalk entstammt. Sobald ein geringes Nachlassen im Auftreten dieser Flämmchen bemerkbar ist, muss die breiige Masse möglichst rasch mittelst der Krücke in einen vor die Arbeitsthür des Schmelzraumes hingeschobenen eisenblechernen Kasten von höchstens 40 cm Tiefe herausgezogen werden, da bei der zuletzt bis auf 900° gestiegenen Temperatur die Schmelze rasch unter Rückbildung von Schwefelkalium und dessen Oxydationsproducten verbrennen würde und ihr durch Andauer der Gasentwicklung auch die poröse, für das Auslaugen günstige Beschaffenheit bewahrt bleiben soll. Nach der zuerst von Scheurer-Kestner⁶⁹⁾ aufgestellten Ansicht über obige Vorgänge sollen hierbei 5 Mol. Kaliumsulfat, 7 Mol. Calciumcarbonat und 12 At. Kohle in gegenseitige Wirkung treten, was auf 100 Thle. Kaliumsulfat 80,4 Thle. Calciumcarbonat und 16,5 Thle. Kohle beanspruchen würde; da aber diese Substanzen nicht chemisch rein sind, auch viel Kohle wegbrennt, ehe die zur Einwirkung nöthige Hitze erreicht ist, wird man besser mit 100 Thln. Kalk und 60 bis 64 Thln. trockner Steinkohle beginnen und diese Quantitäten unter fortwährender genauer Prüfung der Qualität der Schmelzen allmählig verringern, wobei meist 80 bis 90 Thle. Kalk und 40 bis 50 Thle. Kohle genügen werden. Pro Schmelze können

125 bis 250 kg Kaliumsulfat verarbeitet und deren 20 bis 40 in 24 Stunden fertig gestellt werden; eine grössere Anzahl kleinerer Schmelzen hat den Vortheil, die Hitze nicht übermässig zu steigern, sondern mehr auf gleichem Grade zu erhalten und so das Mauerwerk zu schonen. Gute Schmelzen haben eine leberbraune Oberfläche und lösen sich leicht aus den nach unten ein wenig verengerten Kästen heraus. Von schiefergrauem, fein porösem Bruch, enthalten sie in 100 Thln. 36 bis 46 Thle. Kaliumcarbonat (incl. des Aetzkalis), 0,5 bis 2,5 Thle. Kaliumsulfat, 0,3 bis 1 Thl. Kaliumsulfid. Zu lange im Ofen gebliebene Schmelzen zeigen einen dichten Bruch und stellenweise oder durchweg röthliche Färbung. Niedrige Schmelztemperatur, auch Ueberschuss an Kalk und Kohle, sowie Stickstoffgehalt der letzteren begünstigen die Bildung von Cyanverbindungen, Zusatz von etwas frischem Kaliumsulfat gegen Ende des Schmelzens bekämpft dieselbe. Die erkalteten Schmelzen werden zu Stücken von 8 bis 10 cm Durchmesser zerkleinert und in dem Shanks'schen Laugeapparat systematisch mit Wasser von 25° im Sommer, 35° im Winter bis auf 0,5° B. erschöpft; höhere Temperatur, ebenso wie zu langsames Ablaugen begünstigen die Bildung von Aetzkali und Kaliumsulfid. Die Rohlauge, die man mit etwa 24° B. im Mittel zur Verdampfung zieht, hat eine gelbgrünliche Färbung von Schwefelkalium und dessen Verbindung mit Schwefeleisen herrührend. Durch Zusatz einer durch den Versuch vorher festzustellenden Quantität einer Lösung von Kaliumbicarbonat verschwindet diese Färbung, und die von dem hierbei ausfallenden Schwefeleisen klar abgeheberte Lauge giebt, verdampft und calcinirt, eine weisse Potasche. Ohne diese Behandlung bis zu 52° B. verdampft, nimmt die Lauge eine gelbröthliche Färbung an, weshalb man dieselbe rothe Lauge und die aus ihr gewonnene, an der Luft schmutzigrün und dann röthlich sich färbende Potasche, rothe Potasche nennt. In den zwei hinter dem Schmelzofen aufgestellten Pfannen von je 15 qm Verdampfoberfläche wird die Lauge bis zu 52° B. verdampft. Während der zweiten Hälfte dieser Verdampfung scheidet sich mit dem Kaliumsulfat (auch während des Erkaltes dieser Lauge) etwas Kaliumeisencyanür ab und kann durch Auskochen dieser Salzabsätze gewonnen werden. R. Grüneberg in Stettin stellte bei den dort verwandten stickstoffreichen englischen Kohlen bis zu 1 Proc. der Potasche an jenem Salz dar. Die erkaltete Potaschelauge wird klar abgehebert, in dem rothglühenden Calcinir-Ofen unter sorgfältigem Zerkleinern mit der Krücke calcinirt, wobei die abgehende Feuerluft ebenfalls noch zum Vorwärmen und Vorverdampfen der in theils von unten, theils von oben geheizten Pfannen eingebrachten Lauge dient, so dass letztere zumeist schon in breiigem Zustande in den Calcinirraum eingetragen wird. Ein geringer Zusatz von gesiebttem Sägemehl und gegen Ende des Calcinirens von 1 Proc. Kalisalpeter lässt auch aus rother Lauge sofort weisse Potasche gewinnen, die aber dann meist über 4 Proc. Kaliumsulfat enthält. Rothe Potasche wird mittelst Dampf zu 52° B. umgelöst; die nach dem Erkalten klar abgeheberte Lauge giebt eine an der Luft rein weiss bleibende, pulverig feinstückige Potasche (250 bis 300 kg per Operation). Da das Chlorkalium und Kaliumsulfat leicht von einem Natrongehalt zu befreien ist, so bildet ein etwa im Kaliumsulfat hinterbliebener geringer Gehalt an Chlorkalium neben etwas Kaliumsulfat und höchst geringen Antheilen Silicat die einzige Verunreinigung dieser Potasche, welche durch Umlösen und Verdampfen, wie dies bei der Potasche aus Schlempekohle angegeben wurde, leicht auf 97 Proc.⁷⁰⁾ gebracht werden kann, zumeist aber als Waare von 92 oder 95 Proc. Reingehalt beliebt ist. Ausführlicheres über diese Fabrikation wurde von A. Blügel⁷¹⁾ und Emil Pfeiffer⁷²⁾ nebst Uebersicht sonstiger Methoden veröffentlicht, Analysen verschiedener Potaschesorten des Handels von H. Grüneberg^{8) 27)}. Die Jahresproduction an Mineralpotasche ist auf mindestens 20 Millionen Kilogramm anzuschlagen.

Potasche aus Gesteinen. Das Aufschliessen des 10 bis 15 Proc. Kali haltenden Kalifeldspaths (Orthoklas) behufs Gewinnung von Potasche versuchte Sprengel 1830 durch Erhitzen mit Schwefelsäure, Turner 1842 durch Glühen mit Kaliumsulfat, E. Meyer⁷³⁾ durch Glühen mit Aetzkalk, Ward u. Wynants⁷⁴⁾ fügten noch Flusspath und Kreide zu, Dullo⁷⁵⁾ glühte mit Chlorcalcium, Muspratt empfahl Flusspath und Schwefelsäure; Daubrée zeigte, dass Feldspath bereits an Wasser Alkali abgiebt und wies auf den 24 Proc. Kali haltenden Leucit am Vesuv hin; C. Claus versuchte 1871 diesen durch Salzsäure zu zerlegen; in letzter Linie will Spiller⁷⁶⁾ durch Glühen des Kalifeldspaths mit Flusspath oder Kryolith und Schwefelsäure die Stassfurter Kaligewinnung lahm legen. Die gewonnene Kieselflussäure soll zur Darstellung von Soda dienen; besser wäre dies zur Verarbeitung chlorkaliumhaltiger Salzgemenge auf Kieselfluorkalium, welches Wagner⁷⁷⁾ als Handelsproduct für die Gewinnung von Aetzkali empfahl. Die naturgemässeste Lösung dürfte in dem Beschottern der Chausseen mit feld-

spathigen Gesteinen und dem Ausstreuen des Chausseestaubes auf Aecker und Wiesen bestehen.

Tangasche (Varek, Kelp) enthält wohl Chlorkalium und Kaliumsulfat, aber kein Kaliumcarbonat; das Gleiche gilt auch von den Mutterlaugen des Meerwassers.

Sonstige Methoden der Potaschegewinnung. Zunächst kann schwefelsaure Kalimagnesia (die Gewinnung dieses Salzes beschrieb E. Pfeiffer⁷⁸⁾ in gewisser Proportion mit Kaliumsulfat vereinigt, nach Leblanc auf Potasche verarbeitet werden; Clemm (franz. Patent von 1863) wollte dieselbe auf einer Sohle von Magnesiasteinen durch Kohle zu Kaliumsulfid reduciren und dieses in den porösen Schmelzen bei 200⁰ bis 300⁰ durch feuchte Kohlensäure in Kaliumcarbonat überführen. Die nöthige Kohlensäure sollte durch hydratisirte Magnesia aus Verbrennungsgasen aufgenommen werden. In Neustassfurt beabsichtigt Precht nach einem ähnlichen Verfahren Potasche darzustellen. Vogt und Figge⁷⁹⁾ haben in den Kaliwerken zu Aschersleben umfassende Versuche angestellt, wonach sie auf porösen Stoffen fein vertheiltes Kaliumsulfat hoch erhitzt durch Kohlenoxyd zu Kaliumsulfid reduciren und dieses bei gelinder Temperatur durch Kohlensäure und Wasserdampf in Potasche umwandeln wollen. Auch die Zersetzung einer Lösung von Kaliumsulfid durch Kohlensäure oder Metalle ist oft ins Auge gefasst worden. Die Anwendung von Barytsalzen zur Zersetzung des Kaliumsulfats erscheint nur da rentabel, wo dieselben als Nebenproduct abfallen, wie der kohlen-saure Baryt beim Zerlegen des Zuckerbaryts durch Kohlensäure; ohne Mithilfe von Kohlensäure wurden derart in Courrières, wie vorher gesagt, grosse Quantitäten Kaliumsulfat verschiedenen Ursprungs auf Potasche verarbeitet⁸⁰⁾.

Potasche aus Chlorkalium. Nach dem Muster der Ammoniaksofadafabrikation, für welche Bernard das bei der Bereitung der Schlempekohle abfallende rohe Trimethylamin¹⁶⁾ empfahl, wurde nach dem Verfahren von J. Ortlieb und A. Müller⁸¹⁾ bei kleinem Betriebe in Croix Potasche dargestellt. Die Gewinnung derselben aus Magnesiumkaliumcarbonat nach Engel⁸²⁾ scheiterte an dem Entstehen eines nicht auswaschbaren wasserhaltigen Magnesiumoxychlorids; bessere Aussichten hat das zur Zeit bei den vereinigten chemischen Fabriken zu Leopoldsdall in Einrichtung begriffene ähnliche Verfahren, bei dem das Chlor gleich auf das mit hinzu gegebene Ammoniak übertragen wird, dessen Regeneration keine Schwierigkeiten bietet. Kleine Quantitäten Potasche werden bei der Zersetzung des rohen Weins teins durch Aetzkalk oder, wie Wagner wollte, durch Bariumcarbonat und Aetzbaryt⁸³⁾ gewonnen. Goldenberg will aber weiter Chlorkalium durch Weinsäure als Hydrotartrat und Bohlitz durch Oxalsäure⁸⁴⁾ als Hydroxalat fällen und so Potasche darstellen, was bei der Kostspieligkeit der Regeneration dieser Säuren unthunlich ist. Auch das Bleioxyd⁸⁵⁾ mit oder ohne Zufügung von Alkohol, das zerlegbare Kaliumzinkdoppelcarbonat, sowie die Kieselfluorwasserstoffsäure und die Elektrolyse⁸⁶⁾ sind zu dieser Zersetzung des Chlorkaliums in Anspruch genommen worden; ebenso sollte in der Glühhitze zu gewinnendes Kaliumphosphat oder Silicat als Zwischenstufe für die Potaschegewinnung dienen.

Die Potasche wird verwendet zur Herstellung der Schmierseife, des Flintglases und Krystallglases, des Blutlaugensalzes, chromsauren Kalis, der Oxalsäure, des Eau de Javelle, des Wasserglases, des Kaliumsulfocarbonats, der Darmsaiten, der Pfefferkuchen, zum Färben mit Cochenille u. s. w. E. Pf. i. J.

Potassium syn. Kalium.

Pourpritt nannte Batilliat einen Weinfarbstoff (s. d. Art.).

Präcipitat s. unter Mercurius.

Präparirsalz ist zinnsaures Natron s. Zinnoxid.

Prasem, Fraser s. Quarz.

Praseodidym und Neodidym sind nach Auer und Welsbach*) die con-stituirenden Elemente des gewöhnlichen Didyms.

Praseokobalt s. unter Kobaltamine (Bd. III, S. 999).

Praseolith, Prasilith, Pseudomorphose des Dichroit in Granit von Bräkke bei Brevig in Norwegen, analysirt von A. Erdmann**), enthält krystallisirt 40,94 Kieselsäure, 28,79 Thonerde, 6,96 Eisenoxydul, 0,32 Manganoxydul, 13,73 Magnesia und 7,38 Wasser nebst geringen Mengen von PbO, CuO, CaO, TiO₂. Der derbe ist wenig verschieden. Das Mineral ist verschieden grün gefärbt, kanten-

*) Monatshefte d. Chem. 6, S. 477. — **) Kongl. Vet. Acad. Handl. 1840, p. 181.

durchscheinend, schimmernd, hat $H. = 3,5$ und $G. = 2,754$. Schmilzt vor dem Löthrohre schwierig zu bläulich-grünem Glase. Kl.

Prasin, **Prasinchalcit** von Libethen in Ungarn, kugelig stalaktitisch, an der Oberfläche glatt, im Innern radialfaserig und concentrisch schalig, dunkel spangrün, schwarz anlaufend, hat smaragdgrünen Strich, $H. = 4,0$ bis $4,5$ und $G. = 4,0$ bis $4,4$. Ist nach Kühn¹⁾ wie Dihydrat zusammengesetzt und wurde von ihm Kupferdiaspor genannt. Kl.

Prasochrom, dunkelgrüner Ueberzug auf Chromit der Inseln Skyros und Tinos, nach Landerer²⁾ ein Hydrochromsilicat. Kl.

Prasopal s. Opal.

Prasquars syn. Prasem.

Predazit, von Predazzo in Tyrol, ist wie der Pencatit mit Brucit durchwachsener Marmor³⁾. Kl.

Pregratit s. Paragonit.

Prehinit, krystallisirt rhombisch und bildet tafelartige bis kurzprismatische Krystalle durch OP mit ∞P ($99^\circ 58'$), wozu noch die Längs- und Quersflächen, das Doma $3 \approx P$, gegen OP unter $106^\circ 47'$ geneigt und die Pyramide P in wechselnden Combinationen treten. Die Krystalle, einzeln oder gruppirt aufgewachsen, zeigen meist concav oder convex gebogene Flächen, die Gruppen sind keil-, fächer-, rosetten- bis wulstförmige, gehen über in nieren-, traubenförmige und kugelige Gestalten mit radial blätteriger bis faseriger Absonderung. Er ist deutlich basisch spaltbar, unvollkommen parallel ∞P , der Bruch ist uneben, splitterig bis unvollkommen muschelig. Selten farblos bis weiss, meist grünlichweiss bis spargel-, apfel- und lauchgrün, auch graulich-, gelblich- oder röthlichweiss bis blassroth, glasglänzend, auf den Basisflächen perlmutterartig, durchsichtig bis kantendurchscheinend, spröde, hat $H. = 6,0$ bis $7,0$ und $G. = 2,8$ bis $3,0$. Vor dem Löthrohre schmelzen dünne Splitter sofort zu weissem Email, bei weiterem Erhitzen schwillt die Probe an und schmilzt ziemlich leicht zu weissem blasigen Glase. In Salzsäure löslich, Kieselgallerte abscheidend, wenn er vorher geglüht oder geschmolzen wurde. Enthält nach zahlreichen Analysen⁴⁾ $1 H_2O$, $2 CaO$, $1 Al_2O_3$ und $3 SiO_2$. Kl.

Prehinitoid, zwischen Klingsberg und dem Solberg in Schweden, krystallinisch derb, strahlig und stengelig, blassgrün, auf den unvollkommen muscheligen Bruchflächen glasglänzend, hat $H. = 7,0$ und $G. = 2,50$, schmilzt vor dem Löthrohre leicht zu weissem Email und wird, selbst geglüht, von Salzsäure nur wenig angegriffen. Das Mittel von fünf Analysen ergab 56,00 Kieselsäure, 22,45 Thonerde, 7,70 Kalkerde, 10,07 Natron, 0,46 Kali, 0,36 Magnesia, 1,01 Eisenoxydul, 0,18 Mangan- oxydul und 1,04 Glühverlust. Kl.

Prehinitol, benachbartes Tetramethylbenzol $C_6H_2(CH_3)_4$ (1, 2, 3, 4), bildet sich nach Jacobsen⁵⁾ bei der Einwirkung der concentrirten Schwefelsäure auf Durol. Neben zwei isomeren Sulfonsäuren des Pseudocumols und Hexamethylbenzol entsteht noch die Sulfonsäure des isomeren Durols, welche ein schwer lösliches, bei 187° schmelzendes Amid bildet, und mittelst dessen leicht in reinem Zustande erhalten werden kann. Durch Erhitzen mit Salzsäure wird daraus der Kohlenwasserstoff abgeschieden. Auch bei der Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf Pentamethylbenzol entsteht Hexamethylbenzol und Prehinitolsulfonsäure⁶⁾, die Einwirkung der concentrirten Schwefelsäure auf Durol erfolgt daher wahrscheinlich in der Weise, dass zuerst Pseudocumol und Pentamethylbenzol gebildet, und das letztere weiterhin in Hexamethylbenzol und Prehinitol zerlegt wird.

Bei gewöhnlicher Temperatur flüssig, erstarrt es in der Kälte zu einer gross krystallinischen Masse, welche bei -4° schmilzt und bei 204° (Thermometer in Dampf) siedet.

Dibromprehinitol $C_{10}H_{12}Br_2$ entsteht aus dem Kohlenwasserstoff mit überschüssigem Brom bei Gegenwart von Jod, krystallisirt aus einem Gemisch von Alkohol und Toluol in schönen, langen, farblosen Prismen vom Schmelzpunkt 210° ; schwer löslich auch in heissem Alkohol, leicht löslich in Toluol.

Dinitrophrehinitol $C_{10}H_{12}(NO_2)_2$ bildet sich durch Einwirkung kalter Salpeterschwefelsäure. Derbe, glasglänzende, gelblichweisse Prismen (aus Alkohol) vom Schmelzpt. 178° , schwer löslich in kaltem, ziemlich leicht in heissem Alkohol.

¹⁾ Ann. Chem. 51, S. 125. — ²⁾ Buchner's Rep. 10, S. 10. — ³⁾ C. Rammelsberg, Mineralchem. 2, S. 242. — ⁴⁾ Rammelsberg, Mineralchem. 2, S. 637; Ergänzungsheft S. 187. — ⁵⁾ Jacobsen, Ber. 1886, S. 1209. — ⁶⁾ Jacobsen, Ebend. 1887, S. 901.

Prehnitolsulfonsäure $C_{10}H_{13}.SO_3H$ bildet sich leicht und rein (s. oben) beim Auflösen von Prehnit in warmer gewöhnlicher Schwefelsäure. Aus kleinen Nadeln bestehender Krystallbrei, in verdünnter Schwefelsäure schwer löslich. — Bariumsalz $(C_{10}H_{13}SO_3)_2Ba$, wasserfrei, aus kleinen, wohl ausgebildeten Krystallen bestehende Krusten, selbst in heissem Wasser schwer löslich. — Das Natrium-salz $C_{10}H_{13}SO_3Na + H_2O$ bildet kleine glasglänzende Tafeln, leicht löslich in Wasser, schwer in Natronlauge. — Das Sulfamid $C_{10}H_{13}SO_2NH_2$ bildet kleine glasglänzende Prismen vom Schmelzpunkt 187° , schwer löslich in kaltem Alkohol, mässig in warmem.

Prehnitylsäure $C_6H_2(CH_3)_3COOH$ (1, 2, 3, 4) entsteht durch 12 stündiges Kochen von Prehnit mit verdünnter Salpetersäure (1 Vol. Salpetersäure von 1,4 spec. Gew. und 4 Vol. Wasser) am Rückflusskühler. Lange, durchsichtige, glasglänzende Prismen vom Schmelzpunkt $187,5^{\circ}$. Ziemlich schwer löslich in kaltem, leicht in heissem Alkohol. Sie verflüchtigt sich ziemlich leicht mit den Wasserdämpfen und ist auch für sich unzersetzt destillierbar. — Das Calciumsalz $(C_{10}H_{11}O_9)_2Ca + (4H_2O?)$ bildet flache, durchsichtige Prismen, die sich während des Verdampfens zu langstrahligen Krystallkrusten vereinigen. In Wasser nur mässig löslich. Bei der Destillation mit überschüssigem Kalk wurde ein bei 170° siedender flüssiger Kohlenwasserstoff, der sich als Hemellithol $C_6H_3(CH_3)_3$ (1,2,3) erwies, erhalten.

Das benachbarte (1, 2, 3, 4) Tetramethylbenzol haben auch Kelbe u. Pathe¹⁾ durch Einwirkung von Natrium auf Brompseudocumol und Jodmethyl bei einer Temperatur von 150° dargestellt, und den Kohlenwasserstoff in die Sulfonsäure verwandelt. — Das Natriumsalz $C_6H(CH_3)_4SO_3Na + H_2O$ krystallisiert in haarfeinen, in Wasser leicht löslichen Nadeln. — Das Sulfamid $C_6H(CH_3)_4SO_2NH_2$ bildet dicke, harte, warzenförmig vereinigte Prismen vom Schmelzpunkt 177° , in kaltem Wasser fast unlöslich, in Alkohol leicht, in Benzol sehr leicht löslich. Der reine Kohlenwasserstoff, aus dem sulfonsaurem Natrium durch überhitzten Wasserdampf abgespalten, ist eine farblose, angenehm aromatisch riechende Flüssigkeit, die zwischen 170° bis 190° siedet, und daher wahrscheinlich aus einem Gemisch von Tetramethylbenzol und Pseudocumol bestand, wodurch sich wohl auch die anderen abweichenden Angaben erklären. C. H.

Prehnitsäure s. unter Mellithsäure (Bd. IV, S. 309).

Prehnitylsäure s. unter Prehnit.

Prehnomalsäure $C_{10}H_8O_9 = C_6H_3(OH)(COOH)_4$ entsteht neben Prehnitsäure und anderen (s. unter Mellithsäure Bd. IV, S. 308) beim Erhitzen von Hydro- oder Isohydromellithsäure mit concentrirter Schwefelsäure in besonders reichlicher Menge, wenn die Einwirkung nur einige Stunden andauert²⁾. Die mit Wasser verdünnte Lösung wird mit Aether ausgeschüttelt und das röhliche Extract mehrmals mit Wasser aufgenommen. Die von der ungelöst bleibenden Trimesinsäure abfiltrirten übrigen Säuren werden nach dem Neutralisiren mit Ammoniak mit Bleizucker gefällt, der ausgewaschene Niederschlag mit Schwefelwasserstoff zersetzt und die erhaltene Flüssigkeit durch Eindampfen concentrirt. Nach einigem Stehen erstarrt die Lösung zu einem Brei von voluminösen Nadeln der Prehnomalsäure. Die Prehnomalsäure verliert leicht Wasser und geht bei 100° in ein Anhydrid $C_{20}H_{14}O_{17} = 2C_{10}H_8O_9 - H_2O$ über, das bei 210° zu einer farblosen Flüssigkeit schmilzt. Diese leichte Anhydridbildung ist auch die Ursache, dass man beim Eindampfen ihrer wässerigen Lösung in der Wärme eine unkrystallisirte Masse erhält, die sich in Wasser leicht löst; die Lösung erstarrt nach einiger Zeit. Durch concentrirte Schwefelsäure sowie durch wässriges Brom wird sie leicht in Prehnitsäure umgewandelt. Beim Erhitzen des Silbersalzes $C_{10}H_4O_9.Ag_4$ mit Jodmethyl entsteht der Methylester der Prehnitsäure. C. H.

Preisselbeeren, Kronsbeeren. Die Frucht des durch die mittleren und kälteren Gegenden der nördlichen Halbkugel weit verbreiteten *Vaccinium Vitis idaea* L. Schon 1784 hat Scheele³⁾, der Entdecker der Citronsäure, diese in den genannten Beeren nachgewiesen.

Frische Beeren geben nach Gräger⁴⁾ 10,18 Proc. an Wasser ab und hinterlassen beim Trocknen 4,20 Proc. Die Säure der Beeren ist vorwiegend (freie?) Citronsäure, begleitet von wenig Aepfelsäure. F. A. F.

¹⁾ Kelbe u. Werner, Ber. 1887, S. 1551. — ²⁾ Baeyer, Ber. 1871, S. 274. — ³⁾ Gmelin, Handb. d. org. Chem. 2 (1852) S. 827, aus Scheele's Opuscula 2, S. 181. — ⁴⁾ JB. 1871, S. 812.

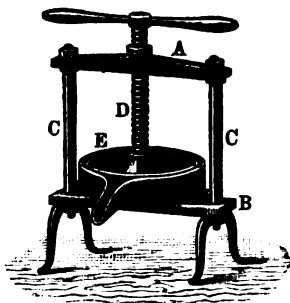
Pressen. Pressen sind Maschinen, mittelst welcher eine grössere Druckkraft beliebig lange auf feste Körper ausgeübt werden kann, entweder um ihr Volumen zu verringern (Packpressen), oder um bei der Compression flüssige Bestandtheile von den festen zu trennen (Scheidepressen). Für chemische Zwecke kommt fast ausschliesslich die letzte Classe in Betracht. Die Pressen werden zuweilen nach ihrer Verwendung benannt (pharmaceutische, Kräuter-, Oel-, Weinpressen u. s. w.), meistens indessen nach der Art ihrer Construction, und zwar nach dem zum Antrieb benutzten Mechanismus. Man unterscheidet danach Schrauben- (Spindel-), Hebel-, Kniehebel-, combinirte Schraubenhebel-, Keil- und hydraulische Pressen. Dazu kommen noch die Verdrängungspressen, welche in neuerer Zeit durch die Ausbildung der Filterpressen eine grosse Bedeutung erlangt haben ¹⁾.

Bei der ausgedehnten Anwendung, welche die Presse in den verschiedenartigsten Gewerben gefunden, hat sich eine so grosse Mannigfaltigkeit in den Einzelheiten der Bauart ausgebildet, dass es an dieser Stelle nur möglich ist, die wichtigsten Typen zu erörtern.

Das Material, aus welchem die Pressen angefertigt werden, ist Guss- oder Schmiedeeisen, Holz und Bronze; metallene Pressgefässe werden zum Schutze gegen Säuren verzinkt oder emaillirt. Eine jede Presse besteht aus einem Pressgerüst, welches von dem Pressholm, dem Widerlager und den Distanzhaltern gebildet wird, ferner aus dem Antriebsmechanismus und dem Presskorb, welcher die auszupressende Substanz aufnimmt. Letztere wird in der Regel in ein Tuch aus leinenem, baumwollenem oder wollenem Gewebe geschlagen oder in einen daraus gefertigten Beutel gethan.

1) Schraubenpressen. Die in Fig. 14 abgebildete Schraubenpresse ist die einfachste aller Pressen und, wenn auch in einfacherer Holzconstruction, von

Fig. 14.



Alters her bekannt. Schon Plinius ²⁾ berichtet, dass man „vor hundert Jahren“ die griechischen Pressen, bei denen eine grobe Schraube durch eine Mutter am Pressbaum geht, erfunden hatte. — In Fig. 14 ist A der Pressholm, B das Widerlager, C die Distanzhaltung, D die zum Antrieb verwandte Schraube (Spindel), welche durch directe Drehung den Presskolben auf- und niederbewegt. Der Presskorb E besteht aus einer Pfanne mit Ausguss, in welchem ein gelochter Cylinder zur Aufnahme des Pressgutes sich befindet. Erfordert die auszupressende Masse einen grösseren Baum als die Pfanne, so benutzt man eine Presse mit einem höheren cylindrischen Gefässe (Topfpresse).

Die Zwergpresse von Terrel de Chénes ³⁾ (Fig. 15) ist eine im Verhältniss zu ihrer Grösse besonders leistungsfähige Presse. Die Spindel mit

Pressen: 1) Ausser diesen Pressen sind noch die Walzenpressen zu erwähnen, welche jedoch eigentlich keine Pressen, sondern Walzvorrichtungen sind. Sie stammen aus Frankreich und werden in der Zuckerfabrikation benutzt. Die mannigfaltigen Constructionen beruhen auf zwei Principien: Entweder wird die auszupressende Masse zwischen zwei hohlen, siebförmig durchlöchernten Cylindern, welche den Saft aufnehmen und ableiten, ausgedrückt (Champonnois, Colette, Lebée, Dujardin), oder die Masse wird mit Hilfe von Tüchern ohne Ende durch eine Reihe massiver Walzen geführt, welche unter steigendem Druck die Pressung bewirken. Vergl. Stammer's Lehrb. d. Zuckerfabrikation. Braunschweig bei Vieweg, oder Muspratt's techn. Chem. 7, S. 1937. — ²⁾ Rühlmann, Allgemeine Maschinenlehre 2. Aufl. Leipzig bei Baumgärtner 2, S. 344. — ³⁾ Dahlen, Die Weinbereitung. Braunschweig bei Vieweg 1882, S. 269. Weinlaube 7, S. 307. — ⁴⁾ Mohr, Pharmac. Technik 3. Aufl. Braunschweig bei Vieweg 1866, S. 140. — ⁵⁾ Dahlen, a. a. O. S. 263. — ⁶⁾ u. ⁷⁾ Ebend. S. 266. — ⁸⁾ Mohr, a. a. O. S. 157. — ⁹⁾ Deite, Industrie der Fette. Braunschweig bei Vieweg 1878, S. 90; Rühlmann, a. a. O. S. 355. — ¹⁰⁾ Rühlmann, a. a. O. S. 359. — ¹¹⁾ Rühlmann, Ebend. S. 401; Deite, a. a. O. S. 110. — ¹²⁾ Schweigg. N. J. 4, S. 166; Buchn. Rep. 13, S. 378. — ¹³⁾ Mohr, a. a. O. S. 124. — ¹⁴⁾ Um die Vervollkommenheit der Filterpressen haben sich Daneck, Trinks, Dehne und Riedel die grössten Verdienste erworben. Ueber den Antheil der Einzelnen an der Entwicklung der Pressen s. Zeitschr. d. Vereins f. d. Rübenzucker-Industrie d. Zollvereins. 1864, S. 642. Vgl. auch Muspratt, 7, S. 2075; Dingl. pol. J. 174, S. 354 (Riedel u. Kemnitz); 177, S. 287 (Trinks); 180, S. 294 (Trinks, Riedel u. Kemnitz); 181, S. 108

dem Presskolben wird durch ein Schwung- und Griffrad mittelst Rädervorgelege getrieben. Die conische Form des Presskorbes und Kolbens bewirkt, dass während des allerdings nicht lange dauernden Pressens eine Verschiebung der einzelnen Theile des Pressgutes stattfindet, und successive andere Partien an die Stelle gelangen, wo der stärkste Druck ausgeübt wird.

Fig. 15.

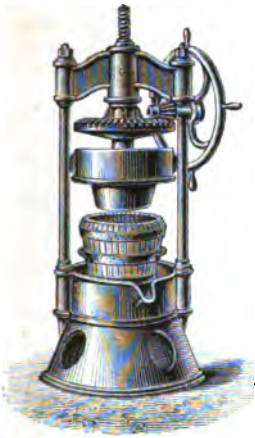
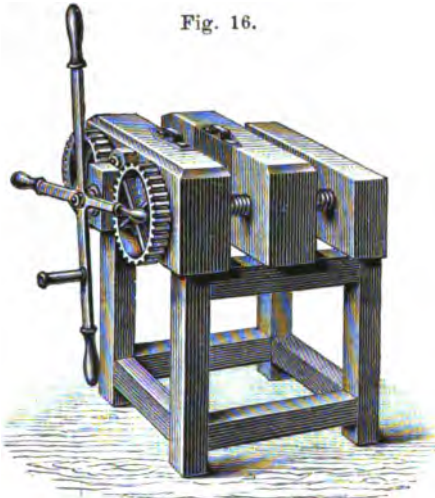


Fig. 16.



Neben den Pressen mit aufrecht stehender Spindel giebt es auch solche mit horizontaler; sie haben den Vorzug, dass sie leicht mit Vorrichtungen versehen werden können, welche gestatten, die Pressung bei erhöhter Temperatur vorzunehmen. An der Mohr'schen Presse⁴⁾ (Fig. 16) sind zu dem Zwecke zwei eiserne Einsätze vorhanden, welche mit heissem Wasser oder heissem Sand gefüllt werden können. Auch können die Pressbalken leicht mit hölzernen Platten belegt werden, was für farbige Fruchtsäfte zweckmässig ist. Bei der Mohr'schen Presse ist der vordere Balken an dem starken Untergestell befestigt, während der hintere oder bei Doppelpressen die beiden hinteren Balken beweglich sind und durch zwei Schrauben angezogen werden. Um einen gleichmässigen Gang derselben zu erzielen, werden sie jetzt mit einem Räderwerk getrieben, während früher jede Schraube für sich mittelst Griffhebel gedreht wurde. Eine ebenfalls mit Wärmevorrichtung versehene, durch Kurbel bezw. Krafthebel getriebene eiserne Plattenpresse mit zwei beweglichen Platten ist neuerdings in Aufnahme gekommen.

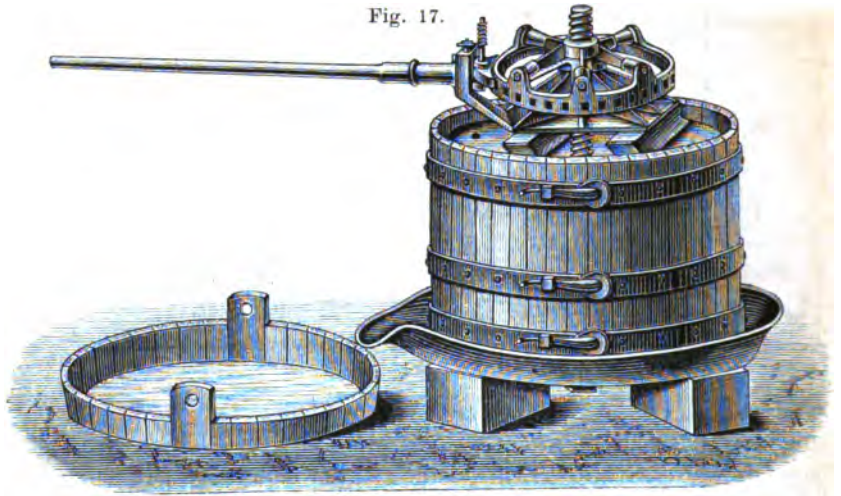
Mabilles' Schraubenhebelpresse⁵⁾ (Fig. 17, a. f. S.) besitzt eine Construction, bei welcher die Pressspindel fest steht und die Schraubenmutter sammt der Pressplatte mittelst eines eigenthümlichen Hebelapparates in Bewegung gesetzt wird. An der Druckplatte ist ein Ansatz angebracht, welcher den doppelarmigen Hebel trägt, dessen Arme, beweglich und ungleich lang, derart in die Löcher der Drehscheibe greifen, dass, gleichviel ob die Hebelstange vorwärts oder rückwärts bewegt wird, eine Drehung in derselben Richtung erfolgt. Soll die entgegengesetzte Bewegung erfolgen, so wird die Eingriffsvorrichtung umgestellt. Diese Presse vermag einen hohen Druck auszuüben und hat den weiteren Vortheil, dass der die Hebelstange bedienende Arbeiter an seinem Platze verbleiben kann, mithin der für die Presse erforderliche Raum kein grosser ist. Auch kann der Druck noch erhöht werden, indem an Stelle der gewöhnlichen continüirlichen Schaltung ein Kniehebelschaltwerk angebracht wird.

Die Mabilles'sche Presse hat aber den Nachtheil, dass während des Pressens

(Mankowsky); 185, S. 189 (Du Rieux u. Röttger); 251, S. 248 (Neuere Verschlussrichtungen); Zeitschr. f. d. Rübenzucker-Ind. Jahrg. 1865, S. 282 (Fesca); 1878, S. 729 (Dehne); S. 157, 564 (Drevermann); S. 731 (Farinaux); S. 661, sowie 1879, S. 397 (Scheibler); N. Zeitschr. f. Rübenzucker-Ind. 2, S. 147, 219; 3, S. 5; 4, S. 146 (Scheibler); Polytechn. Centr. Jahrg. 1865, S. 549 (Needham u. Kite). — ¹⁵⁾ Ber. 18, S. 1434. — Vgl. auch für Pressen im Allgemeinen: Karmarsch u. Heeren's techn. Wörterbuch. 3. Aufl. von Kick u. Gintl. Prag 1884, 7, S. 21 ff.

von Zeit zu Zeit neue Pressklötze untergelegt werden müssen, was bei den nächst folgenden beiden Marth'schen Pressen nicht erforderlich ist.

Fig. 17.

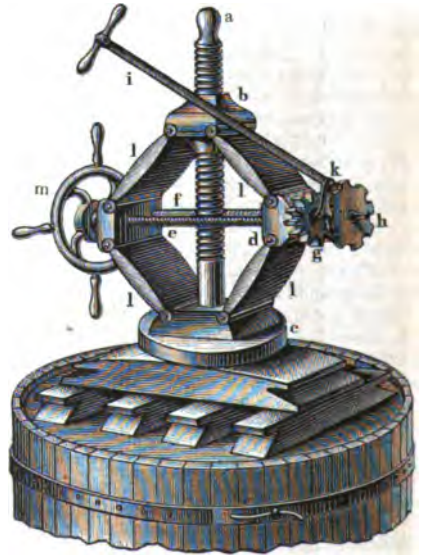


Die Kniehebelpresse ⁶⁾ (Fig. 18) besitzt eine horizontale Spindel, welche die Kniehebel anzieht oder auseinander treibt, wodurch die in zwei Führungen gleitende Pressplatte hinab- oder heraufbewegt wird. Ist ein geringer Druck auszuüben, so genügt die Wirkung des Griffrades, während für einen stärkeren ein Schalthebel anzuwenden ist.

Fig. 18.



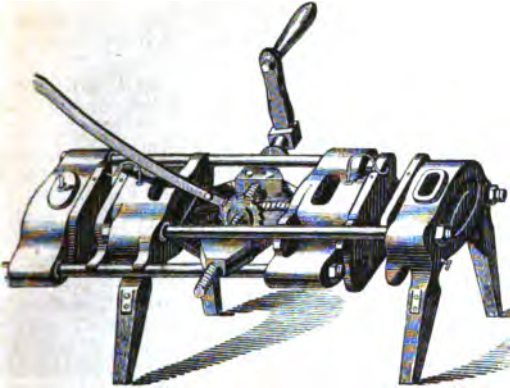
Fig. 19.



Bei der Kniehebelschraubenpresse ⁷⁾ (Fig. 19) ist die Schraubenspindel *a* unbeweglich eingelassen; um sie dreht sich mit Hülfe der Schraubenmutter *b* ein Kniehebelwerk, welches durch zwei horizontale Schrauben angezogen oder geöffnet wird. Vermöge eines Räderwerkes wird die bei geringeren Widerständen durch ein Zahnrad, bei grösseren durch einen Schalthebel hervorgebrachte Bewegung auf beide Schrauben gleichmässig übertragen.

Eine horizontale Presse dieser Art ist die pharmaceutische Presse von H. Reuleaux⁸⁾ (Fig. 20), bei welcher eine halb rechtsgängige, halb linksgängige

Fig. 20.



Schraube das Hebelwerk treibt. Die Spindel wird zunächst durch eine Kurbel gedreht, dann zur Vergrößerung des Druckes durch einen Schalthebel, welcher in das auf der Schraube feststehende Sperrrad eingreift. Ein zweites Rad mit entgegengesetzten Zähnen erleichtert das Lösen der Presse. Dieselbe wird meistens als Doppelpresse, bei welcher je ein Mittel- und Endstück durch zwei Stangen verbunden sind, geliefert. Man kann damit indess ohne Nachtheil für die Presse auch einzelne Pressungen vornehmen. Hängt man auf beiden Seiten Pressbeutel ein, so muss man

darauf achten, dass sie gleichmässig gefüllt sind, da sonst die Pressung eine ungleiche ist. Die Platten sind heizbar.

Keilpressen⁹⁾. Die im sechzehnten Jahrhundert zur Oelgewinnung in Gebrauch gekommenen Keilpressen beruhen darauf, dass ein eingetriebener Keil die Compression bewirkt. Die Einrichtung einer solchen Doppelpresse ist in Fig. 21 im Durchschnitt und in Fig. 22 im Grundriss abgebildet. In dem guss-

Fig. 21.

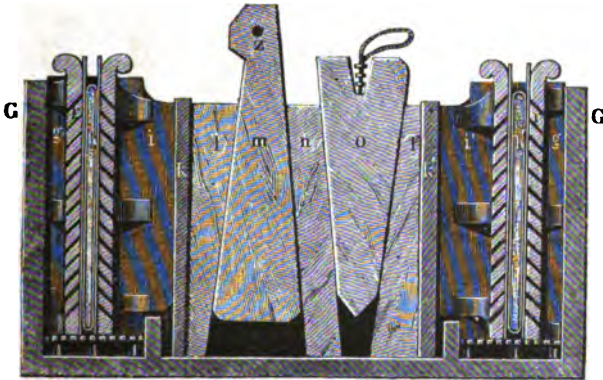


Fig. 22.



eisernen Trog *G* befinden sich die feststehenden Stirnplatten *gr* und die Jäger *ii'*, zwischen beiden die Beutel *AA'* mit dem Pressgut, dessen Flüssigkeit durch einen

Siebboden in den unteren, mit Abflussvorrichtung versehenen Sammelraum gelangen kann. An die Jäger lehnen sich an die Futter kk' , dann die Spunde ll' , danach auf der einen Seite der Treibkeil o , auf der anderen der Lösekeil m und zwischen beiden letzteren befindet sich das Kreuz n .

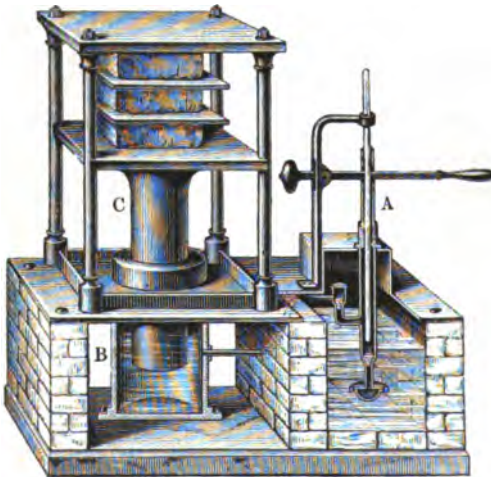
Die Presse wird in Betrieb gesetzt, indem der mittelst Daumenwelle gehobene Holzpflock eines Schlagwerkes auf den Treibkeil o fällt, während sie durch Schläge auf den Lösekeil m so weit gelockert wird, dass man den Treibkeil herausziehen kann.

Die Keilpressen haben den Vortheil der Billigkeit und der ruckweis erfolgenden Pressung, andererseits den Nachtheil einer geringen Leistungsfähigkeit, einer umständlichen Bedienung und eines lärmenden Ganges.

Hydraulische Pressen. Die 1795 von Joseph Bramah in London erfundene hydraulische Presse¹⁰⁾ ermöglicht von allen Compressionsmaschinen die günstigste Ausnutzung der ursprünglich in Wirksamkeit tretenden Kraft; ihr liegt das Princip zu Grunde, dass der Druck, welcher auf eine in geschlossenem Gefässe befindliche Flüssigkeit ausgeübt wird, sich vermöge der leichten Verschiebbarkeit des Flüssigen gleichmässig fortpflanzt.

Bei der in Fig. 23 dargestellten einfachen hydraulischen Presse soll die Pressplatte gegen den durch Säulen befestigten Pressholm bewegt werden; sie sitzt an

Fig. 23.



dem Presskolben C , welcher in dem Cylinder B auf und ab beweglich ist. Dieser Cylinder ist durch eine Röhre mit der Druckpumpe A verbunden, deren Kolben Wasser aus dem darunter befindlichen Gefässe hebt und in den Cylinder B pumpt, wodurch der Kolben C zum Steigen gebracht wird. Ein Sicherheitsventil lässt, sobald das Pressgut nicht mehr nachgiebt, Wasser austreten und schützt dadurch die Presse vor den Folgen allzu hohen Druckes.

Im Verhältniss zu der ursprünglich angewandten Kraft ist die Wirkung der hydraulischen Pressen eine ausserordentlich grosse. So oft nämlich der Querschnitt des Kraftkolbens der Druckpumpe A vom Querschnitt des Press-

kolbens C übertroffen wird, so oft vervielfältigt sich die Kraft. Und dazu kommt noch die Vermehrung derselben durch die Wirkung des Hebels auf den kleineren Kolben. Ist z. B. das Verhältniss der Hebelarme wie 1:20, dasjenige der Kolbenquerschnitte wie 1:100, und die auf den Griff des Hebelarmes wirkende Kraft des Arbeiters = 50 kg, so beträgt die Druckwirkung auf den Presskolben C $20 \times 100 \times 50 = 100000$ kg. Von dieser Summe ist indessen ein beträchtlicher, durch die Reibung der Kolben und durch Wasserverlust in den Ventilen entstehender Verlust abzurechnen.

Die hydraulischen Pressen werden aus Gusseisen mit schmiedeeisernen Nebentheilen hergestellt und mit ledernen Dichtungen versehen. Ihre Construction weist die grösste Mannigfaltigkeit auf. Wo es sich um Abpressen flüssiger Bestandtheile von festen handelt, bieten liegende Pressen manche Vortheile, weil sie sich leichter bedienen lassen, und die gewonnene Flüssigkeit besser aufzufangen ist; sie verlangen aber mehr Raum als die aufrecht stehenden und erfordern besondere Vorrichtungen, z. B. eine kleinere hydraulische Contrepresse, zum Rückwärtstreiben des Presskolbens, welcher bei den stehenden Pressen nach dem Lösen durch seine eigene Schwere zurücksinkt.

Als Beispiel der aufrecht stehenden Pressen mit topfartigen Gefässen mag die in Fig. 24 abgebildete Fasbender'sche Oelpresse¹¹⁾ dienen. Dabei ist a der Presscylinder, b sind die Säulen, welche den Holm mit dem Widerlager verbinden, d ist der Pressstempel mit dem erweiterten unteren Theile e , welcher genau in den mit Sieb versehenen und mit Ringen r verstärkten Topf f passt. Das gewon-

nene Oel fliest durch die Rinne *i* der Pressplatte *k* ab. Ein in der Abbildung nicht sichtbarer Vortisch ist bequem beim Füllen und Entleeren des Siebtöpfes.

Fig. 24.

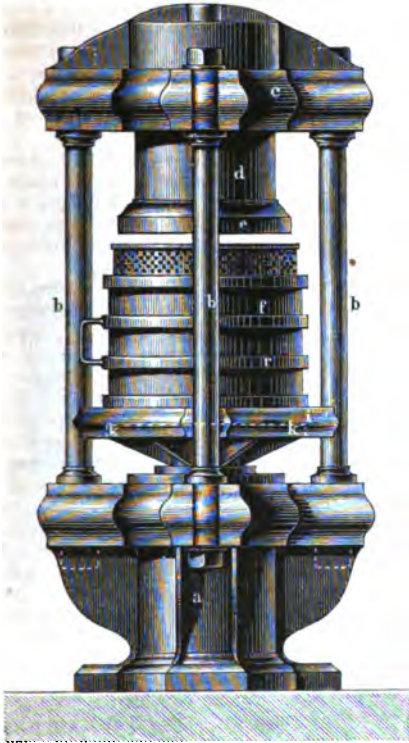
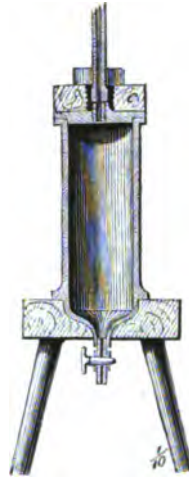


Fig. 25.



Verdrängungspressen.

Ausser den bisher beschriebenen Pressen giebt es noch solche, bei denen die flüssigen Theile eines Stoffes von den festen durch den Druck der Luft oder durch den des Lösungsmittels der flüssigen Theile abgeschieden werden. Zur ersteren Classe gehört die Romershausen'sche Luftpresse¹²⁾, bei welcher die flüssigen Theile durch eine Luftpumpe abgesogen werden, wie

es in einfacherer Form bei den heute viel angewandten Bunsen'schen und ähnlichen Filtrirapparaten geschieht; zur zweiten Classe gehören die Real'sche Presse und die in neuerer Zeit zu grösster Bedeutung gekommenen Filter- oder Schlammpressen.

Die Real'sche Presse¹³⁾ in einer von Mohr herrührenden Modification ist in Fig. 25 im Durchschnitt dargestellt. Ein starker Tisch mit einer Oeffnung in der Mitte trägt einen Cylinder, welcher sich unten zu einem mit Hahn versehenen Abfluss verengt und mit einem genau passenden, durch eine Leder- oder Pappscheibe abgedichteten Deckel verschlossen wird. Letzterer ist in der Mitte durchbohrt und hat einen Ansatz, in welchen eine $2\frac{1}{2}$ bis $3\frac{1}{2}$ m hohe Röhre luftdicht eingeschraubt werden kann. Der Deckel wird in der Weise befestigt, dass der Pressholm mit Hilfe beweglicher Schraubenmutter an zwei hölzernen Stangen herabgeschoben wird. Nachdem man die Substanz auf den Siebboden des Cylinders gebracht, befestigt man den Deckel, schliesst den Hahn und füllt die Röhre mit dem Lösungsmittel. Nach längerer Einwirkung öffnet man den Hahn und sammelt das Filtrat. Es ist oft erwünscht, die so extrahirte Masse noch abzupressen, was in demselben Gefässe geschehen kann. Man braucht nur einen Siebcylinder einzusetzen, das Pressklötzchen darauf zu thun und in das von vornherein mit entsprechendem Muttergewinde versehene Querstück eine Spindel mit Griffhebel einzuschrauben.

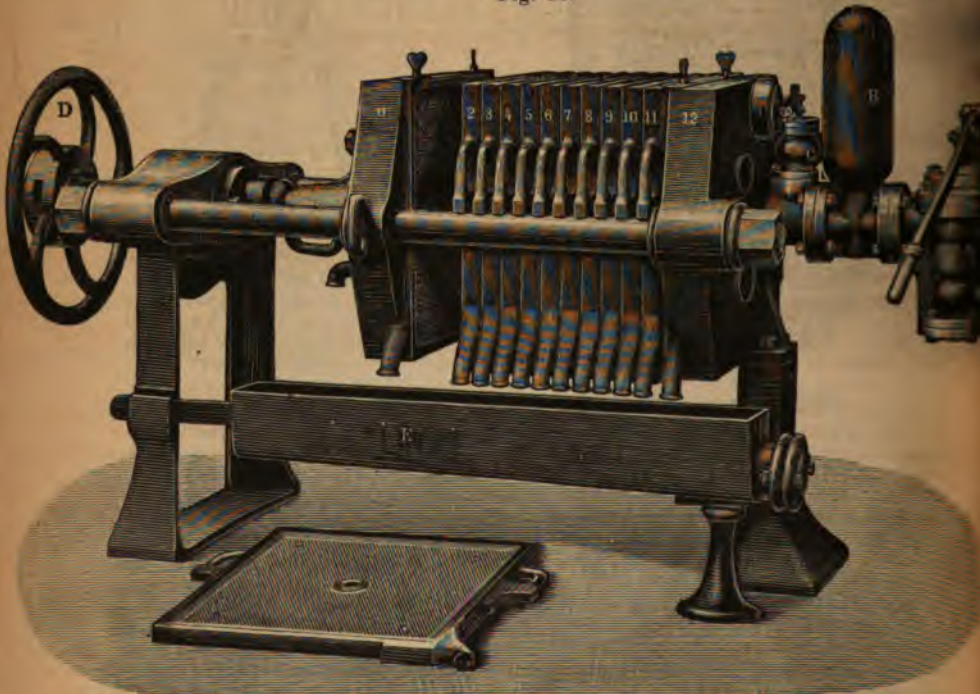
Filterpressen. Die Filterpresse wurde Needham in England im Jahre 1828 patentirt, um Porzellanerde von Wasser aus dünnem Schlamm abzuschcheiden. Eine auf der Londoner Ausstellung im Jahre 1862 ausgestellte verbesserte Form gab Daneck die Anregung, eine Presse für Rübensaftschlamm zu construiren. Immer mehr vervollkommenet¹⁴⁾, haben seither die Filterpressen in den verschiedenartigen Zweigen der Industrie Anwendung gefunden, überall, wo es sich darum

handelt, aus Flüssigkeiten die darin suspendirten Theile schnell und vollständig abzuscheiden.

Das Princip der Filterpressen besteht darin, dass die zu filtrirende Flüssigkeit unter Druck durch eine Reihe enger Kammern mit grossen Filtrirflächen geleitet wird. Letztere, mit Filtertüchern bedeckt, halten die festen Theile zurück und gewähren den flüssigen, welche durch Ablaufvorrichtungen in eine Sammelrinne geleitet werden, Durchgang.

Die Filterkammern werden nach zwei Systemen hergestellt, entweder, indem je zwei mit erhabenem Rand versehene Platten zusammenstossen (Syst. Daneck), oder, indem zwischen je zwei flache Platten ein Rahmen gesetzt wird (System Trinks). Eine Presse der ersten Art ist in Fig. 26 abgebildet. Auf den beiden Distanzstangen des eisernen Pressgerüsts befinden sich die verschiebbaren Filterplatten zwischen einem starken Kopf- und Endstück. Die Einrichtung einer doppelseitigen Filterplatte zeigt die auf der Abbildung am Boden liegende Platte. Man sieht den leistenförmigen Rand, eine centrale Oeffnung und ein aufgeschro-

Fig. 26.

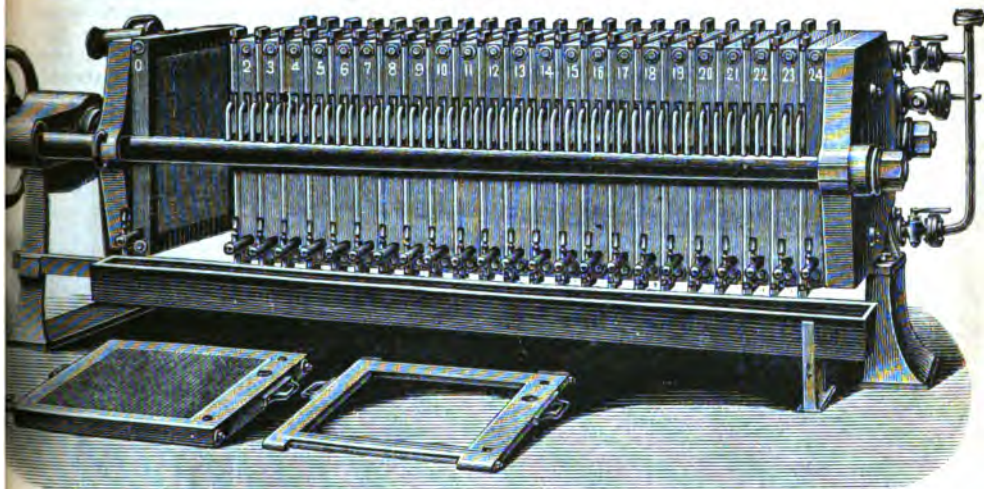


benes Siebblech, welches bei eisernen Platten zum Schutze der senkrecht canellirten Wandung angebracht wird. Die Canellirungen münden unten in eine quer liegende Rinne, welche zur Ablaufvorrichtung führt. Die Filterflächen werden mit Filtertüchern belegt, welche über den Rand hinausreichen und die Abdichtung der Kammern bewirken, sobald sie mittelst einer kräftigen Schraube gegen das feststehende Kopfeinde gepresst werden. Alle Platten, Kopf- und Endplatte eingeschlossen, sind mit aneinander passenden Oeffnungen versehen, welche bei geschlossener Presse einen fortlaufenden Zuleitungscanal bilden, der am Kopfeinde durch eine Druckpumpe gespeist wird. An Stelle einer Pumpe kann die Einführung auch mit Hülfe eines durch Dampf oder comprimirt Luft bedienten Montejus oder durch das eigene Gefälle der Flüssigkeit aus einem höher gelegenen Behälter geschehen. Ist die Pressung beendet, was daran erkennbar, dass keine Flüssigkeit mehr abläuft, so löst man die Schraube, schiebt das Endstück zurück und öffnet nach und nach die einzelnen Kammern, indem man den von den Filtertüchern leicht trennbaren Rückstand, den Presskuchen, herausnimmt. Jede Art von Filterpressen kann mit einer von Dehne eingeführten Einrichtung zum

Aussüssen des Niederschlages, welche bei den Laboratoriumspressen unten besprochen werden wird, versehen werden. Auch kann derjenige Theil der Presse, welcher mit der zu behandelnden Substanz in Berührung kommt, je nach dem chemischen Charakter der Flüssigkeit aus Eisen, Holz oder Bronze hergestellt werden.

Eine Rahmenfilterpresse aus Holz ist in Fig. 27 abgebildet. Die am Boden liegende canellirte Platte hat einen flachen Rand, und der daneben befindliche Rahmen bildet den Zwischenraum für zwei solcher Platten. Bei dieser Presse befindet sich die Zuleitung, welche überhaupt an den verschiedensten Stellen

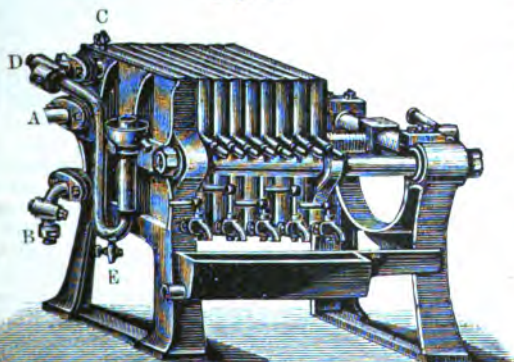
Fig. 27.



angebracht werden kann, an der Seite, wo zugleich zwei weitere Oeffnungen für die Aussüssung vorhanden sind. Diese Oeffnungen communiciren durch seitliche Bohrungen mit dem Innern der Kammern. Im Uebrigen wird diese Presse wie die vorige behandelt.

Die Filterpressen werden in den verschiedensten Grössen angefertigt; die grössten bis jetzt construirten bestehen aus 48 Kammern und haben Filterplatten von 1450 qmm; ihr Gewicht beträgt 13900 kg.

Fig. 28.



Für Laboratoriumszwecke hingegen werden ganz kleine gebaut. Die in Figur 28 abgebildete Presse wird z. B. mit zwei oder vier Kammern von 125 qmm Platten, sowie mit vier oder sechs Kammern von 250 qmm Platten geliefert. Diese Presse hat seitlichen Einlass und kann mittelst Druckpumpe oder Montejus gefüllt werden. Die Abbildung zeigt die Presse mit der oben erwähnten Aussüsvorrichtung. Entweder mit Hilfe der Pumpe oder bei Benutzung eines Saffhebers durch den Druck der comprimierten Luft, oder durch Dampfdruck, wo dieser zu Gebote steht, wird die zu

reinigende Flüssigkeit bei A in die Presse geleitet. Ist die Pressung vollendet, so werden die Abflusshähne geschlossen und es wird, behufs Auslaugung, Wasser oder jedes andere Lösungsmittel bei B in die Presse eingeführt, indem man zugleich den Hahn C öffnet, um die im Apparate befindliche Luft austreten zu lassen. Sobald statt Luft Flüssigkeit entweicht, wird der Hahn wieder geschlossen. Die zum Aussüssen dienende Flüssigkeit macht den umgekehrten Weg, als die ursprünglich zum Reinigen eingelassene, indem sie zwischen der canelirten Platte und dem Siebblech eintritt, das Filtertuch passiert und dann den Presskuchen auslaugt; ihre Durchströmungsgeschwindigkeit wird durch Stellung des Abflusventils geregelt. Die Aussüssungsflüssigkeit verlässt den Apparat bei D und wird unterhalb des Ablaufshahnes E aufgefangen. Ein angebrachtes Steigrohr giebt Gelegenheit, mittelst eines Aräometers feststellen zu können, ob die Auslaugung beendet ist.

So angenehm auch das Arbeiten mit solchen Filterpressen ist, so haben sie doch bis jetzt nur geringe Anwendung im Laboratorium gefunden. Der Grund liegt darin, dass während in den Fabriken die Presse Tag für Tag zu demselben Zwecke benutzt wird und nicht immer gereinigt zu werden braucht, im Laboratorium die zu behandelnden Flüssigkeiten immerfort wechseln und ein jedesmaliges sorgfältiges, zeitraubendes Reinigen der Presse zur Nothwendigkeit wird. Diesem Uebelstande schafft die Filterpresse für Laboratorien von Hempel¹⁵⁾ insofern Abhilfe, als alle in Betracht kommenden Theile aus Glas, Porzellan und Gummi hergestellt sind, und das Reinigen wenig Mühe macht. Die Filterkammer oder -Zelle besteht aus zwei gelochten Porzellanplatten, welche mittelst eiserner, durch Gummihüllen geschützter Schrauben gegen einen eingelegten Gummiring gepresst werden, welcher ein seitliches Loch zur Aufnahme der gläsernen Zuleitungsröhre besitzt. Jede Porzellanplatte wird erst mit einem Stück Leinwand und dann mit einem Stück Filtrirpapier belegt. Die zu reinigende Flüssigkeit wird in den Trichter gegossen und mit dem Druck eines Gefälles von 2 bis 3 m durch den Apparat geführt; sie läuft nach der Filtration an den auf einem sägebockartigen Gestelle befindlichen Glastafeln in eine darunter liegende Glarinne ab. Will man den Niederschlag aussüssen, so entfernt man den Zuleitungsschlauch von der Glasröhre, zieht diese so weit zurück, dass sie noch eben im Gummiring steckt und verbindet sie mit der unter Druck stehenden Leitung des betreffenden Lösungsmittels, welches in Folge der durch Zurückziehen der Röhre entstandenen Höhlung leicht den Presskuchen durchdringt.

J. L.

Priceit nannte Silliman¹⁾ ein kryptokrystallisches, milchweisses, im Aussehen an Kalkstein erinnerndes Mineral, aus Carry County in Oregon in Nordamerika, welches Höhlungen und Klüfte ausfüllt und in Talk eingewachsene derbe Massen bildet, dessen Pulver kleine rhombische Krystalle erkennen lässt. Es ist matt, milde, seifenartig anzufühlen und hat G. = 2,262 bis 2,298, in Wasser unlöslich, giebt im Kolben kochendes Wasser, schmilzt vor dem Löthrohre die Flamme durch Borsäure grün färbend und ist vollständig in Chlorwasserstoffsäure löslich. Das Mittel aus den Analysen von Silliman und Chase ergiebt 4CaO , $5\text{B}_2\text{O}_3$ und $3\text{H}_2\text{O}$.

Verwandt ist das von G. vom Rath²⁾ Pandermit genannte Mineral von Panderma am schwarzen Meere, welches Knollen und derbe Massen in grauem Gyps bildet, sehr feinkörnig, ähnlich Marmor und schneeweiss ist mit H. = 3 und G. = 2,48. Nach seiner Analyse und nach Pisani³⁾ giebt es im Durchschnitt 3CaO , $4\text{B}_2\text{O}_3$ und $5\text{H}_2\text{O}$. Colemanit endlich nannte H. G. Hanks⁴⁾ ein sehr schön krystallisiertes Mineral aus dem Calico District in Bernardino County und aus dem Todthale in Inyo County in Süd-Californien, welches, von Th. Price, J. T. Evans⁵⁾, Hjört Dahl⁶⁾ und von Bodewig⁷⁾ analysirt, zu 2CaO , $3\text{B}_2\text{O}_3$ und $5\text{H}_2\text{O}$ führt. Nach den Bestimmungen von G. vom Rath⁸⁾, Jackson⁹⁾ und A. Arzruni¹⁰⁾ krystallisirt der Colemanit monoklin, ähnlich dem Datolith, und bildet flächenreiche Krystalle in Drusenräumen einer derben, weissen bis lichtgrünen Varietät desselben, ist vollkommen spaltbar nach den Längsflächen, weniger vollkommen basisch, farblos, diamantglänzend, durchsichtig, hat H. = 4,0 bis 4,5 und G. = 2,39 bis 2,43.

Kf.

Priceit: 1) Am. J. sc. [3] 5, p. 287; 6, p. 128. — 2) Ber. niederrhein. Ges. 1877, 2. Juli. — 3) Dessen Min. S. 215. — 4) Jahrb. Min. 1885, 1, S. 77. — 5) Californ. Acad. of sc. 1884, 4. Febr.; 1885, 2, p. 37. — 6) Vidensk. Verh. Christiania 1884, Nr. 10. — 7) Zeitschr. Kryst. 10, S. 179. — 8) Jahrb. Min. 1885, 1, S. 77. — 9) Am. J. sc. 1884, 28, p. 447; Californ. Acad. of sc. 1885, 2, p. 3. — 10) Zeitschr. Kryst. 10, S. 272.

Primerose à l'alcohol oder Spriteosin ist das Natriumsalz des Monäthyl-tetrabromfluoresceins (s. d. Art. Fluorescein Bd. III, S. 278), welches fabrikmässig durch Behandeln des Fluoresceins mit Brom in alkoholischer Lösung in der Siedhitze gewonnen wird^{*)}, wobei Bromirung und gleichzeitig partielle Aetherificirung durch das hierbei entstehende Bromäthyl stattfindet.

Als **Primerose soluble** (auch Erythrosin oder bläuliches Eosin) wird dagegen das Natrium- oder Ammoniumsalz des Tetrajodfluoresceins bezeichnet, welches sich von der entsprechenden Bromverbindung, dem gewöhnlichen sogenannten „wasserlöslichen“ Eosin, durch eine mehr ins Blaue ziehende Nuance unterscheidet.

Beide Farbstoffe, das Spriteosin und das Erythrosin, kommen in Form rother bis braunrother Pulver in den Handel, von denen das erstere, welches hauptsächlich in der Seidenfärberei Verwendung findet, weder in Wasser, noch in starkem Alkohol, sondern nur in 50proc. Weingeist löslich ist, während das letztere, welches besonders zu Zwecken der Baumwoll- und Papierfärberei dient, sich in Wasser und in Alkohol leicht löst.

C. Horn.

Primula. Das aus ungefähr 80 Arten bestehende Genus *Primula* ist in chemischer Hinsicht noch wenig erforscht. Aus den Wurzeln von *Primula veris* L. (vermuthlich *P. officinalis* Jacquin der heutigen Systematik) stellte Hünefeld ein wässriges Extract dar, welches er mit starkem Weingeist auskochte, worauf er Bleiessig zusetzte, das Filtrat von Blei befreite und eindampfte. Das aus dem Rückstande in Nadeln anschliessende farblose Primulin zeigte nach dem Umkrystallisiren aus verdünntem Weingeist weder Geruch noch Geschmack; in absolutem Alkohol, sowie in Aether ist es unlöslich. — Aus *Primula Auricula* erhielt Hünefeld¹⁾ kein Primulin, wohl aber den Aurikelcampher (vergl. Bd. I, S. 909).

Mutschler²⁾ hat gezeigt, dass das Primulin nichts anderes ist als das Bd. II, S. 899 erwähnte Glycosid Cyclamin, welches dem Saponin aus *Saponaria*, *Gypsophila* u. s. w. sehr ähnlich ist. Durch Destillation der Wurzeln von „*Primula veris*“ erhielt derselbe den sehr aromatischen Primulacampher $C_{22}H_{34}O_{10}$ in sechseitigen Blättchen, welche bei 49° schmelzen und bei einer Temperatur von etwas mehr als 200° ohne Zersetzung destilliren. Die wässrige Lösung, welche immer nur sehr wenig des Camphers enthält, nimmt auf Zusatz von Eisenchlorid tief violette Farbe an; in Aether und in Alkohol ist der Primulacampher viel reichlicher löslich. Kocht man den letzteren mit Kalilauge, so erhält man salicylsaures Kalium und das Salz einer anderen Säure, welche mit Eisenchlorid eine dunkelblaue Färbung giebt. Durch Chromsäure oxydirt liefert der Primulacampher gleichfalls Salicylsäure und ausserdem Kohlendioxyd. — Vermuthlich ist Hünefeld's Aurikelcampher die gleiche Substanz wie Mutschler's Primulacampher.

F. A. F.

Prinzmetail s. unter Kupferlegirungen (Bd. III, S. 1225).

Prismatin s. Staurolith.

Probirkunde, Docimasie. Die Probirkunst umfasst die Arbeiten, welche dazu dienen, die Bestandtheile von Erzen und Hüttenproducten quantitativ zu ermitteln. Sie ist eine von Alters her gepflegte Wissenschaft, eine „alte, nützliche, vor gar langen Zeiten durch die Alchimiam erfundene Kunst“, wie Lazarus Ercker in seinem 1574 erschienenen Probirbuche angiebt. Die erste zusammenhängende Anleitung zum Probiren der Erze rührt von Agricola (geb. 1494) her, welcher in seinen 1547 zu Basel gedruckten *XII. Libri de re metallica* nicht nur viele neue metallurgische Processe, unter Anderem das Abtreiben mit Blei und die Quartscheidung des Goldes vom Silber mittheilte, sondern auch die Manipulationen des Probirens und die von ihm benutzten Geräthschaften, Schmelzöfen, Muffeln, Tiegeln, Capellen u. s. w. ausführlich beschrieb. Die betreffenden Arbeiten wurden nur auf trockenem Wege ausgeführt und waren ein verjüngtes Abbild der im Grossen betriebenen hüttenmännischen Operationen. Dies blieb so — wenn auch in wechselnder Folge der Verfahrungsweisen — bis in neuerer Zeit die Analyse auf nassem Wege Eingang in die Probirlaboratorien fand und sich wegen der in vielen Fällen erreichten grösseren Genauigkeit immer mehr ausbreitete. — Auch ist seit einigen Decennien das Löthrohr mit Erfolg zu hüttenmännischen Untersuchungen benutzt worden; die einschlägigen Methoden sind den docimastischen verwandt, übertreffen sie aber an Zuverlässigkeit und Schnelligkeit der Ausführung.

Im Folgenden soll eine kurze Uebersicht der meist angewandten Proben auf trockenem Wege, Ofen- und Löthrohrproben gegeben werden; wegen näherer Einzel-

^{*)} Dingl. pol. J. 263, S. 49.

¹⁾ J. pr. Chem. 7 (1835) S. 56. — ²⁾ Liebig's Ann. 185 (1877) S. 222.

heiten muss auf die unten angegebene Literatur¹⁾, insbesondere auf die Werke von Baling, Kerl und Plattner-Richter, verwiesen werden. Die Proben auf nassem Wege entsprechen den gewöhnlichen gewichts- oder maassanalytischen, beziehungsweise elektrolytischen Methoden, welche an anderen Stellen dieses Werkes beschrieben sind, und auf welche hier nur hingewiesen zu werden braucht.

Wie bei allen analytischen Methoden, so ist auch beim Probiren grösste Sorgfalt und Umsicht geboten. Nicht zum wenigsten gilt dies vom Entnehmen der Proben, welche so beschaffen sein müssen, dass sie möglichst vollkommen die Zusammensetzung der ganzen Masse repräsentiren. Da dies um so schwerer zu erreichen, je weniger Probegut für die Untersuchung vorgerichtet wird, so pflegt man stets eine erheblich grössere Quantität als thatsächlich gebraucht wird zu nehmen. Die Vorbereitung besteht im Trocknen und Zerkleinern der Substanz; letzteres im Zerstossen und Zerreiben und wo dies nicht thunlich ist, wie bei Legirungen, im Ausglätten und Zerschneiden der so hergestellten Blättchen. Von dem vorgerichteten Material wird die erforderliche Menge abgewogen, mit den geeigneten Zuschlägen versehen und dann dem Feuer ausgesetzt. In der Regel werden gleichzeitig zwei Proben vorgenommen, vom Probirer und vom Gegenprobirer, um in der Uebereinstimmung der Ergebnisse eine Controle für die richtige Ausführung zu haben.

Geräthschaften für die Ofenproben.

I. Zum Wägen: 1) Eine Analysenwage von 10 bis 50 g Tragkraft und 0,1 mg Empfindlichkeit; 2) eine Kornwage für Gold- und Silberkörner, 2 g Tragkraft, 0,1 mg Empfindlichkeit; 3) Einwiegwage für Erzproben, 50 g Belastung, 0,5 mg Empfindlichkeit; 4) Apothekerwage, 500 g Tragkraft und 5 mg Empfindlichkeit; 5) Grammgewichtsätze bis zu 0,1 mg herabgehend.

Probirgewichte sind verjüngte Handelsgewichte, und früher hatte jedes Land seine eigenen. Neuerdings wird aber fast allgemein 5 g als Probircentner angesehen, demgemäss entspricht eine Ausbeute von 0,1 g, 2 Probirpfunden oder 2 Procenten.

II. Zum Probennehmen: Eisenlöffel, kleine Schaufeln, Bohrer, Meissel, Hohlmeissel, Loupe, Tröge von Holz oder Blech zur Aufnahme der Proben u. s. w.

III. Zum Zerkleinern: Reibplatte mit Hammer, Mörser und Reibschalen; Feilen, Raspeln, Hammer und Amboss, starke Scheeren und eine Stockscheere, Kneifzangen, Schraubstock, Haar- und Messingdrahtsiebe.

IV. Zum Trocknen: Luftbäder, Wasserbäder, Exsiccatoren.

V. Zum Beschieken: Mengkapseln (Fig. 29), Glanzpapier, Uhrgläser, Mengspatel (Fig. 30) und Probirlöffel.

Fig. 29.

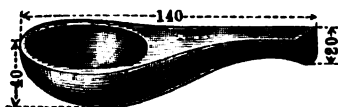


Fig. 30.



Fig. 31.



VI. Zur Aufnahme der Proben:

1) Scherben, flache, offene Thongefässe, und zwar a) Röstscherben (Fig. 31) dünnwandig, recht flach, von innen glatt; sie müssen vor dem Gebrauche mit Röthel oder Kreide ausgestrichen werden; b) Ansiede- oder Eintränkscherben (Fig. 32); sie sind weniger flach, aber dickwandiger als die vorigen und müssen den Einfluss von raschen Temperaturunterschieden ertragen können; c) Gar- oder Spleisscherben (Fig. 33), recht flach und sowohl für hohe Hitzegrade als für

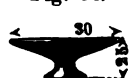
Fig. 32.



Fig. 33.



Fig. 34.



schnellen Temperaturwechsel eingerichtet. In Ungarn wird ein Spleisscherben mit Fuss (Fig. 34) benutzt, welcher durch den um den Fuss gelegten Spleisschaken (Fig. 35) nach allen Seiten geneigt werden kann.

Probirkunde: ¹⁾ Bodemann, Anleitung zur berg- u. hüttenm. Probirkunst; umgearbeitet von Kerl, Clausthal 1857; Hartmann, Probirkunst 3. Aufl., Weimar 1863;

2) Tiegel von Thon, Kohle, Graphit, Eisen, Porzellan in verschiedenen Formen und Grössen, wie sie im Handel vorkommen. Die Kohlen- und Graphittiegel müssen im Innern mit einem Futter ausgekleidet werden, das aus feinem Holzkohlen- oder Cokespulver, welches mit etwas Leim- oder Kleisterwasser angemengt wird, besteht. Das Ausfüttern geschieht mit einem Mönch (Fig. 36), dessen Benutzung aus der Abbildung ersichtlich ist. Man setzt die Tiegel gewöhnlich nicht direct auf den Ofenrost, sondern auf Untersätze, Käse genannt, welche aus feuerfestem Thon in kleinen Formen, welche sich nach oben verjüngen, wie Ziegel hergestellt werden. Ebenso werden auch die 8 bis 10 mm starken Deckel für die Tiegel angefertigt.

Fig. 35.



Fig. 36.



Fig. 37.



Fig. 38.



Fig. 39.



Fig. 41.



Fig. 40.



3) Tuten (Tutten). Dies sind Probirgefäße mit Fuss, welche aus Thon mit Chamottezusatz bereitet werden, und entweder eine ausgebauchte oder cylindrische Gestalt haben [Blei- und Kupfertuten (Fig. 37 u. 38)]. Oft sind sie behufs Ansammlung des Metallkönigs mit einer Vertiefung am Boden, der Tutenspur, versehen (Fig. 37). Als Deckel benutzt man den abgeschlagenen Fuss einer Tute, indem man den unteren

Theil nach oben kehrt. Die Kelch- oder Eisentuten (Fig. 39) werden in der Regel mit einem Kohlenfutter nach Art der Graphittiegel ausgerüstet.

4) Capellen (Fig. 40). Sie haben die Form der Ansiedescherben, werden aber aus Knochenasche angefertigt, indem man das mit wenig Wasser angemengte Pulver vom Korn groben Weizenmehls in die Nonne der Capellenform (Fig. 41) eindrückt und mit einer Schicht feineren und geschlämmten Knochenmehls (der Kläre) bedeckt, worauf der Mönch durch leichte Hammerschläge eingetrieben wird. Die Capellen werden dann aus der Form genommen, langsam getrocknet und ausgeglüht (abgeäthmet); sie müssen dicht, fest und im Innern glatt sein, dürfen nicht zu porös sein und beim Erhitzen nicht rissig werden. In der Regel werden die Capellen nicht aus Knochenmehl allein, sondern aus einem Gemische von Knochen- und Holzasche oder Aescher (Seifensieder- asche) angefertigt. Besonders bewährte Gemische sind gleiche Volumtheile Knochen- und Buchenholz- asche für Silberfeinproben, und 1 Thl. vom ersteren und 2 Thle. vom letzteren Material für Goldproben.

Mitchell, Practical Assaying, London 1866; Ricketts, Notes on Assaying and assay schemes, New York 1866; Balling, Probirkunde, Braunschweig 1879; Kerl, Probirbuch, Leipzig 1880; Post, Chem. techn. Analyse, Braunschweig 1880—1881; Kerl, Metallurgische Probirkunst, Leipzig 1882; Balling, Fortschritte im Probirwesen, Berlin 1887. — Löhrohrprobirkunst: Kerl, Leitfaden bei qual. u. quant. Löhrohruntersuchungen 2. Aufl. Clausthal 1862, Zusätze dazu Clausthal 1877; Hirschwald, Löhrohrtabellen, Leipzig 1875; Plattner's Probirkunst 5. Aufl. von Richter, Leipzig 1878; Atwood, practical Blowpipe Assaying, London 1880. — ²) Berg- u. hüttenm. Ztg. 1869, S. 247. — ³) Loc. cit. 1870, p. 3. — ⁴) Berg- u. hüttenm. Ztg. 1876, S. 145. — ⁵) Ebend. 1869, S. 247. Plattner S. 41. — ⁶) Berg- u. hüttenm. Ztg. 1870, S. 3. Plattner S. 43. — ⁷) Zeitschr. anal. Chem. 16, S. 434. — ⁸) Berg- u. hüttenm. Ztg. 1870, S. 325; Zeitschr. anal. Chem. 10, S. 493. — ⁹) Balling, Zeitschr. anal. Chem. 19, S. 201; Dingl. pol. J. 236, S. 323. — ¹⁰) Zeitschr. f. Berg-, Hütten- u. Salinenwesen. 22, S. 92. — ¹¹) Berg- u. hüttenm. Ztg. 1864, S. 17. — ¹²) Polytechn. Centr. 1857, S. 466. — ¹³) Ann. Chem. Pharm. 110, S. 546. — ¹⁴) Zeitschr. anal. Chem. 11, S. 344; vgl. Oesterr. Zeitschr. f. Berg- u. Hüttenw. 1881, S. 485; Zeitschr. anal. Chem. 21, S. 596. — ¹⁵) Ledebur, Eisenhüttenlaboratorium, Braunschweig S. 188; Kerl, Metall. Probirkunst, Leipzig 1883. — ¹⁶) Muck, Steinkohlenchemie, Bonn 1881, S. 8. — ¹⁷) Phil. Mag. 1858; Chapman, Blowpipe practice, Toronto 1880. — ¹⁸) Kerl, Leitfaden, Clausthal 1862, S. 144.

VII. Zum Transportiren der Probirgefäße: Zangen, Klüfte genannt, insbesondere die Gabelkluft (Fig. 42) und die Tiegelzangen (Fig. 43 und 44). Letztere braucht man zum Herausnehmen der Tiegel aus dem Feuer, erstere zum Heben und Neigen der Scherben, indem man den gabelförmigen Arm am Boden des Untersatzes und den anderen Arm am Obertheil der Scherben ansetzt.

Fig. 42.

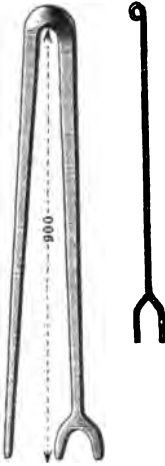


Fig. 43.

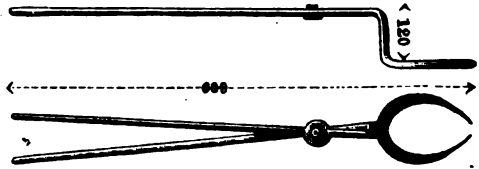


Fig. 44.



Fig. 45.

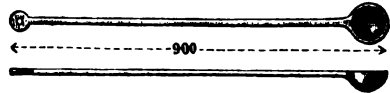


Fig. 46.

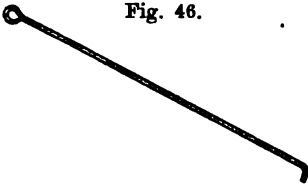


Fig. 47.



VIII. Zum Erhitzen der Probirgefäße dienen die im Handwörterbuche Bd. IV, S. 804 beschriebenen Wind-, Muffel- und Gebläseöfen.

IX. Zu besonderen Zwecken: a) Eintragslöffel (Fig. 45), b) Bührhaken (Fig. 46), c) Ingusse (Fig. 47) zur Aufnahme von geschmolzenen Metallen; man giesst letztere in die Höhlung a, von wo sie in eine Rinne laufen, aus welcher sie nach dem Erkalten in Stangenform erhalten werden; d) Giessbuckel (Fig. 48) von Messing mit buckelartigen Vertiefungen; e) Probenbleche (Fig. 49) aus gestanztem Eisenblech. Vor dem Gebrauche werden die unter c bis e benannten Geräthe

Fig. 48.

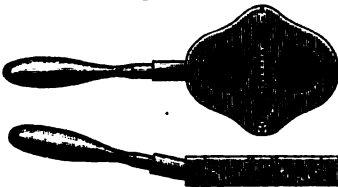


Fig. 49.

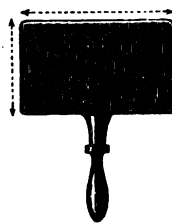
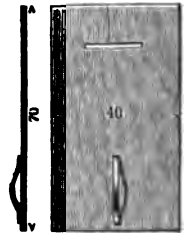


Fig. 50.



erwärmt und entweder mit Kreide bzw. Röthel ausgestrichen oder schwach eingeölt und mit Kohlenstaub bestrichen, um das Anhaften der Metalle zu verhüten, f) sogenannte Spiegel (Fig. 50), hölzerne Bretter mit Handhabe und mit einem Ausschnitt, um ohne Belästigung durch die Hitze in die Muffeln etc. sehen zu können, g) Magnetstab, h) Loupe, i) Kornbürste, um die Silberkörner zu reinigen u. s. w.

Reagentien.

I. Zur Reduction des Probegutes: Zerkleinerte und gepulverte Holzkohle und Cokes, letztere thunlichst schwefelfrei; gereinigter Graphit, Weizenmehl und Stärkemehl, welche beim Glühen den Kohlenstoff im fein vertheilten Zustande zur Wirkung bringen; Potasche, Cyankalium, Schwarzer Fluss; diesen bereitet man durch Verpuffen von 2 bis 3 Thln. Weinstein und 1 Thl. Salpeter in einem rothglühenden eisernen Topfe; das Verpuffungsproduct enthält Kohle, kohlen-saures Kali und Cyankalium.

II. Zur Oxydation: Natrium- und Kaliumnitrat, Bleioxyd in Form silber-freier Bleiglätte.

III. Zum Solviren: a) Saure Zuschläge. Gesiebtes Quarzpulver, bleifreies Glaspulver, Boraxglas, welches man erhält, wenn man Borax in einem Tiegel bis zum ruhigen Fliesen glüht und dann in eine blanke eiserne Schale giesst; Phosphorsalz, Thon in Form reiner Porzellanerde. — b) Basische Zuschläge. Soda, Potasche, kohlen-saures Kalinatron. Kalk in Form der im Handel vorkommenden Abfälle von carrarischem Marmor und der Schlämmkreide. Flussspath, fein gepulvert.

IV. Zum Präcipitiren oder Entschwefeln: Eisen in Form von Eisen-feile und als Draht in der Dicke einer Stricknadel, Cyankalium, Soda, Bleioxyd.

V. Zum Concentriren: Arsen, Schwefel, beide in gepulvertem Zustande, granulirtes Blei, Silber in Form von Schnitzeln, Gold als kleine Körnchen.

VI. Zum Verflüchtigen: Kohlenstaub, Graphitpulver, Ammoniumcarbonat.

VII. Als Schmelzdecke zur Abhaltung der Luft vom Schmelzgute: Glas-pulver und namentlich Kochsalz, das in einem bedeckten eisernen Gefässe abge-knistert und dann gepulvert wird.

Geräthschaften für die Löthrohrproben.

Ausser den unter Löthrohranalyse Bd. IV, S. 159 erwähnten Geräthschaften benutzt man noch die folgenden.

I. Zum Wägen und Messen: eine Löthrohrprobirwage, 1 g Tragkraft und 0,1 mg Empfindlichkeit. Grammgewichtssatz aus Silber von 1 g bis 0,1 mg. Ein Löthrohrprobi-centner ist gleich 100 mg; mithin entspricht jedes Milligramm Ausbeute einem Procente.

II. Zum Messen kleiner durch das Gewicht schwer bestimmbarer Silber- und Goldkörnchen: ein Silberprobenmaassstab von Elfenbein. Man legt die runden Körnchen zwischen zwei convergirende Linien, liest den Theilstrich ab und ersieht aus einer Tabelle die Silber- oder Goldmenge. Die Berechnung stützt sich auf den Satz, dass die Gewichte von Metallkugeln sich wie die Cubikzahlen ihrer Durch-messer verhalten. Andere Messinstrumente rühren von Rüge²⁾ und von Kle-rit³⁾ her.

III. Zum Zerkleinern des Probegutes: Hammer und Amboss, Stahl- und Achatmörser, Feilen, Kneif- und Flachzangen, gewöhnliche und Metallscheeren.

IV. Zum Beschicken: Mengkapseln (Fig. 51) von Messing oder Horn, deren Schnauze 7 mm breit ist; Mengspatel von polirtem Eisen, und ein kleiner Pinsel, um die letzten Theilchen der Beschickung aus der Mengkapsel zu entfernen; ein elfenbeinernes Löffelchen von 8 mm äusserer Breite, Probirbleimaass (Fig. 52), aus

Fig. 51.



Fig. 52.



einer Glasröhre mit Holzcyliner bestehend, welcher auf einem Maassstabe die Anzahl Probi-centner Blei angiebt, die sich in der Röhre bei einem bestimmten Stande des Cylinders befinden. Probirbleisieb mit Oeffnungen von der Stärke einer Stecknadel.

V. Zur Aufnahme der Proben: 1) Flache Kohlen- und Thonschälchen von etwa 20 mm Durchmesser, 7 mm Tiefe und 0,8 mm Wandstärke, welche man mit einer Thonschälchenform und einem Pistill aus Buchsbaumholz anfertigt, erstere indem man Kohlenstaub mit Kleister zur plastischen Masse anmengt, die Schälchen trocknet und sie in einem bedeckten Tiegel gelinde glüht; letztere aus feuerreicherem geschlämmten Thone, der nach dem Trocknen in einem Tüpfrofen oder in einem Platintiegel gebrannt wird. 2) Kohlentiegel von Form und Grösse

der Fig. 53; sie werden mit Hilfe einer messingenen Tiegelform und eines hölzernen Stempels aus plastischer Kohlenmasse geformt. 3) Thontiegel von etwa 20 mm oberem Durchmesser, 14 mm Tiefe und 0,8 mm Wandstärke, mittelst Mönchs und Nonne von Messing aus vorerwähntem Thon gefertigt. Für einige Proben werden diese Tiegel mit einem aus 7 Thln. Kohlenstaub und 1 Thl. Thon bestehenden und mit Wasser angefeuchtetem Futter versehen, das mit dem Mönche in den

Fig. 53.



Fig. 54.



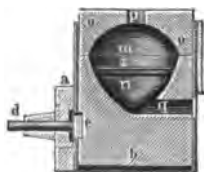
Tiegel gedrückt wird. Die Auskleidung hat am Boden eine Dicke von etwa 3 mm und nimmt an der Wandung nach oben gleichmässig ab.

Um die Schälchen und Tiegel bequem handhaben zu können, benutzt man einen massiven Thon- oder Bimssteincylinder (Fig. 54), welcher am einen Ende eine flache, an dem anderen eine tiefe Aushöhlung hat. 4) Capellen. Man drückt fein gesiebte

weisse Knochenasche in eine eiserne Capellenform und treibt den dazu gehörigen Bolzen mit einigen leichten Hammerschlägen in die Masse. Als Untersatz für die Capelle dient ein Stativ mit eisernem kreuzförmigen Träger. 5) Sodapapiercylinder, um pulverförmige Beschickungen vor dem Verblasen zu schützen. Man löst 1 Thl. schwefelsäurefreie Soda in 2 Thln. Wasser, zieht feines Filtrirpapier durch die Lösung und schneidet das Papier nach dem Trocknen in Stücke von 35 mm Länge und 25 mm Breite. Ein solches Stück wird der Länge nach so um das massive Ende einer Bleifeder gewickelt, dass etwas Papier übersteht, damit man den Papiercylinder wie eine Krämerdüse schliessen kann; dies geschieht leicht mit Hilfe des Elfenbeinlöffelchens, worauf man das geschlossene Ende fest auf eine Unterlage drückt. Der Cylinder hat die zur Entleerung der Mengkapsel geeignete Weite und wird nach Aufnahme der Beschickung vorsichtig geschlossen.

VI. Zum Erhitzen der Proben: Wo das Löthrohrfeuer für sich nicht ausreicht, benutzt man den Plattner'schen Schmelzofen (auch Kohlenhalter-Kohle,

Fig. 55.



Kohlenprisma genannt), welcher verhindert, dass durch Ausstrahlung oder Leitung ein Wärmeverlust stattfindet. Der Ofen besteht aus einem viereckigen Kohlenblock b (Fig. 55) mit einer Grube, welche den zu erheizenden Tiegeln oder Schälchen Platz gewährt und mit einem seitlichen Canal g, durch den die Löthrohrflamme eingeführt wird. Der Kohlenblock wird entweder aus Holzkohle geschnitten oder ähnlich wie die Kohlentiegel aus Kohlenpaste mittelst besonderen Mönchs und Nonne geformt; der Canal g wird mit einem geeigneten Kohlenbohrer hergestellt. Bei Schmelzungen wird ein ebenso gefertigter Kohlendeckel o (Fig. 55) mit Luftcanal p aufgesetzt. Um

die Kohle vor Verbrennung zu schützen, wird sie durch die Schraube d (Fig. 55 und Fig. 56) in einen eisernen Kasten, den Kohlenhalter a gespannt, von welchem in den Figuren 56 und 57 zwei Seiten abgebildet sind. An der vorderen Wand (Fig. 57) befindet sich die zum Flammencanal q führende Oeffnung f, welche nach

Fig. 56.



Fig. 57.



oben mit einer Spalte verbunden ist. Diese dient der Hitze als Auslass bei Versuchen, welche keine hohe Temperatur erfordern; sie kann aber sonst durch das um ein Charnier drehbare Schutzblech g verschlossen werden. An einer Seitenwand befindet sich ein anderer Schlitz h und ein vertical durchbohrtes Messingstück k zur Aufnahme des Platinringes i (Fig. 58), welcher so gebogen ist, dass er den zu erheizenden Gefässen als Träger dient. Auch hängt daran auf der dem

Canal *q* entgegengesetzten Seite ein Schutzblech [von Platin (*b*, Fig. 58), ohne das der Kohlenblock bei Röstproben leicht Schaden erleiden würde.

Fig. 58.

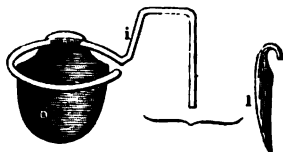
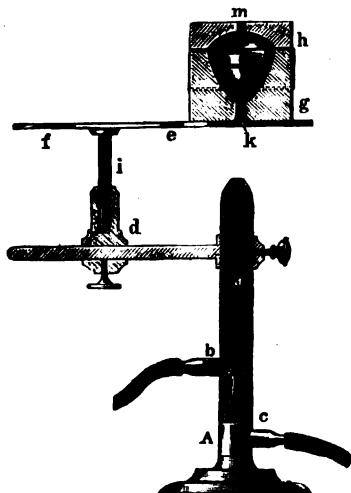


Fig. 60.



Fig. 59.



Hirschwald⁴⁾ hat diesen Schmelzofen für die Benutzung einer mit Gebläse versehenen Bunsenflamme eingerichtet. Der Brenner *A* (Fig. 59) hat ein inneres Rohr *a*, welches durch den Ansatz *c* Gebläseluft erhält und ein äusseres, dem Leuchtgas durch das Seitenrohr *b* zugeführt wird. Die Flamme tritt von unten in den auf einem Träger *ef* stehenden Ofen *g*, welcher aus Graphit oder Gascokes hergestellt ist. Der Träger *ef* sitzt lose in dem nach allen Richtungen hin verstellbaren, an den Brenner angeschraubten Stativ *d* und kann leicht im Kreise bewegt werden. In neuester Zeit werden auch von Th. Fletscher in Warrington kleine, sehr zweckdienliche Gasinjectionöröfchen von Chamotte angefertigt, zur Erhitzung von der Seite her eingerichtet. Ihre Construction ist aus Fig. 60 ersichtlich.

Reagentien.

I. Zur Reduction: Holzkohlen- und Graphitpulver, Stärkemehl und der Plattner'sche Reductionsfluss, bestehend aus 10 Gewthln. Soda, 13 Thln. Potasche, beide völlig trocken, 5 Thln. Boraxglas und 5 Thln. Stärkemehl.

II. Zum Solviren: Borax, Phosphorsalz, Boraxglas verglaste Borsäure und das genannte Plattner'sche Flussmittel.

III. Zur Oxydation: Bleiglätte oder Bleioxychlorid.

IV. Zum Präcipitiren oder Entschwefeln: Eisenfeile und Eisendraht von der Stärke einer mittleren Stricknadel.

V. Zum Concentriren: gepulvertes metallisches Arsen, gesiebtes Probirblei, Silber in Form von Blech, das in Streifen geschnitten wird. Goldkörnchen.

VI. Zum Rösten: Kohlenstaub und Ammoniumcarbonat.

VII. Als Schmelzdecke, abgeknistertes und gepulvertes Kochsalz.

Silber.

A. Ofenproben.

Ansiedeproben für Nichtlegirungen. Um zu Ende des Processes ein einwägbares Silberkorn zu bekommen, muss man von vornherein die Höhe der Einwäge und die Anzahl gleichzeitiger Proben nach dem Silbergehalt des Erzes bemessen. Bei weniger als 1 Proc. nimmt man 5 g, bei 1 bis 2 Proc. 2,5 g, bei reicheren 1 g bis 0,5 g für jede Probe, deren Zahl zwischen 2 und 10 schwankt. Die abgewogene Substanz vermischt man auf einem Ansiedescherben (Fig. 32) mit Kornblei, dessen Menge je nach dem Gehalt an Kupfer und Nickel das 6- bis 20fache des Probegutes beträgt, und überstreut sie mit ungefähr 1 g Boraxglas.

Die solcher Weise beschickten Proben werden mit der Gabelkluft (Fig. 42) in die rothglühende Muffel gebracht und rasch eingeschmolzen, wobei man die Temperatur um so höher nimmt, je strengflüssiger die Erze sind. Nach 20 bis 25 Minuten, wenn auf der flüssigen Masse keine umgeschmolzenen Theile mehr umherschwimmen und am Rande ein deutlicher Ring geschmolzener Schlacke sichtbar wird, ist die erste Phase des Processes, das Heissthun, beendet und es folgt die zweite, das Kaltthun. Man öffnet die Muffelmündung, damit die Hitze sich etwas vermindert und Luft zu der Probe treten kann, bis bei fortdauernder Oxydation des Bleies und der sonstigen Metallverbindungen die Schlacke soweit zunimmt, dass sie die ganze Oberfläche bedeckt. Dann schliesst man die Muffelmündung wieder und heizt nach, damit das zweite Heissthun die geschmolzene Masse dünnflüssig mache. Dies erleichtert die Trennung der Schlacke vom Blei bei dem nach etwa 10 bis 15 Minuten erfolgenden Ausgiessen des Schmelzgutes in mit Kreide oder Röthel ausgestrichene Ingussbleche. Sind die Bleikönige darin erkaltet, so entschlackt man sie sorgfältig und bringt sie durch Hämmern in eine rundliche Form.

Bei sehr armen Erzen findet dann eine Concentration solcher Bleikönige statt, indem mehrere auf einem Scherben, nöthigenfalls mit einem kleinen Boraxzusatz, von Neuem geschmolzen, verschlackt und zu einem Gesamtkönig vereinigt werden.

Nun folgt das Abtreiben des silberhaltigen Bleies (Werkbleies). Dies geschieht zunächst im ersten Heissthun auf zuvor ausgetrockneten (abgeäthmeten) Capellen durch schnelles Einschmelzen in der geschlossenen Muffel. Ist damit das Treiben eingeleitet, so wird, sobald die Oberfläche des geschmolzenen Metalles glänzend geworden und zu dampfen beginnt, die Muffelmündung geöffnet und das Schüren unterbrochen, damit keine Verflüchtigung des Silbers eintritt. In dieser Periode des Kaltthuns wird das Korn immer silberhaltiger, indem das in Oxyd verwandelte Blei sich in kleinen Glätteschüppchen mehr und mehr absondert und von der Capelle aufgenommen wird. Die Bildung krystallinischer Glätte (Federglätte) am Rande des Metalles zeigt an, ob die Temperatur richtig genommen ist. Beim fortschreitenden Treiben nehmen die Glätteschüppchen an Grösse zu und lagern sich netzartig an einander (das Blumen), worauf die Hitze gesteigert wird, damit die Capelle die letzten Reste von Bleioxyd absorbire. Die Oxydschicht des Metalles wird zunehmend dünner und spiegelt in den Regenbogenfarben, bis das Blicken des Silbers erfolgt, die Erscheinung des starren, dunklen Silberkorns. Dann zieht man zur Abkühlung und zur Vermeidung des Spratzens die Capellen vor, nimmt sie heraus und sticht die noch heissen Silberkönige mit der Kornzange aus, bürstet sie auf der Unterseite rein und wägt sie aus. Das erhaltene Silber ist bis auf 0,2 bis 0,3 Proc. chemisch rein, erreicht aber um ein Geringes nicht den vollen, im Grossen ausbringbaren Silbergehalt des Erzes, weil im Laufe des Verfahrens, besonders beim Abtreiben, etwas Silber verloren wird (Capellenzug).

Tiegelprobe für silberarme Substanzen, welche das Silber gediegen oder an Salzbildner und Schwefel gebunden enthalten, besonders bei Anwesenheit von Eisen. 5 g der feingepulverten Substanz werden in einem glattwandigen Thontiegel mit 40 g eines aus 1,5 Thln. Glätte, 0,15 Thln. Potasche und 0,08 Thln. Mehl bestehenden Flussmittels vermischt, mit weiteren 20 g Glätte versetzt und mit etwa 4 g Borax überstreut. (Andere Beschickung: 50 g Glätte, 2 g Weinstein, 12 g Soda und Kochsalzdecke). Man setzt den Tiegel in einen Windofen und zwar auf eine 10 cm hohe glühende Cokesschicht, füllt den leeren Raum um den Tiegel mit Holzkohlen, lässt $\frac{1}{4}$ Stunde bei unbedecktem Ofen schmelzen, setzt dann den Dom auf, und lässt, nachdem man Kohlen nachgefüllt hat, nochmals $\frac{1}{4}$ Stunde schmelzen. Dann wird der Tiegel ausgegossen, der Bleikönig entschlackt und wie oben abgetrieben.

Legirungen. Solche, welche schon genügend Blei enthalten, wie Werkblei, werden für sich abgetrieben. Andere, bleiärmere, wie Amalgam und silberreiches Kupfer, erhalten bei der Cupellation einen Bleizusatz. Sind aber schwer oxydirbare Metalle vorhanden, wie bei Schwarz- und Garkupfer, Messing, Argentan, so ist vor dem Abtreiben ein Ansieden mit Blei erforderlich.

B. Löthrohrproben.

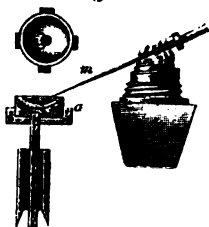
Ansiedeprobe für Erze. Ein Centner (= 0,1 g) Substanz wird in der Mengkapsel mit einem Löffelchen Boraxglas und der 5- bis 15fachen Menge Probirblei sorgfältig gemengt. (Die Bleischwären betragen bei weniger als 7 Proc. Kupfer oder 10 Proc. Nickel 5, bei Kupferglanz 15, Kupferindig und Buntkupfererz 12, Fahlerz, Kupferkies und Silberkupferglanz 10, Zinnkies und Bournonit 7, Kupferstein, Bleispeise und Kobaltspeise 10 bis 12.) Die so vorbereitete Probe wird in den

Sodapapiercylinder gethan, auf Kohle oder im Kohlentiegel (Fig. 61) mit der Reductionsflamme behandelt, wobei man zur Erreichung aller Stellen durch Neigung der

Fig. 61.



Fig. 62.



Kohle oder des Thoncyllinders wiederholt eine Wendung der Probe bewirkt. Wenn die Schlacke neben der flüssigen Bleikugel ebenfalls Kugelform angenommen und völlig dünnflüssig ist, richtet man, um flüchtige Stoffe zu entfernen, eine nicht zu starke Oxydationsflamme auf das Korn, bis dasselbe etwa eine Minute lang in stark rotirender Bewegung gewesen ist. Dann

lässt man erkalten, sticht Blei und Schlacke aus, trennt beide durch Hammerschläge von einander und bringt den Bleikölnig in Würfelform.

Das Abtreiben geschieht in zwei Perioden, dem Haupttreiben und dem Feintreiben.

Das Haupttreiben besteht darin, dass man das Werkblei auf einer ausgeglühten Capelle der Oxydationsflamme aussetzt, derart, dass die Spitze der blauen Flamme das Korn berührt (Fig. 62). Ist das Blei gut im Treiben, so führt man die Löthrohrspitze etwas weiter in die Flamme ein, so dass nur der äussere Flammtheil das Blei trifft; dieses verwandelt sich nach und nach in Oxyd (Glätte), welches sich um das Korn ansammelt und erstarrt. Man bringt durch Neigen und Drehen der Capelle das Blei wiederholt auf eine andere Stelle und unterbricht die Operation, sobald das Korn bei silberarmen Erzen die Grösse eines Senfkornes, bei silberreicheren eine drei- bis fünfmal so grosse Gestalt angenommen hat.

Beim Feintreiben bringt man das im Haupttreiben zurückgebliebene, auf eine neue abgeäthmete Capelle gesetzte Bleikorn durch die steil nach unten gerichtete Oxydationsflamme zum Schmelzen und Treiben, lenkt dann die Flamme auf die das Korn unmittelbar umgebende Capellenmasse, welche glühend bleiben muss, um die sich bildende Glätte beständig aufzunehmen, und um die Probe, ohne dass die Flamme sie berührt, im Treiben zu erhalten. Sobald das Blicken des Silbers erfolgt, zieht man langsam, um das Spratzen zu vermeiden, das Korn von der Flamme zurück und lässt es erkalten. Das Korn wird dann vorsichtig von der Capelle genommen und, wenn es über 0,1 mg wiegt, abgewogen. Ist es leichter, so giebt die Bestimmung der Grösse mit Hülfe des Harkort-Plattner'schen Silberprobenmaasses genauere Resultate. Da aus dem gefundenen Durchmesser durch Rechnung (beziehungsweise durch Tabellen) das Gewicht bestimmt wird, so ist es nöthig, dass das Korn eine völlig kugelige Gestalt hat, was, wenn es nicht der Fall, durch nochmaliges Treiben mit einer geringen Menge Blei erzielt wird. Nicht völlig kugelige Körner können mit Hülfe des Rueger'schen⁶⁾ und des Kleritj'schen⁶⁾ Messinstrumentes festgestellt werden. Goldschmidt⁷⁾ empfiehlt die mikroskopische Grössenbestimmung mit Hülfe des Ocularmikrometers.

Legirungen, welche nicht, wie Werkblei und Frischblei, genügend Blei enthalten, werden vor dem Abtreiben wie folgt behandelt: Wo Silber den vorwiegenden Bestandtheil bildet (gediegen Silber, Blicksilber, Brandsilber, Werksilber, Silbermünzen), schneidet man die Substanz in kleine Stückchen und nimmt auf 50 bis 80 mg 1 Ctr. Probirblei und $\frac{1}{2}$ Löffel Borax. Ist Kupfer vorhanden (Amalgamir Silber), so wird die Bleimenge auf 2 bis 7 Ctr. erhöht. Silberarme Legirungen (Schwarzkupfer, Garkupfer, Messing, Argentaun etc.) erfordern auf $\frac{1}{2}$ Ctr. Probirguth 10 Ctr. Probirblei und etwa $\frac{1}{2}$ Ctr. Borax. Von silberhaltigen Blei- oder Wismuthverbindungen werden 2 bis 5 Ctr. zuvörderst auf Kohle mit einem Löffelchen Boraxglas oxidirend eingeschmolzen. — Silberamalgam wird in einer an einem Ende zugeschmolzenen und zur Kugel ausgeblasenen Glasröhre durch Erhitzen vom Quecksilber befreit und auf Kohle mit Probirblei (2 bis 3 Ctr. auf 1 Ctr. Substanz) unter einer Decke von Boraxglas reducirend geschmolzen.

Gold.

A. Ofenprobe.

Die Ansiedeprobe, für alle Erze verwendbar, wird genau so ausgeführt wie die entsprechende Silberprobe; das bei armen Erzen vorzunehmende Concen-

trationsverfahren ist so zu bemessen, dass ein Goldsilberkorn von mindestens 50 bis 100 mg erhalten wird.

Das Abtreiben entspricht ebenfalls dem beim Silber beschriebenen Verfahren, mit dem Unterschiede, dass im letzten Stadium, weil das Gold strengflüssiger ist, eine grössere Hitze erforderlich wird, welche dann bewirkt, dass keine Federglätte bleibt. Ein geringer Verlust (Capellenzug) findet hierdurch statt.

Die dann folgende Scheidung (Quartation) des Goldes vom Silber geht nur dann vollständig von Statten, wenn der Silbergehalt ungefähr das $2\frac{1}{2}$ fache des Goldes beträgt. Was an dieser Silbermenge fehlt, muss vor der Scheidung zugesetzt werden. Die Farbe einer Goldsilberlegirung giebt einen ungefähren Anhalt für den nöthigen Zusatz. Ist sie tiefgelb, so setzt man das $2\frac{1}{2}$ fache, hellgelb das 2 fache, weiss das gleiche Gewicht Silber zu. Um sicher zu gehen, ist indessen eine Vorprobe zu empfehlen. Man wägt ein Goldsilberkorn ab, plattet es aus, kocht es in einem Goldsolutionskolben mit Salpetersäure von 1,2 spec. Gew., bis rothe Dämpfe nicht mehr entweichen, digerirt zweimal mit heissem Wasser und decantirt die Silberlösung. Dann füllt man mit kaltem Wasser auf, stülpt den Goldglühtiegel über den Hals des Kölbchens und kippt dieses um, so dass sein voller Inhalt in den Tiegel gelangt. Man giesst darauf das überflüssige Wasser ab, trocknet und glüht den Rückstand und bestimmt das Gewicht des Goldes.

Bei der Hauptprobe wird das gefundene Verhältniss von Gold zu Silber auf $1:2\frac{1}{2}$ bis 3 gebracht, indem man das bei der Ansiedeprobe erhaltene Korn mit dem erforderlichen Gewichte Silberschnitzel in eine Bleidüte bringt. Der Silberzusatz unterbleibt natürlich, wenn genug oder sogar zu viel Silber vorhanden ist. Im letzteren Falle wird das Gold bei der Quartation in Staubform erhalten; während beim richtigen Verhältnisse das Goldplättchen (gewöhnlich über Draht zu Röllchen gewickelt) die Form behält.

Die Bleidüte mit der Beschickung wird dann auf einer Capelle in der Muffel abgetrieben, die erhaltenen Körner werden ausgestochen, abgeputzt, ausgeplättet und aufgerollt. Dann wird die Quartation, wie bei der Vorprobe beschrieben worden, vorgenommen, mit der Abänderung, dass die Röllchen dreimal mit Salpetersäure ausgekocht werden.

Legirungen von Gold und Kupfer (Münz- und Probegold, Goldwaaren etc.) werden mit der 32fachen Menge Blei und der 3fachen Menge Silber abgetrieben, und dann der Quartation unterworfen.

Bei dem hohen Werthe des Goldes ist die Genauigkeit des Probirens von grösster Wichtigkeit und deshalb pflegt man mehrere Analysen, die unter einander

Fig. 63.



scharf stimmen müssen, zugleich zu machen und zur Controle eine Legirung von genau bekanntem Goldgehalt mit zu analysiren. Hat man eine Anzahl solcher Bestimmungen vorzunehmen, so erweist sich der Apparat von Johnson Matthey & Co.⁸⁾ (Fig. 63 bis 69), durch Ersparniss an Zeit und Säure, als sehr nützlich.

Zur Aufnahme der Röllchen dienen die fingerhutförmigen Platingefässe *K*, von denen eine grosse Zahl in das Porzellangestell *B* passen, welches in das mit

Fig. 64.



Fig. 65.



Fig. 66.



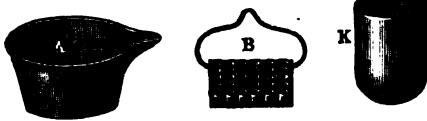
Fig. 67.



Fig. 68.



Fig. 69.



schwacher Salpetersäure gefüllte und durch den Gasbrenner *b* erwärmte Kochgefäss *A* gesenkt wird. Von dort treten die Dämpfe in den Condensator *C*, aus dem die verdichteten Tropfen nach unten abfliessen, während das Nichtcondensirte durch das Rohr *a* in den Schornstein entweicht. Wenn rothe Dämpfe nicht mehr entwickelt werden, bringt man das Gestell *B* mittelst des Hakens *H* in das mit etwas stärkerer Säure gefüllte Kochgefäss *A'*, wechselt nochmals mit *A* ab, und wäscht darauf das Gestell sammt den Proben im Gefäss *G* mit Wasser aus. Dann bringt man mittelst Handhabe *E* die Tiegel *K* mit den darin befindlichen Röllchen in die von einer Thonmuffel umgebene Platinmuffel *F* und glüht sie bei mässiger Hitze, damit kein Gold am Platin haften bleibt.

Balling⁹⁾ empfiehlt bei der Quartation des Goldes an Stelle des Silbers Cadmium anzuwenden, welches den Vortheil bietet, dass die Schmelzung im Porzellantiegel über der Lampe vorgenommen werden kann, dass Verluste durch Verflüchtigung oder Capellenzug beim Abtreiben nicht entstehen und dass Goldkupferlegierungen keiner besonderen Capellation bedürfen. Man fügt vom Cadmium, wie bei der Quartscheidung mit Silber, die $2\frac{1}{2}$ fache Menge hinzu, bezw. bei Vorhandensein von Silber das zur Ergänzung nöthige Gewicht, und nimmt die Schmelzung mit einer Decke von Cyankalium im Porzellantiegel vor. Nach dem Zusammenschmelzen lässt man abkühlen, beseitigt das über dem Korne befindliche Cyankalium durch Lösen in Wasser, behandelt das Korn, ohne es auszu-platten, im Solutionskölbchen mit Salpetersäure, wie bei Anwendung von Silber, kocht das Gold mit Wasser aus, glüht es im Porzellantiegel über der Bunsenflamme oder in der Muffel und wägt es nach dem Erkalten aus.

B. Löthrohrproben.

Nichtlegirungen. Ansiedeprobe. Man verfährt auf gleiche Weise, wie bei Silber angegeben worden ist, indem man die Probe mit Probirblei und Borax beschickt und bei Anwesenheit von Kupfer den Bleizusatz entsprechend erhöht. Durch eine Vorprobe ermittelt man den Silbergehalt des Erzes, um danach ungefähr bemessen zu können, wie viel Probeposten erforderlich sind, damit ein Goldsilberkorn erhalten wird, welches eine zum Auswiegen hinreichende Quantität Gold enthält; bei 0,1 Proc. Silbergehalt bedarf man deren 24, bei 0,25 Proc. 10 bis 15, bei einigen Procenten 3 bis 5. Von den Werkbleikörnern werden im Haupttreiben immer 2 bis 3 zugleich auf einer Capelle behandelt, wonach die Concentration sämmtlicher Könige auf einer neuen Capelle vorgenommen und das Goldsilberkorn zum Feintreiben gebracht wird.

Quartation. Ist das Korn weiss, so wird es mit dem gleichen, wenn hellgelb, mit dem doppelten und wenn dunkelgelb, mit dem dreifachen Gewichte Silber nebst etwas Boraxglas auf Kohle durch die Reductionsflamme zusammengeschmolzen. Man plattet und glüht die Legirung aus, rollt das Blättchen zusammen und digerirt es im Porzellanschälchen zweimal mit Salpetersäure. Dann süsst man wiederholt mit heissem Wasser aus, trocknet den Rückstand, glüht ihn im Platinlöffel über der freien Spirituslampe und wägt das Gold. Ist die Menge des letzteren sehr gering, so schmilzt man den Rückstand mit 1 Ctr. Probirblei und etwas Boraxglas im Sodapapiercylinder auf Kohle, treibt das Werkblei ab und misst das Goldkorn.

Legirungen, die nur aus Gold und Silber bestehen, werden wie oben angegeben geschieden. Ist aber Kupfer mit vorhanden, so schmilzt man 30 bis 50 mg Probegut mit $3\frac{1}{2}$ bis 8 Ctr. (je nach dem ungefähren Kupfergehalt) Probirblei

unter einer Boraxglasdecke auf Kohle reducirend zusammen, treibt das gewonnene Werkblei ab und scheidet Gold und Silber wie oben.

Kupfer.

A. Ofenproben.

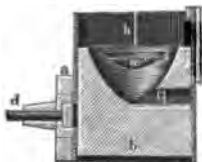
Die Methoden auf trockenem Wege sind so zeitraubend, kostspielig und ungenau, dass sie fast überall den nassen Proben haben weichen müssen. Die Löthrohrprobe hingegen ist sehr genau.

Das Princip der trocknen Proben [der deutschen und der englischen (cor-nischen)] ist folgendes: Da das Kupfer eine grössere Verwandtschaft zum Schwefel und eine geringere zum Sauerstoff hat, als die es begleitenden Metalle (Eisen, Zink, Wismuth, Blei, Antimon, Arsen), so verschlacken diese, nachdem das Probegut geröstet und mit reducirenden (schwarzer Fluss) und solvirenden (Borax, Glas) Mitteln geschmolzen ist, und gehen nur in geringem Grade in das Kupfer (Schwarzkupfer) über. Dieses wird durch oxydirendes, solvirendes Schmelzen (Garmachen) in Garkupfer verwandelt, indem die oxydirtten Metallbeimischungen entweder durch Borax verschlackt oder durch Abtreiben mit Blei beseitigt werden.

B. Löthrohrproben.

Nichtlegirungen. Ein Centner Probirgut (0,1 g) wird mit dem dreifachen Volumen Kohlenstaub oder 20 bis 30 mg Graphit, und wenn durch Anwesenheit von Schwefelantimon oder -wismuth ein Sintern zu erwarten ist, auch mit 50 mg reinem Eisenoxyd sorgfältig gemischt und die Beschickung auf einem mit Röhnel ausgestrichenen Thonschälchen ausgebreitet. Dieses wird auf den Platindraht (Fig. 58) des Kohlenhalters (Fig. 70) gestellt und mit Hülfe der in den Canal *q* geleiteten Oxydationsflamme zum schwachen Glühen erwärmt. Ist der Kohlenzusatz verbrannt, so verreibt man die Röstprobe im Achatmörser und behandelt sie von Neuem auf die eben beschriebene Weise, was so lange wiederholt wird, als noch Dämpfe durch den Geruch wahrzunehmen sind. In der Regel genügen zwei Röstungen.

Fig. 70.



Schwarzmachen. Von der gerösteten Probe beschickt man 1 Ctr. mit 100 bis 150 mg Soda (je nach Höhe des Quarzgehaltes), 50 mg Boraxglas und 30 bis 50 mg Probirblei, füllt das Gemisch in einen Sodaprobircylinder und behandelt denselben in einem Kohlentiegel (Fig. 53) mit der Reductionsflamme, bis sich eine einzige Metallkugel neben einer schwarzen oder grauen (nicht von Kupferoxydul etwa röthlich gefärbten) Schlacke ausscheidet, welche auch unter der Loupe keine Metallkugeln mehr aufweist. Wenn dieses aber noch der Fall, so muss die Schmelzung unter Zusatz von 50 mg Soda fortgesetzt werden. Ist das Korn dunkelgrau oder schwarz und ohne Metallglanz, so ist ein Schwefelgehalt vorhanden, der eine reducirende Behandlung des Kornes auf Kohle mit der doppelten Menge Probirblei und etwas Boraxglas erheischt, bis bei der Abkühlung Metallglanz hervortritt.

Garmachen. Nachdem das bleihaltige Kupferkorn mit einer nahezu gleichen Menge verglaste Borsäure auf Kohle schnell geschmolzen ist, lenkt man die oxydirende Flamme so auf die Borsäure, dass nur diese davon getroffen wird, nicht aber zugleich das Korn, welches immer mit der einen Seite den Glasfluss, mit der anderen die Kohle berühren muss. Wenn dann das Korn eine grüne Farbe annimmt, bedeckt man Korn und Glas mit einer schwächer geblasenen Reductionsflamme, welche das Kupfer vor Oxydation und Spritzen schützt. Nach einer Weile zeigt die blaugrüne Farbe des Kupfers die vollendete Gare an, worauf man die Probe erkalten lässt und das erstarrte Korn mittelst der Pincette aus der noch weichen Schlacke nimmt. Das Korn muss die charakteristische rothe Farbe haben und geschmeidig sein; die Schlacke darf weder roth gefärbt, noch mit rothen Streifen durchzogen sein. Ist dies dennoch der Fall, so muss das Glas nochmals auf Kohle reducirt werden, wobei sich das zurückgebliebene Kupfer in kleinen Körnchen ausscheidet, die man in der Reductionsflamme mit dem zuvor abgetrennten Kupferkorn vereinigt.

Kupferlegirungen müssen je nach ihrer Zusammensetzung verschieden behandelt werden. Bezüglich der einzuschlagenden Verfahren muss auf Plattner's Probirkunst verwiesen werden.

Blei.

A. Ofenproben.

Das Blei kann auf trockenem Wege nicht mit voller Genauigkeit bestimmt werden, weil es in höherer Temperatur flüchtig ist, in Schlacke und Lech übergeht und daher Verlust erleidet, und weil es andererseits leicht reducirbare Metalloxyde aufnimmt und dadurch zu hohe Werthe geben kann. Die unten beschriebenen Methoden sind die genauesten und deshalb in häufigstem Gebrauche. Nasse Proben sind sehr umständlich und werden deshalb wenig angewendet. Die Löthrohrproben geben den Gehalt um 1 bis 3 Proc. zu niedrig an.

Für geschwefelte Verbindungen: 1) Belgische Probe. 10 bis 50 g Probegut werden mit der gleichen bis doppelten Menge schwarzem Fluss und etwas Borax in einen schmiedeeisernen Tiegel gethan, mit einer 5 mm starken Kochsalzdecke versehen und nach Verschliessen des Tiegels im Windofen allmählig bis zur Rothgluth erhitzt. Man lässt dann den Tiegel etwas erkalten und giesst den Inhalt in einen angewärmten und mit Graphit verriebenen Einguss, trennt das Korn von der Schlacke und schmilzt diese im benutzten Tiegel nochmals mit etwas Potasche und Mehl, um etwa zurückgebliebenes Blei auf gleiche Weise zu gewinnen. Auf der Friedrichshütte bei Tarnowitz wird diese Probe in der Weise ausgeführt, dass zwei Porten von je 50 g Erz mit 20 g eines aus 8 Thln. Potasche und 1 Thl. Mehl bestehenden Gemisches und 10 g Borax beschickt werden. Die Bleigehalte beider Proben dürfen höchstens um 1,5 Proc. von einander abweichen¹⁰⁾.

2) Probe mit schwarzem Fluss, für geschwefelte Verbindungen mit mehr Erden. 5 g Substanz werden in eine Bleitute (Fig. 37) gebracht, in welche man einen etwa 2 bis 3 cm langen, starken Eisendraht gestellt hatte, mit 15 g schwarzem Fluss (bei basischen Gangarten noch mit 2 bis 3 g Borax) beschickt und mit einer 5 mm hohen Kochsalzschicht bedeckt. Zur Erzielung einer reducirenden Atmosphäre wird ein Stückchen Holzkohle zu oberst aufgelegt. Die Tute wird dann mit dem abgeschlagenen Fusse einer schon gebrauchten geschlossen, verkittet und $\frac{1}{2}$ bis $\frac{3}{4}$ Stunde im Windofen (oder ohne Deckel im Muffelofen) erhitzt. Man lässt dann erkalten, zerschlägt die Tute und trennt durch Aushämmern den Bleiregulus vom Eisendraht.

B. Oxydische Erze. 5 g Probegut werden mit 15 g schwarzem Fluss und, wenn strengflüssige Erden zugegen, mit noch 5 g Boraxglas unter einer Kochsalzdecke in einer Bleitute etwa $\frac{1}{2}$ Stunde im Muffelofen oder etwas kürzere Zeit im Windofen erhitzt.

C. Bleilegirungen müssen auf nassem Wege probirt werden.

B. Löthrohrproben.

A. Röstreductionsprobe für schwefelbleihaltige und Kupfer enthaltende Mineralien, kupferhaltigen Bleistein und bleihaltigen Kupferstein. Ein Probircentner wird auf einem mit Röthel ausgestrichenen Thonschälchen wiederholt mit der doppelten Menge Kohlenpulver geröstet, bis keine riechenden Dämpfe mehr entweichen. Schmilzt die Probe leicht, so setzt man ihr 50 mg Eisenoxyd hinzu. Das Röstproduct wird dann behufs Reduction mit 100 mg wasserfreier Soda und 30 bis 50 mg Boraxglas gemengt, in einen Sodapapiercylinder gethan und in einem mit Kohle ausgefüllten Thontiegelchen geschmolzen, nachdem man den leeren Raum bis zum aufgelegten Deckel (Rostschälchen) mit Kohlenstaub ausgefüllt hat und den Tiegel am Platindraht ohne Schutzblech in einen Kohlenhalter (Fig. 55) eingehängt hat. Nach 8 bis 10 Minuten langer Einwirkung einer in horizontaler Richtung bis an die äussere Mündung des Canals gerichteten Flamme ist der Process in der Regel beendet. Sehr zweckdienlich ist auch der Hirschwald'sche Apparat (Fig. 59) mit verticaler Flammenrichtung. Die Bleikörnchen werden aus der zerklüfteten Schlacke abgeschlämmt und auf Kohle zusammengeschmolzen. — Ein im Blei vorhandener Kupfergehalt kann mit Hülfe von Borsäure, wie oben beim Garmachen des Kupfers beschrieben, ermittelt werden; Silber durch Abreiben des erhaltenen Kupferkorns mit dem 15fachen Gewichte Probirblei.

B. Niederschlagsprobe für geschwefelte Bleiverbindungen, welche zugleich andere Schwefel- oder Arsenmetalle enthalten. — Bleierze mit Arsen, Antimon oder erheblichen Mengen von Schwefelkieis werden zunächst im Thonschälchen bei gelinder Hitze ohne Kohlenstaub, antimonreiche unter Zusatz von 50 mg Eisenoxyd geröstet. 100 mg des Röstgutes werden mit einem Stückchen Eisendraht im Gewichte von 30 bis 50 mg und mit 300 mg eines aus 10 Gewthln. Soda, 13 Thln. Potasche, 5 Thln. Boraxglas und 5 Thln. trockenem Stärkemehl bestehenden

Reductionsflusses ungemischt in einen Thontiegel gethan und mit 600 mg abgeknistertem Kochsalz bedeckt. Bleiarmen Proben wird noch 50 bis 80 mg Feinsilber zur Ansammlung des resultirenden Bleies beigegeben. Der Thontiegel wird mit einer durchbohrten Deckkohle verschlossen und dann in einem Kohlenhalter, wie oben beschrieben, erhitzt, anfangs gelinde, später, wenn die Gasentwicklung im Tiegel nicht mehr hörbar ist, stärker. Nach 4 bis 5 Minuten ist der Process beendigt. Der Tiegel wird, sobald er abgekühlt ist, zerschlagen; dann trennt man mit ein paar Hammerschlägen das am Eisen haftende Bleikorn von der Schlacke und danach auf gleiche Weise das Blei vom Eisen. Ist Feinsilber zugesetzt gewesen, so ergibt dessen Gewichtszunahme den Bleigehalt.

C. Reductionsprobe für oxydische Substanzen. Diese werden auf gleiche Weise behandelt wie oben beschrieben, nur wendet man ein etwas kleineres Stückchen Eisendraht (25 bis 30 mg) und ein um 25 bis 30 mg grösseres Quantum Stärkemehl zur Beförderung der Reduction an.

Wismuth.

A. Ofenproben.

Die trocknen Proben auf Wismuth haben mit dem Umstande zu kämpfen, dass einerseits die Flüchtigkeit des Metalles Verluste bringt, andererseits das in ähnlicher Weise wie Blei abgeschiedene Metallkorn zugleich andere reducirte Metalle enthalten kann. — Complicirte Wismuthverbindungen müssen auf nassem Wege analysirt werden.

Tutenprobe für schwefelfreie Erze. 5 g werden in einer Tute mit 15 g schwarzem Fluss und 2,5 bis 5 g Boraxglas sowie mit einer Kochsalzdecke versehen und etwa $\frac{1}{2}$ Stunde in nicht zu starkem Muffelfeuer geschmolzen. Geschwefelte Substanzen erfordern die Beigabe eines Eisendrahtstückchens, wie bei Blei angegeben worden ist. In Joachimsthal hat sich die folgende Beschickung besser bewährt: 5 g Erz werden mit 2 g Soda, 1 g Eisenfeilspänen unter einer Kochsalzdecke geschmolzen. Ist Bleiglanz vorhanden gewesen, so muss das bleihaltige Korn auf nassem Wege vom Bleigehalt befreit werden. Ein anderes Verfahren entspricht der Plattner'schen Löthrohrprobe: 5 g Erz werden mit einem dicken Eisendraht (1,25 bis 1,5 g), 2,5 bis 10 g Silberschnitzeln, 15 g schwarzem Fuss, 1,5 bis 2,5 g Borax und mit einer oberen Kochsalzlage in einer Bleitute eingeschmolzen. Das resultirende Metallkorn ist geschmeidig genug, um vom Eisendrahte bequem getrennt zu werden. Beim Gewichte muss das zugefügte Silber in Abzug gebracht werden. Enthält das Erz Arsen oder Antimon, so muss es zuvörderst geröstet werden; bei grossem Arsengehalt ist Glühen in bedeckter Tute vorzuziehen.

Die Rose'sche Probe mit Cyankalium besteht darin, dass man die Substanz mit dem fünffachen Gewichte des Reagens in einem grossen Porzellantiegel schmilzt, die Schmelze mit Wasser auszieht, den Metallkönig mit Alkohol trocknet und ihn dann wägt.

B. Löthrohrproben.

Schwefelfreie Substanzen. Kommt beim Erwärmen der Probe in der an einem Ende zugeschmolzenen Röhre ein Arsengehalt zum Vorschein, so muss dieser zunächst dadurch beseitigt werden, dass man 100 mg der Probe im bedeckten Thontiegel innerhalb eines Kohlenhalters zum schwachen Glühen bringt. Sobald Dämpfe nicht mehr entweichen, lässt man den Tiegel, ohne den Deckel zu lüften, erkalten. Dann fügt man hinzu ein Stück Eisendraht von etwa 30 mg Gewicht, 50 bis 200 mg Silberschnitzel (je nach Höhe der zu erwartenden Wismuthmenge) und 300 mg des Reductionsflusses, wie er bei der Bleiprobe beschrieben worden, endlich noch eine Schmelzdecke von Kochsalz. Der Thontiegel wird mit einer durchbohrten Deckkohle verschlossen und im Kohlenhalter etwa 5 Minuten lang geglüht. Wenn der Tiegel sich abgekühlt hat, zerschlägt man ihn und trennt das am Boden befindliche Metallkorn von der Schlacke und von dem unveränderten Eisendraht. Enthielt die Substanz Arsenmetalle, so findet sich der Eisendraht nicht mehr vor, dafür aber eine aus zwei Metallgemischen bestehende Kugel, welche sich durch vorsichtige Hammerschläge in Silberwismuth und Speise spalten lässt. In jedem der beiden Fälle muss vor dem Wägen das Korn durch Schmelzen mit etwas Boraxglas auf Kohle gereinigt werden. Vom Gewichte ist die angewandte Silbermenge abzurechnen. — Enthielt die Probe Kupfer und Blei, so findet sich, falls ersteres im geschwefelten Zustande und in nicht erheblicher Menge vorhanden war, nur Blei im Metallkorn. Zur Trennung dieser Metalle muss der nasse Weg eingeschlagen werden.

Oxydische Wismutherze und -verbindungen, sowie Chlorwismuth werden, wenn sie frei von beigemengten leicht reducirbaren Metalloxyden sind, im Thontiegel mit Reductionsfluss eingeschmolzen. Kupfer-, Nickel- und Kobaltoxyd oder -salze werden entweder durch Schwefelung abgeschieden oder durch Arseniciren zur gleichzeitigen Bestimmung vorgerichtet. Letzteres Verfahren wird weiter unten bei der Nickel-Kobaltprobe beschrieben werden; ersteres besteht darin, dass gleiche Mengen Probegut und Schwefel in einem im Kohlenhalter befindlichen Thontiegel so lange erhitzt werden, bis keine blaue Flamme mehr wahrzunehmen ist. Die weitere Behandlung ist dann die gleiche, wie oben beschrieben.

Z i n n.

A. Ofenproben.

Deutsche Zinnprobe. 5 g Probegut werden mit 0,75 bis 1 g Kohlenstaub gemischt und in eine feuerbeständige Kupfertute gethan, mit 15 g schwarzem Fluss (dem man noch 1 bis 1,5 g Boraxglas beifügt) versehen und mit einer Lage Kochsalz bedeckt. Nachdem man auf diese noch ein Kohlenstückchen gelegt, wird das Ganze $\frac{3}{4}$ bis 1 Stunde im Wind- oder Muffelofen oder $\frac{1}{2}$ Stunde im Gebläseofen erhitzt; nach dem Erkalten wird das Zinnkorn herausgeschlagen und gewogen. Sollten in der Schlacke noch Zinnkörnchen vorhanden sein, so müssen sie ausgeschlämmt werden. Auch empfiehlt sich in diesem Falle die Ansammlung derselben in Kupfer, nach der Winkler'schen Bronzeprobe¹¹⁾.

Cornische Zinnprobe. Man erhitzt einen Graphittiegel in einem gut zu heizenden Windofen bis zur Rothgluth, nimmt dann den Tiegel heraus und füllt ihn mit der aus 50 bis 100 g Erz, 25 bis 30 g Anthracitpulver und etwas Flussspath bestehenden Beschickung, worauf er geschlossen und 20 bis 25 Minuten lang geglüht wird. Sobald der Tiegelinhalt in Fluss gerathen, rührt man ihn mit einem eisernen Stabe um und bringt ihn nochmals auf 5 bis 10 Minuten zum Glühen. Dann gießt man, indem man mittelst eines Holzstabes die Schlacke zurückhält, das Zinn in eine eiserne Barrenform. In der Schlacke enthaltene Zinnkörnchen sind auszuschlämmen und mit zu wiegen. Wenn das Zinnkorn nicht weiss, glänzend und ductil, sondern gelb, spröde, uneben rund oder krystallinisch ist, so ist das Zinn unrein. Die cornische Probe steht der deutschen an Genauigkeit nach, giebt aber einen Maassstab für die Beurtheilung der Qualität des Zinns.

Levol's Cyankaliumprobe¹²⁾. 2 g gerösteter und erforderlichen Falles zur Beseitigung der Oxyde von Eisen, Kupfer etc. mit Salzsäure behandelter Zinnstein werden mit 0,5 g Holzkohlenpulver im Porzellantiegel eine halbe Stunde lang in der Muffel geglüht. Dann fügt man 0,7 g gepulvertes Cyankalium hinzu, glüht nochmals 5 Minuten lang und wägt nach der Abkühlung den gebildeten Zinnkönig. Diese Probe ist schnell und genau (bis auf $\frac{1}{2}$ Proc.).

B. Löthrohrproben.

Vorbereitung. Vor der Reduction muss das Probegut 5 Minuten lang in einem kleinen Porzellangefässe mit Salzsäure digerirt werden, um Eisen-, Kupfer- oder Wismuthoxyd zu extrahiren. — Enthält die Probe Schwefel oder Arsen, so muss zuvor auch noch eine Röstung mit Kohlenstaub, wie bei Blei beschrieben, vorgenommen werden.

Schlacken werden in der Weise vorbereitet, dass man die feingeriebene und geschlämmte Probe (etwa eingemengte Zinnkörner sammelt und wägt man sofort) mit der 15- bis 18 fachen Menge Kaliumbisulfat aufschliesst. Man löst alsdann das geschmolzene Salz in warmem Wasser auf, setzt etwas Salzsäure hinzu und sammelt den Rückstand auf einem Filter, welches man verbrennt, um in der Asche das zur Reduction geeignete Oxyd zu haben.

Die eigentliche Probe. Man versetzt 100 mg Substanz mit 100 mg Soda (mit 150 mg, wenn jene kieselensäurehaltig ist) und mit 30 mg Boraxglas, thut das Ganze in einen Sodapapiercylinder und nimmt die Schmelzung in einem mit Kohle ausgekleideten Thontiegel nach dem bei Blei beschriebenen Verfahren vor.

Probe für Zinnlegirungen. Der trockne Weg ist nur für solche Verbindungen zu verwerthen, welche kein Blei enthalten, also Glocken- und Kanonenmetall und bleifreie Bronze. Diese Substanzen werden zunächst auf die beim Garmachen des Kupfers beschriebene Weise behandelt, wobei das Zinn vom Glase aufgenommen wird. Dieses wird sorgfältig getrennt, zerstossen und nach Zusatz von 50 mg Soda in einen Sodapapiercylinder gethan, um in einem mit Kohle ausgekleideten Thontiegel eingeschmolzen zu werden.

Nickel und Kobalt.

A. Ofenproben.

Plattner'sche Probe. Dieselbe erstreckt sich gleichzeitig auf Nickel und Kobalt, weil diese Metalle in Erzen und Hüttenproducten fast immer zusammen vorkommen. Wegen ihrer schweren Schmelzbarkeit kann man sie nicht in der Gestalt eines Metallkornes erhalten, sondern scheidet sie ab als constante Arsenverbindungen Ni_3As mit 60,7 Proc. Nickel und Co_2As mit 61,1 Proc. Kobalt. — Kupfer darf nur in geringem, den Nickelgehalt keinesfalls übersteigenden Grade vorhanden sein, sonst muss es auf nassem Wege abgeschieden werden. Die Einwage ist so zu bemessen, dass das darzustellende Korn 0,4 bis 0,6 g wiegt. Bei armen Erzen nimmt man daher 5 g, bei mittelreichen 1,5 bis 2,5 g, bei ganz reichen 0,5 bis 0,6 g. Schwefelhaltige Substanzen müssen mit Kohlenstaub und darauf mit Ammoniumcarbonat abgeröstet werden. Ist die Probe soweit vorbereitet, so wird sie folgenden Processen ausgesetzt.

Arseniciren. Die Substanz wird mit der 1- bis $1\frac{1}{2}$ -fachen Menge Arsen innig verrieben und das Gemisch in einer bedeckten Kupfertute so lange in der hellrothglühenden Muffel erhitzt, bis Arsendämpfe nicht mehr entweichen oder eine Arsenflamme nicht mehr vorhanden ist (10 bis 15 Minuten). Bei hohem Kobaltgehalt muss diese Operation wiederholt werden.

2) **Reducirend-solvirendes Schmelzen.** Dies geschieht in einer Kupfertute (der zuvor benutzten, falls noch tauglich) mit 10 bis 12,5 g schwarzem Fluss, einem Löffelchen voll Borax und zwei Löffelchen Glaspulver, unter Kochsalzdecke und darauf gelegtem Kohlenstück. — Falls Blei vorhanden, legt man auf die arsenicirte Substanz noch ein Stück dicken Eisendrahts; bei geringem Eisengehalt fügt man 2 bis 3 Proc. Eisenfeile, bei Anwesenheit von Wismuth 10 bis 12 Proc. Kornblei hinzu, damit sich statt eines spröden Kornes ein ductiles bilde, welches vom spröden Speisekönig leicht abgeschieden werden kann. Das Schmelzen geschieht bei geschlossener Muffelmündung in $\frac{1}{2}$ - bis $\frac{3}{4}$ -ständiger heller Rothgluth. Man lässt dann erkalten und trennt den Speisekönig von Schlacke und etwa anhaftendem Metall.

3) **Verschlackung des Arseneisens.** Man setzt ein oder zwei Spleisscherben (Fig. 33) in die mit Holzkohle ringsum belegte Muffel, erhitzt sie zur Weissgluth und schliesst sie, um der Abkühlung vorzubeugen. Dann schüttet man mit dem Eintragslöffel (Fig. 45) erst 1 bis 2 g Borax auf den Scherben, und sobald der Borax bei geschlossener Muffel geschmolzen ist, trägt man den Speisekönig ein. Dieser wird unter Anwendung einer sehr hohen Temperatur bei geschlossener Muffelmündung eingeschmolzen, wobei er sich schuppt, indem das an der Oberfläche in Oxyd verwandelte Arseneisen von dem in stetiger Bewegung begriffenen Korn herabsinkt und vom Borax aufgenommen wird. Dieser Process ist beendet, wenn der trübe gewordene König blank wird. Dann nimmt man den Scherben mit der Zange heraus, lässt den König erkalten und kühlt ihn durch Eintauchen in Wasser vollends ab. Die Schlacke ist dunkelgrün bis schwarz, oft mit einem von Kobalt herrührenden bläulichen Scheine. Bei hohem Eisengehalt gelingt die Verschlackung desselben erst nach wiederholtem Einschmelzen.

4) **Desarseniciren.** Um überschüssiges Arsen zu entfernen, glüht man den König in einem bedeckten Eintränscherben (Fig. 32), welcher, von Holzkohlenpulver umgeben, in der gelbroth glühenden Muffel $\frac{1}{4}$ bis $\frac{1}{2}$ Stunde lang erhitzt wird. Man wägt das erkalte Korn von Ni_3As und Co_2As und glüht von Neuem bis zum constanten Gewicht.

5) **Verschlackung des Arsenkobalts.** Dies geschieht auf die gleiche Weise wie die Verschlackung des Arseneisens, nur ist eine noch höhere Temperatur erforderlich. Der Process ist beendet, wenn auf dem Korne hellgrüne Schüppchen von basischem Nickelarseniat sichtbar werden. Der Scherben wird dann aus dem Feuer genommen und wie beim Arseneisen gekühlt, das Korn gewogen und der Kobaltgehalt aus der Gewichts Differenz ermittelt.

War die Probe kupferhaltig, so bleibt mit dem Arsennickel das Kupfer als Cu_2As zurück. Ist der Kupfergehalt ein hoher, so muss der nasse Weg zur Trennung eingeschlagen werden. Ist Kupfer in geringerer Menge vorhanden als Nickel, so kann man es auf folgende Weise trennen. Man verschlackt das Arsennickel, indem man das mit der 6- bis 8-fachen genau gewogenen Menge Gold versetzte Korn zu auf einem Garscherben eingeschmolzenen Phosphorsalz (statt Borax) bringt. Sobald der König blank wird und er nicht mehr raucht, ist die Operation beendet. Von dem Gewicht der erhaltenen Goldkupferlegirung wird

die zugesetzte Quantität Gold abgerechnet, die danach verbleibende Menge Kupfer wird auf Cu_3As (mit 71,7 Proc. Cu) berechnet und dieses Gewicht von dem des zur Probe verwandten Königs abgezogen. Die Differenz ergibt den Nickelgehalt.

Die Probe ist etwas umständlich und stellt an den Probirer eine gewisse Anforderung hinsichtlich Regulirung der Temperatur und Erkennung der vollendeten Processe; sie giebt aber schneller als der nasse Weg nahezu gleich sichere Resultate.

B. Löthrohrproben.

1) Arsenreiche Nickel- und Kobaltverbindungen, welche weder Kupfer oder Wismuth, noch viel Schwefel enthalten.

Man glüht 100 mg Probegut mit 50 mg Soda und 15 mg Boraxglas in einem Kohlentiegel (Fig. 53) so lange mit der Reductionsflamme, bis sich eine Metallkugel gebildet und Schlacke abgeschieden hat. Das Korn wird mit Wasser abgeschreckt und nach Trennung von der Schlacke auf Kohle mit der Reductionsflamme eingeschmolzen, um zu erfahren, ob Eisen anwesend, welches der Bildung constanter Arsenmetalle hinderlich ist. Wird das Korn schnell blank, so ist Eisen nicht zugegen, und man kann vorsichtig weiter glühen, um das überschüssige Arsen zu vertreiben. Sobald Dämpfe von letzterem nicht mehr entweichen, ist die Operation bis zum Wägen vollendet.

War das Korn nicht gleich blank geworden, so muss Boraxglas zugesetzt und das Eisen verschlackt werden. Wird dann die Oberfläche des Kornes glänzend, so verfährt man weiter wie eben angegeben worden.

Hierauf wird mit einer etwas kräftigeren Reductionsflamme Kobalt auf die gleiche Weise wie Eisen verschlackt; dies ist als erfolgt anzusehen, wenn ein zum Faden ausgezogenes Theilchen Schlacke nicht mehr blau, sondern violett erscheint und auf dem König ein hellgrüner Anflug von basischem arsensauren Nickel-oxydul sichtbar wird. Im Falle eines hohen Kobaltgehaltes muss diese Operation wiederholt werden. Beim Auswägen ergibt die Differenz zwischen dem Gewichte des Arsennickelkorns und des Arsennickelkobaltkorns den Gehalt an Kobalt.

2) Arsenarme, schwefel- und schwefelmetallhaltige Kobalt- und Nickelverbindungen.

Diese Substanzen müssen zunächst auf einem Thonschälchen mit Kohlenpulver und später mit 50 bis 60 mg Ammoniumcarbonat abgeröstet und darauf arsenicirt werden. Zu dem Zwecke mengt man gleiche Theile Röstgut und gepulvertes metallisches Arsen zusammen, schüttet das Gemisch in eine an einem Ende zugeschmolzene Glasröhre und erhitzt langsam über der Spirituslampe. Nachdem das überschüssige Arsen sich am oberen Theile der Röhre verdichtet hat, schneidet man diese unterhalb des Sublimats ab und bringt die Arsenmetalle in ein Thontiegelchen, wo sie mit 300 mg Reductionsfluss und einer starken Schmelzdecke von Kochsalz (600 mg) beschickt werden. Hat eine Beschlagprobe auf Kohle die Anwesenheit von Blei oder Wismuth ergeben, und will man auch diese Metalle quantitativ bestimmen, so setzt man noch ein Stückchen Eisendraht (ca. 20 mg) und eine abgewogene Menge Silber (50 bis 100 mg) hinzu. Ohne diese Zusätze würden die Metalle in einem späteren Stadium des Processes durch Verflüchtigung beseitigt werden. Man bringt dann die im Thontiegel befindliche Substanz innerhalb des Kohlenhalters wie bei der Bleiprobe zum Schmelzen, um nach kaum 5 Minuten langem Blasen ein Metallkorn am Boden des Tiegels zu erhalten. Wenn jedoch der Gehalt an Kobalt den an Nickel übersteigt, oder beide Metalle nur in geringer Quantität vorhanden sind, so geht die Bildung des Königs schwer von Statten und macht es erforderlich, dass der gerösteten Substanz vor dem Arseniciren 15 bis 20 mg Eisenfeile zugemischt werden.

Im Falle man auf Blei und Wismuth Rücksicht genommen, trennt man diese mit Silber legirten Metalle mechanisch vom spröderen Korn der Arsenmetalle, schmilzt mit Boraxglas auf Kohle und bestimmt die Menge von Blei und Wismuth aus der Zunahme des angewandten Silbergewichtes. Die von der Legirung abgetrennten Arsenmetalle werden sammt der Schlacke mit Soda im Kohlentiegel unter der Einwirkung der Reductionsflamme zum Korn geschmolzen und durch fractionirte Verschlackung mit Boraxglas auf Kohle, wie oben angegeben, geschieden.

War Kupfer zugegen, so muss dieses noch vom Arsennickelkorn, welches das Kupfer als Drittelarsenmetall enthält, getrennt werden. Zu dem Zwecke setzt man eine abgewogene Menge Gold (80 bis 100 mg) hinzu, verschlackt Nickel mit Hülfe von Phosphorsalz, wiegt das kupferhaltige Goldkorn, und berechnet den Nickel- und Goldgehalt, wie bei der Ofenprobe dargelegt worden ist. Ist Kupfer in erheblichem Maasse vorhanden, so muss es auf nassem Wege bestimmt werden.

K o b a l t.

Ofenproben.

Ausser der im Vorstehenden beschriebenen quantitativen Ausmüttelung kommt hinsichtlich des Kobalts noch die hüttenmännische Prüfung des Blaufarbenglases (Smalte) in Betracht. Sie erstreckt sich auf die Qualität und Intensität der mit Kobalterzen herstellbaren Farbe.

Man wägt eine grössere Anzahl Proben ab, jede nach Maassgabe des Kobaltgehaltes zu 1 bis 5 g und röstet sie ungleich lange in der Muffel, die erste Probe 15 Minuten und jede weitere um 10 bis 15 Minuten länger; eine Probe bleibt ungeröstet. Jede dieser Proben wird in zwei gleiche Gewichtstheile behufs Verwendung zu folgenden Versuchen getheilt.

1) Prüfung des Farbentons. 1 Gewthl. Probe wird mit 3 Thln. fein gepulvertem, von Metalloxyden freiem Quarz und 2 Thln. Potasche beschickt und das Gemisch in einem kleinen Thontiegel oder in einem Bleischerben mittelst starken Muffelfeuers eingeschmolzen. Wenn sich, nach etwa 4 Stunden, eine klar fließende Glasmasse gebildet hat, zieht man mit der Zange eine Probe, schreckt sie in Wasser ab und zerstösst sie in einem Stahlmörser zu groben, eckigen Körnern, welche vom feinen Pulver durch Sieben gesondert und auf weisses Papier gestreut werden. Die best gefärbte Probe ergibt dann den geeignetsten Röstgrad.

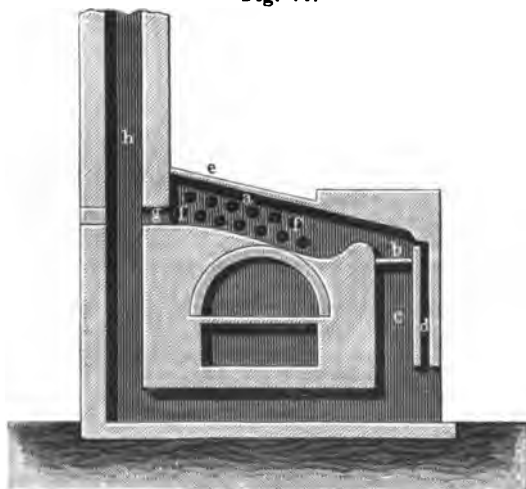
2) Prüfung der Intensität. Man mengt die ausgewogenen Probeposten mit ungleichen Mengen Quarz an, 1 : 1 bis 10, und setzt jeder Parthie 50 Proc. des Gewichtes Potasche zu. Das Einschmelzen und die weiteren Operationen entsprechen völlig der vorigen Prüfung, nur dass die Smalte nicht auf die Güte der Farbe, sondern auf deren Intensität geprüft wird, wobei als Anhaltspunkt der Vergleich mit vorhandenen Musterfarben (Grundmuster) dient. Je grösser der Sandzusatz zur Erzielung einer bestimmten Farbe war, um so besser ist das angewandte Erz.

Quecksilber.

A. Ofenproben.

Destillationsproben. Von dem Probegut werden je nach dem Reichtume der Erze 125 g bis zu 1000 g, wenn gediegen Quecksilber enthaltend, für sich

Fig. 71.



gekocht, worauf dieses abgegossen, das Quecksilber mit Fliesspapier getrocknet und dann gewogen wird. Da die Probe nicht sehr genau ist, werden stets mehrere Untersuchungen zugleich vorgenommen, und aus den Ergebnissen der Durchschnitt berechnet.

sonst mit 50 bis 100 Proc. schwarzem Fluss in einer eisernen oder thönernen Retorte zum Rothglühen erhitzt. Bedient man sich einer thönernen Retorte, so muss man der Probe noch 50 Proc. Eisenfeile zusetzen. Das übergehende Quecksilber wird in einer anlutirten, durch Wasser kühl gehaltenen Vorlage aufgefangen. Als Ofen benutzt man einen Windofen oder, wo viele Untersuchungen vorzunehmen sind, einen besonderen Galeerenofen (Fig. 71), in welchem die Destillirgefässe durch die Oeffnungen *f* gesteckt werden. Das überdestillirte Quecksilber wird sammt dem im Retortenhalse verdichteten und durch Auswischen gesammelten Metalle mit Wasser auf-

In Ydria beschickt man die 140 g betragenden Proben mit etwa drei Löffel gepulvertem Kalk und erhitzt das Gemisch in eisernen Destillirröhren. In Almaden bedient man sich Glasröhren und setzt dem Erze 100 Proc. Kalk und 10 Proc. Soda zu.

Rose¹³⁾ empfahl die Benutzung eines Verbrennungsofens, wie er bei organischen Analysen verwandt wird. Man füllt die Verbrennungsröhre in der Weise, dass die mit 100 Proc. Kalk gemischte Substanz vorn und hinten von einer Lage Kalk eingeschlossen ist. Das offene Ende der Röhre wird zu einer Spitze ausgezogen, diese wird nach unten gebogen und unter Wasser gesetzt.

Eschka's Amalgamprobe¹⁴⁾ wird in einem Porzellantiegel vorgenommen, dessen oberer Rand eben geschliffen ist, damit ein aufgesetzter goldener Deckel mit concaver Oberfläche fest schliesst. Die Höhlung dient dazu, den Deckel mit Wasser kühl zu halten. Das Probegut, 1 bis 5 g je nach Reichthum, wird mit 50 Proc. Eisenfeile gemischt und im Tiegel noch 5 bis 10 mm hoch mit diesem Material bedeckt. Wegen des Bitumengehaltes der meisten Quecksilbererze ist es rathsam, der Eisenfeile etwas Mennige zuzusetzen und bei besonders bitumenreichen Erzen, wie z. B. Strupp, statt der Decke von Eisenfeile eine solche von Mennige anzuwenden. Die Erwärmung geschieht ganz allmählig von unten her, etwa 10 Minuten lang, mittelst einer Spiritus- oder Gaslampe. Die Gewichtszunahme des vor Anstellung der Probe gewogenen Golddeckels ergiebt den Quecksilbergehalt. Die Eisenfeile muss fettfrei sein, doch spült man trotz dieser Bedingung aus Vorsicht stets das Amalgam mit Alkohol oder Aether ab. Der Deckel wird durch Glühen unter einer Esse wieder vom Quecksilber befreit, wobei ebenfalls, namentlich im Anfange, nur eine gelinde Hitze anzuwenden ist.

B. Löthrohrproben.

Destillationsprobe nach Domeyko. 50 mg Substanz werden mit 75 bis 80 mg gepulverter Bleiglätte in einer an einem Ende zugeschmolzenen und im stumpfen Winkel umgebogenen Glasröhre mittelst einer Spirituslampe allmählig bis zur Erweichung des Glases erhitzt. Dann treibt man mit der Flamme die in der Kniebiegung verdichteten Quecksilberkügelchen etwas weiter fort, schneidet die Röhre nach dem Erkalten unterhalb des Sublimats ab, sammelt dieses vorsichtig und wiegt es aus.

Amalgamverfahren nach Küstel. 50 bis 100 mg Probegut schüttet man in eine an einem Ende zugeschmolzene gerade Glasröhre, fügt das 3- bis 4fache Volumen trockner Soda hinzu und schiebt zuletzt ein spiralartig gerolltes dünnes Goldblech von 300 bis 400 mg Gewicht soweit in die Röhre, bis es mit der Soda in Berührung kommt. Man erhitzt die aufrecht gehaltene Röhre erst über der Spirituslampe, dann mit Hilfe des Löthrohres, zieht darauf mit einem Draht die Goldblechspirale vorsichtig aus der Röhre und ermittelt die Gewichtszunahme des angewandten Goldes.

Eisen.

A. Ofenproben.

Um den wirklichen Eisengehalt eines Erzes zu ermitteln, oder um die darin enthaltenen Oxydationsstufen des Eisens quantitativ zu bestimmen, muss man sich des nassen Weges bedienen. Der trockne dient dazu, die Menge des ausbringbaren Roheisens, welches bis zu 10 Proc. Nebenbestandtheile (Kohlenstoff, Phosphor, Silicium, Mangan u. s. w.) enthalten kann, festzustellen und Anhaltspunkte für die geeignetste Beschickung der Erze zu gewinnen (Möllerprobe). Auch kann man von der Beschaffenheit des gewonnenen Roheisens auf dessen Verwendbarkeit in der Technik schliessen.

Die Beschickung des Probegutes ist je nach der Zusammensetzung des Probegutes eine sehr verschiedene, und muss danach bemessen werden, dass sie mit den erdigen Bestandtheilen des Erzes eine gut fließende Schlacke liefert. Man setzt daher den kalkigen Erzen Thon und Quarz zu, den thonigen Kalk und Flussspath und den quarzigen Flussspath oder Kalk und Thon. Ledebur¹⁵⁾ empfiehlt den Erzen, deren erdige Bestandtheile durch qualitative Versuche vorher festzustellen sind, folgende Zuschläge zu geben:

	Auf 1 Thl. Erz	Gewichtstheile	Zuschlag
A. Für reiche Erze mit nicht deutlich erkennbarer Gangart:			
1. Gare, möglichst eisenfreie Eisenhohofenschlacke	0,5		
2. Gleiche Theile Glas und kohlenaurer Kalk	0,5		
B. Für quarzige Erze, sowie für eisenreiche Frisch- und Schweiss-			
schlacken:			
a) Bei gleichzeitiger Anwesenheit von Thonerde und			
Kieselsäure.			
3. 1 Thl. Glas und 4 Thle. kohlenaurer Kalk	0,5	bis	0,7
b) Bei thonerdereinen Erzen.			
4. 1 Thl. Thon und 2 Thle. kohlenaurer Kalk	0,5	„	0,7
C. Für vorwiegend thonige Erze (Thoneisenstein):			
5. Kohlenaurer Kalk	0,25	„	0,4
6. 1 Thl. Glas und 2 Thle. kohlenaurer Kalk (bei geringem			
Kieselsäuregehalt)	0,4	„	0,6
D. Für kalkige Erze:			
7. 1 Thl. eisenfreier Thon und 2 Thle. Quarz	0,3	„	0,5

Den Zuschlägen 1 bis 6 setzt man, wenn die Natur des Erzes zweifelhaft ist, $\frac{1}{4}$ Gewthl. Flusspath zu, um auf alle Fälle eine Schmelzung zu erzielen.

Am besten ist es, die Zusammensetzung des Probegutes durch eine chemische Analyse genau zu ermitteln und nach deren Ergebniss die Beschickung so zu berechnen, dass entweder eine dem Doppelsilicat der Kalk- und Thonerde entsprechende Schlacke mit 56 Proc. Kieselsäure, 30 Proc. Kalkerde und 14 Proc. Thonerde (Bodemann) entsteht oder eine dem einfachen Silicat annähernd correspondirende, mit 38 Proc. Kieselsäure, 47 Proc. Kalkerde und 14 Proc. Thonerde (Percy).

Deutsche Probe. 3 bis 5 g des gepulverten Probegutes werden mit der Beschickung, von welcher man etwas zurückbehält, in der Mengkapsel gemischt, das Gemenge dann in einen ausgefütterten Kohlentiegel gethan und mit dem Reste der Beschickung überdeckt. Oben darauf setzt man einen Holzkohlepfropf, lutirt dann einen Thondeckel auf den Tiegel, indem man für entweichende Gase eine kleine Oeffnung lässt und kittet den Tiegel auf den Untersatz, wonach dann die Schmelzung im Wind- oder im Sefström'schen Gebläseofen vorgenommen werden kann. Das Anheizen muss allmählig vor sich gehen und geschieht am besten von oben her, indem man auf die aufgeschichteten kalten Kohlen glühende legt, und das Feuer nach unten dringen lässt. Wenn das Feuer gut im Gange, steigert man, unter fortwährender Ersetzung der verzehrten Kohlen, die Temperatur von 10 zu 10 Minuten, indem man beim Windofen die Register weiter öffnet und beim Gebläseofen immer mehr Gebläseluft zuführt, bis zuletzt 15 bis 20 Minuten lang völlige Weissgluth geherrscht hat. Beim Windofen ist nach $1\frac{1}{2}$ bis 2 Stunden, beim Gebläseofen eine halbe Stunde früher die Schmelzung beendet. Man lässt dann die Kohlen niederbrennen, nimmt mit der Eisentiegelzange (Fig. 44) den Tiegel heraus, stösst ihn auf eine feste Fläche, damit die Eisentheile durch die Schlacke sinken und sich am Boden des Gefässes zu einem König vereinigen. Dann lässt man erkalten, nimmt König und Schlacke heraus, trennt sie im Mörser von einander und wägt das Metall sammt etwaigen, mittelst eines Magneten aus der gepulverten Schlacke hervorgezogenen Eisenkörnchen.

Dann wird der König auf dem Amboss zerschlagen, Sprödigkeit und Farbe der Bruchfläche beachtet, um daraus Schlüsse auf die Qualität und Verwendbarkeit des Roheisens zu ziehen. Ebenso erkennt man die Richtigkeit der Beschickung an der gut geflossenen, hellen, nicht von Eisen grün gefärbten Schlacke.

Englische Probe. Diese wird in einem unausgefütterten Thon- oder Graphittiegel und mit grösseren Mengen Materials (bis zu 70 g) ausgeführt. Ausser der passenden Beschickung setzt man 20 bis 25 Proc. Kohlenpulver hinzu. Der Tiegel wird im Windofen allmählig bis zur Weissgluth erhitzt.

B. Löthrohrprobe.

Unter wesentlicher Zuhülfenahme des nassen Weges kann man sowohl den Eisengehalt als die besonders in Betracht kommenden Nebenbestandtheile eines Erzes für praktische Zwecke hinreichend genau ermitteln. Hinsichtlich der Beschreibung des etwas umständlichen Verfahrens wird auf Plattner's Probirkunst 5. Aufl. S. 631 verwiesen.

Brennmaterialien.

A. Ofenproben.

Die zur docimatischen Untersuchung kommenden Brennstoffe sind Holz, Torf, Braunkohle, Steinkohle, Holzkohle, Cokes und Briquettes. Die Prüfung erstreckt sich auf äussere beim Brande hervortretende Eigenschaften, auf Bestimmung der Feuchtigkeit, des Aschengehaltes, der Ausgiebigkeit an Kohle, Cokes oder Gas und auf die Ermittlung des Wärmeeffectes.

1. Vorprüfung. Man wirft nussgrosse Stückchen in die heisse Muffel oder auf das Holzkohlenfeuer eines kleinen mit Dom versehenen Windofens und beobachtet, ob sie sich leicht oder schwer entzünden, ob sie mit heller oder stark russender, mit langer oder kurzer, mit ruhiger oder prasselnder Flamme brennen. Ferner bei Kohle, ob sie zusammenbackt oder zerspringt und ob sie Geruch entwickelt. Die hierdurch in Erfahrung gebrachten äusseren Eigenschaften des Brennstoffes sind für die Beurtheilung seiner Verwendbarkeit nicht unwesentlich.

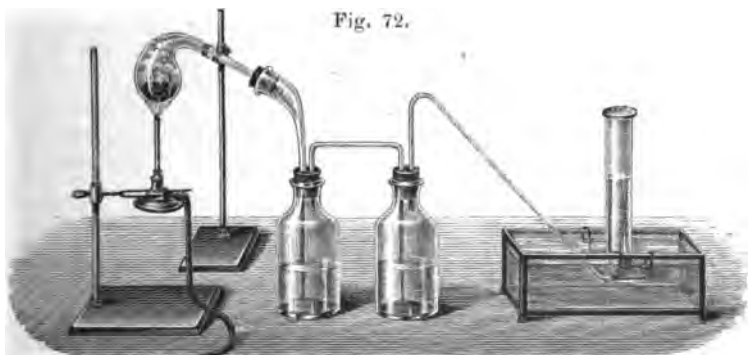
2. Hygroskopischer Wassergehalt. Man füllt einen ausgewogenen Porzellantiegel mit 5 g des grob zerkleinerten Materials, legt ein Stückchen weisses Papier darauf und setzt den mit Deckel verschlossenen Tiegel auf die Dauer von 1 bis 2 Stunden in ein Luftbad von 110° bis 120°C. (von 150° bei Kohle und Cokes), wobei sich das Papier nicht bräunen darf. Dann lässt man im Exsiccator erkalten und wägt schnell. Trocknen und Wägen wird bis zum constanten Gewicht wiederholt. Die Gewichtsabnahme ergibt den Feuchtigkeitsgehalt.

3. Kohlen- und Cokesausbeute. 5 bis 10 g des zu untersuchenden Körpers, in Form von kleinen Spänen bei Holz und von Pulver oder kleinen Stückchen bei anderen Materialien, werden in einer bedeckten Bleitute (Fig. 37) mittelst der Muffel langsam zur Rothgluth erhitzt. Wenn die am Deckel auftretende Flamme verschwunden ist, lässt man bei Luftabschluss erkalten und wägt den Rückstand.

Genauer werden die Resultate, wenn man die Probe im bedeckten Platintiegel vornimmt und nach Muck's¹⁶⁾ Vorschlag 1 g Substanz in einem Tiegel von 40 mm Höhe und 24 mm Bodendurchmesser über der Flamme einer Bunsen'schen Gaslampe bei 3 cm Abstand zwischen Flamme und Tiegelboden erhitzt.

Bei Steinkohlen wird die Beschaffenheit des Rückstandes beobachtet, ob feinsandig und schwarz (Sandkohle für Flammofen-, Kessel- und Stubenheizung), ob grau, fest, etwas bruchig (Sinterkohle für Verkokung), oder ob metallglänzend und fest (Backkohle für Verkokung, Vergasung und Schmiedefeuerung).

4. Gasergiebigkeit. Diese ergibt sich aus der Gewichtsabnahme bei der vorigen Probe nach Abzug des Wassergehaltes. Man bestimmt sie auch, indem man 5 g Steinkohle in einer Retorte (Fig. 72) über einer Gas- oder Spiritusflamme



schnell erhitzt, das Gas durch eine Waschflasche mit Kalk- oder Barytwasser und eine zweite mit Bleiacetatlösung leitet und es in einem Messcylinder auffängt.

5. Aschengehalt. Der bei der Verkohlungsprobe verbliebene Rückstand wird gepulvert und auf einem Röstascherben oder in einem Platinschälchen in die rothglühende Muffel oder besser, behufs Vermeidung nachtheiligen Luftzuges, in einen Gasofen gebracht und bis zum Verschwinden aller Kohlentheilchen geglüht. Auch kann man die Veraschung von zu Pulver zerkleinertem Steinkohle in einem

schräg gestellten bedeckten Platintiegel vornehmen, wobei man zur Beschleunigung des Verfahrens schliesslich die letzten Kohlentheilchen wiederholt mit Alkohol übergiesst, mit einem Platindraht umrührt und den Alkohol abbrennt.

6. Bestimmung des absoluten Wärmeeffectes. Diese wird in der Berthier'schen Methode ausgeführt, welche sich auf das Welter'sche Gesetz stützt, wonach die absoluten Wärmeeffecte der verschiedenen Brennmaterialien sich zu einander verhalten wie die zu ihrer Verbrennung erforderlichen Sauerstoffmengen, welche sich z. B. aus der Reduction eines Oxyds ergeben. Neuere Untersuchungen haben allerdings die Unrichtigkeit des Gesetzes ergeben, doch ist darum die Berthier'sche Methode nicht verlassen, weil sie für viele praktische Zwecke genügt und schnell ausführbar ist. Die Resultate fallen etwas zu niedrig aus, zumal bei solchen Materialien, welche wie Backkohle relativ reich an freiem, gleichfalls reducirend wirkendem Wasserstoff sind. Sind Schwefelverbindungen, z. B. Schwefelkies in grösserer Menge vorhanden, so wird die Probe werthlos. Als Oxyd wählte Berthier Bleioxyd (Bleiglätte) an, welches aber auf Forchhammer's Vorschlag dem leichter schmelzbaren Bleioxychlorid, bereitet durch Zusammenschmelzen von 3 Gewthln. Bleiglätte und 1 Thl. Chlorblei, gewichen ist.

Eigentliche Probe. Man vermengt 1 g der fein zerkleinerten Substanz (von Graphit 0,5 g) mit 40 g gepulvertem Bleioxychlorid, schüttet das Gemisch in eine Bleitute, fügt weitere 30 g des Reagens hinzu und bedeckt die Beschickung mit einer Lage von Glaspulver. Die bedeckte Bleitute wird dann in einem Muffel- oder Windofen anfangs gelinde, nach Beendigung des Aufschäumens schnell bis zur Rothgluth erhitzt, bis Dämpfe von Chlorblei auftreten. Dann lässt man erkalten, entschlackt den Bleikönig, reinigt ihn durch Abbürsten, bestimmt sein Gewicht und dividirt dasselbe durch die Menge der angewandten Substanz.

Will man an Stelle dieser Vergleichszahl den Brennwerth auf reinen Kohlenstoff beziehen, so muss man, da 1 Thl. Kohlenstoff so viel Sauerstoff verbraucht wie 34,5 Thle. Blei, das Gewicht des Bleiregulus durch 34,5 dividiren. Indem man dann mit 100 multiplicirt, ergibt sich das Verhältniss in Procenten.

Berechnung der Wärmeeinheiten (Calorien). Ein Theil reiner Kohlenstoff entwickelt bei der Verbrennung zu Kohlensäure 8080 Wärmeeinheiten. Dividirt man diese Zahl durch 34,5, so erhält man die Wärmeeinheiten, welche einem Gewichtstheil des Bleiregulus entsprechen, $8080 : 34,5 = 234,2$. Man hat mithin nur nöthig, diese Zahl mit dem Gewichte des Bleikönigs zu multipliciren, um den Brennwerth in Calorien auszudrücken.

B. Löthrohrproben.

Die meisten der obigen Proben lassen sich nach Chapman's¹⁷⁾ Methoden und deren Erweiterung durch Kerl¹⁸⁾ mit Hülfe des Löthrohres ausführen.

1. Bestimmung der Feuchtigkeit. 8 bis 10 kleine Kohlenstückchen im Gesamtgewichte von 100 bis 200 mg werden in einem Porzellanschälchen 4 bis 5 Minuten lang über der freien Spiritus- oder Oelflamme bis zum constanten Gewichte erhitzt. Ein über die Probe gelegtes Stück Papier darf sich dabei nicht bräunen. Decrepitirende Anthracitkohlen werden mit einem Uhrglase überdeckt.

2. Kohlen- bzw. Cokesausbeute. 150 bis 200 mg der zerkleinerten Substanz werden in einem eiförmigen Patingefässe (Fig. 73) innerhalb des Kohlenprismas 4 bis 5 Minuten lang bis zur Rothgluth erhitzt. Das Gefäss ist aus dünnem Blech gefertigt und mit einem nach unten gebogenen Henkel versehen, welcher das Umfallen verhindert, so dass die Wägungen im Tiegel vorgenommen werden können. Statt des Patingefässes genügt auch ein Thontiegel mit Deckschälchen, doch muss in diesem Falle die geglühte Masse zum Wägen herausgenommen werden.

3. Aschengehalt. 100 bis 150 mg des Brennmaterials oder besser der bei der vorigen Probe verbliebene Rückstand werden, fein gepulvert, im Platin- oder Thonschälchen innerhalb des Kohlenhalters so lange geglüht, bis keine unverbrannten Kohlentheilchen mehr vorhanden sind.

4. Bestimmung des absoluten Wärmeeffectes nach Berthier. Man mengt 20 mg des Brennstoffes mit 500 mg Bleioxychlorid, beides fein gepulvert, im Thontiegel, schüttet erst weitere 500 mg Bleioxychlorid auf und dann ein Gemisch von acht Löffelchen Glaspulver und ein Löffelchen Boraxglas und glüht den mit Deckschälchen versehenen Tiegel im Kohlenhalter mit aufgesetztem Kohlendeckel. Nach 8 bis 10 Minuten ist die Operation beendigt. Dann entschlackt man den Bleikönig, wägt ihn und dividirt sein Gewicht durch 20, um zu erfahren, welche Bleimenge von 1 Gewthl. des Brennmaterials reducirt werden kann. Die weitere Berechnung des Wärmeeffectes geschieht dann wie bei der Ofenprobe.

J. L.



Probirstein ist Kieselchiefer.

Prochlorit nannten als neue Species F. W. Clarke und T. M. Chatard *) ein dunkelgrünes, krystallinisch-schuppiges Mineral vom Fundry Run bei Georgetown in Delaware, Nordamerika, welches 25,45 Kieselensäure, 17,88 Thonerde, 24,98 Eisenoxydul mit etwas Mangan, 15,04 Magnesia, 0,67 Natron und 14,43 Wasser enthält. Kt.

Proidonina (Proidonit), nach A. Scacchi **) Fluorsilicium, beobachtet in Exhalationen des Vesuv der Eruption vom Jahre 1872. Kt.

Profin s. unter Orthrin (Bd. IV, S. 912).

Propan (Propylwasserstoff) $C_3H_8 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_3$. Das dritte Glied der Sumpfgasreihe, das Propan C_3H_8 , ist bisher verhältnismässig wenig untersucht worden. Schon bei gewöhnlicher Temperatur entwickelt sich aus dem rohen amerikanischen Steinöl ein explosives Gas, welches der eudiometrischen Untersuchung zufolge aus nahezu gleichen Volumtheilen C_2H_6 und C_3H_8 besteht ^{1) 2)}, ferner Butylwasserstoff, der sich unschwer isoliren lässt. Aus einigen Versuchen ³⁾ kann man schliessen, dass das Propan aus amerikanischem Petroleum eine bei ungefähr — 30° condensirbare Flüssigkeit sei; Genaueres ist indessen über die meisten physikalischen Eigenschaften des nicht unwichtigen Kohlenwasserstoffs noch nicht bekannt. — Zur Darstellung des Propans reducirt man ⁴⁾ Isopropyljodid mit Zinkdreispänen und verdünnter Salzsäure; die Gasentwicklung geht beim Abkühlen durch kaltes Wasser langsam aber regelmässig von Statten. Das Product wird zur Entfernung beigemengter Jodiddämpfe durch rauchende Schwefelsäure, Salpeterschwefelsäure und Kalilauge hindurchgeleitet. — Wenn man ⁵⁾ reines und trocknes Chloraluminium mit Normalpropyljodid in einer evacuirten Röhre einschmilzt und einige Stunden auf 180° bis 140° erhitzt, so bildet sich reines Propan. — Propan entsteht ferner ⁶⁾ durch Erhitzen von Allyljodid, Benzol, Toluol, Cumol, Aceton, Glycerin mit bei 0° gesättigter Jodwasserstofflösung auf 280°; die Umwandlung der aromatischen Kohlenwasserstoffe in Propan ist von Kohleabscheidung begleitet. — Propan ist wie seine Homologen in Wasser nur wenig löslich; dagegen löst 1 Vol. absoluter Alkohol 6 Vol. Propan. Die Derivate des Propans sind zahlreich und zum Theil sehr wichtig; in den meisten Fällen sind die von der Theorie vorausgesehenen Isomeren sämmtlich bekannt; dagegen dient in der Praxis niemals der schwer zugängliche Kohlenwasserstoff, sondern Substanzen wie Propylalkohol, Glycerin, Aceton als Ausgangsmaterial für deren Darstellung.

*) Jahr. Min. 1886, 2, S. 14 Ref. — **) Att. Accad. Napoli 1873, 6.

Propan: ¹⁾ E. Ronalds, Chem. Soc. J. [2] 3, p. 54; J. pr. Chem. 94, S. 420. — ²⁾ Fouqué, Compt. rend. 67, p. 1045. — ³⁾ Lefebvre, Ebend. 67, p. 1352. — ⁴⁾ Schorlemmer, Ann. Chem. 150, S. 210. — ⁵⁾ Köhnelein, Ber. 16, S. 561. — ⁶⁾ Berthelot, Bull. soc. chim. [2] 7, p. 53; 9, p. 178. — ⁷⁾ Schorlemmer, Ann. Chem. 150, S. 211; 152, S. 159. — ⁸⁾ Linnemann, Ebend. 161, S. 37. — ⁹⁾ Zander, Ebend. 214, S. 156. — ¹⁰⁾ Pierre u. Puchot, Ebend. 163, S. 266. — ¹¹⁾ Linnemann, Ebend. 136, S. 41. — ¹²⁾ Zander, Ebend. 214, S. 157. — ¹³⁾ Pribram u. Handl, Monatsh. Chem. 2, S. 645. — ¹⁴⁾ Friedel u. Silva, Zeitschr. Chem. 1871, S. 489. — ¹⁵⁾ Linnemann, Ann. Chem. 161, S. 62. — ¹⁶⁾ Cahours, Compt. rend. 31, p. 291. — ¹⁷⁾ Reynolds, Ann. Chem. 77, S. 124. — ¹⁸⁾ Reboul, JB. 1873, S. 321. — ¹⁹⁾ Eltekoff, Ber. 6, S. 558. — ²⁰⁾ Freund, Monatsh. Chem. 2, S. 638. — ²¹⁾ Reboul, Compt. rend. 76, p. 1271. — ²²⁾ Reboul, Ann. ch. phys. [5] 14, p. 460, 458. — ²³⁾ Friedel u. Ladenburg, Ann. Chem. 142, S. 315; 112, S. 236. — ²⁴⁾ Spring, Ber. 14, S. 758. — ²⁵⁾ Friedel u. Silva, Zeitschr. Chem. 1871, S. 683. — ²⁶⁾ Linnemann, Ann. Chem. 136, S. 48. — ²⁷⁾ Oppenheim, Ebend. 133, S. 383. — ²⁸⁾ Berthelot u. Luca, Compt. rend. 45, p. 178, 244. — ²⁹⁾ Fittig u. Pfeffer, Ann. Chem. 135, S. 359. — ³⁰⁾ Carius, Ebend. 124, S. 223. — ³¹⁾ Baeyer u. Liebermann, Ebend. 138, S. 196. — ³²⁾ Reboul, Bull. soc. chim. 39, p. 522. — ³³⁾ Geuther, Zeitschr. Chem. 1885, S. 29. — ³⁴⁾ Romburgh, Bull. soc. chim. 37, p. 100. — ³⁵⁾ Friedel u. Silva, Zeitschr. Chem. 1871, S. 535, 683; Bull. soc. chim. 34, p. 129. — ³⁶⁾ Bielohoubek, Ber. 9, S. 924. — ³⁷⁾ Spring u. Winssinger, Ebend. 16, S. 327. — ³⁸⁾ Hartenstein, J. pr. Chem. [2] 7, S. 313. — ³⁹⁾ Romburgh, Bull. soc. chim. 36, p. 553. — ⁴⁰⁾ Pinner, Ber. 10, S. 1057. — ⁴¹⁾ Berthelot, Ann. Chem. 155, S. 107. — ⁴²⁾ Cahours, Compt. rend. 31, p. 291; Ann. Chem. 76, S. 283. — ⁴³⁾ Borsche u. Fittig, Ann. Chem. 133, S. 114. — ⁴⁴⁾ Krafft u. Merz, Ber. 8, S. 1296. — ⁴⁵⁾ Linnemann, Ann. Chem. 161, S. 41. — ⁴⁶⁾ Pierre u. Puchot, Ebend. 163, S. 270. — ⁴⁷⁾ Brühl, Ebend. 203, S. 13. — ⁴⁸⁾ Zander, Ebend. 214, S. 159. — ⁴⁹⁾ Aronstein, Ber. 14, S. 607; 16, S. 391. — ⁵⁰⁾ Kekulé u. Schrötter, Ber. 12, S. 2279; Gustavson, J. russ. chem. Ges. 15, S. 61.

1. Bromsubstitutionsproducte.

Monobrompropan C_3H_7Br

existirt in zwei isomeren Modificationen, dem Normalpropylbromid $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2Br$ und dem Isopropylbromid $CH_3 \cdot CHBr \cdot CH_3$.

1) Normalpropylbromid $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2Br$ ist eine farblose, leicht bewegliche, angenehm riechende Flüssigkeit. Zur Darstellung behandelt man Normalpropylalkohol mit Bromwasserstoffgas, oder erhitzt denselben mit dem vierfachen Volumen rauchender wässriger Bromwasserstoffsäure auf 120^0 bis 130^0 ⁴⁶⁾, oder man fügt in einem langhalsigen Kolben zu 40 Thln. reinen Propylalkohols abwechselnd und in sehr kleinen Quantitäten 15 Thle. Phosphor (stets im Ueberschuss zu halten) und 140 bis 145 Thle. Brom ⁴⁶⁾. Siedepunkt $70,82^0$; spec. Gew.: bei $0^0 = 1,888$; bei $16^0 = 1,3577$ ⁴⁶⁾; bei $20^0 = 1,3529$ ⁴⁷⁾. Ausdehnungscoefficient $V = 1 + 0,0012239 t + 0,00000056696 t^2 + 0,000000013690 t^3$ ⁴⁸⁾. Verwandelt sich beim Erhitzen im Einschmelzrohr auf 280^0 allmählig und theilweise in Isopropylbromid, auf Grund intermediärer Bromwasserstoffabspaltung ⁴⁹⁾. Ebenso beim Kochen mit Bromaluminium, wobei gleichzeitig Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n+2} und C_nH_{2n} entstehen ⁵⁰⁾. Mit Schwefelwasserstoff und Wasser bildet sich ein krytallisirendes Hydrat ⁵¹⁾.

2) Isopropylbromid $CH_3 \cdot CHBr \cdot CH_3$ wird am zweckmässigsten dargestellt, indem man Isopropylalkohol mit Bromwasserstoffgas sättigt und auf 150^0 erhitzt ⁵²⁾. Es entsteht auch, wenn man 1 Vol. Propylenbromid mit 4 Vol. concentrirter, destillirter Jodwasserstoffsäure während 100 Stunden auf 150^0 erhitzt ⁵³⁾. Farblose Flüssigkeit vom Siedepunkt 60^0 bis 63^0 (739 mm) ⁵²⁾; 61^0 bis 63^0 ⁵³⁾; 59^0 bis $59,5^0$ ⁴⁷⁾. Spec. Gew.: bei $13^0 = 1,320$ ⁵²⁾; $= 1,319$ ⁴⁸⁾; bei $20^0 = 1,3097$ ⁴⁷⁾. Ausdehnungscoefficient ⁴⁸⁾ $V = 1 + 0,0012494 t + 0,000001887 t^2 + 0,000000006365 t^3$.

Dibrompropan $C_3H_6Br_2$

ist in den vier theoretisch möglichen Modificationen dargestellt worden.

1) Gewöhnliches Propylenbromid ($\alpha\beta$ -Dibrompropan) $CH_3 \cdot CHBr \cdot CH_2Br$. Wird durch Einleiten von Propylen gas in Brom dargestellt ⁵⁴⁾ ⁵⁵⁾ ⁵⁶⁾, und entsteht auch, wenn man Isopropylbromid und Brom ⁵³⁾ während einiger Stunden auf 150^0 oder Propylbromid und Brom 4 Stunden auf 130^0 bis 140^0 erhitzt ⁴⁶⁾. Siedepunkt: 145^0 ⁵⁴⁾; 143^0 ⁵⁵⁾; 140^0 bis 143^0 ⁵²⁾; $141,6^0$ ⁴⁶⁾; $141,5^0$ bis $141,9^0$ ⁵⁷⁾. Spec. Gew.: bei $15^0 = 1,954$ ⁵³⁾; bei $17^0 = 1,9463$ ⁴⁶⁾; bei $18^0 = 1,9307$ ⁵⁷⁾. Ausdehnungscoefficient ⁵⁷⁾: $V = 1 + 0,00091672 t + 0,0000012277 t^2 + 0,000000001201 t^3$. Das Propylenbromid entwickelt mit Eisessig und Zink unter stürmischer Reaction Propylen gas ⁴⁶⁾, ebenso mit Natriumamalgam in alkoholischer Lösung. Durch Erhitzen mit viel Wasser und Bleioxyd auf 140^0 bis 150^0 wird Aceton, Propionaldehyd und Propylen glycol gebildet ⁵⁸⁾, ebenso beim anhaltenden Kochen mit Wasser ⁵⁹⁾. Bei Einwirkung von Silberoxyd und Wasser entsteht nur Propionaldehyd ⁶⁰⁾. Alkoholisches Kali liefert zuerst zwei isomere Brompropylene und, im Ueberschuss angewendet, Allylen.

— ⁵¹⁾ Forcrand, Ann. ch. phys. [5] 28, p. 35. — ⁵²⁾ Linnemann, Ann. Chem. 136, S. 41. — ⁵³⁾ Ebend. 161, S. 57. — ⁵⁴⁾ Cahours, Ebend. 76, S. 284. — ⁵⁵⁾ Reynolds, Ebend. 77, S. 120. — ⁵⁶⁾ Wurtz, Ebend. 104, S. 244. — ⁵⁷⁾ Zander, Ebend. 214, S. 175. — ⁵⁸⁾ Eltekoff, J. russ. chem. Ges. 10, S. 212. — ⁵⁹⁾ Niederist, Ann. Chem. 196, S. 357. — ⁶⁰⁾ Beilstein u. Wiegand, Ber. 15, S. 1497. — ⁶¹⁾ Freund, Monatsh. Chem. 2, S. 639; J. pr. Chem. [2] 26, S. 371. — ⁶²⁾ Erlenmeyer, Ann. Chem. 197, S. 180. — ⁶³⁾ Roth, Ber. 14, S. 1351. — ⁶⁴⁾ Geromont, Ann. Chem. 158, S. 370. — ⁶⁵⁾ Reboul, Ann. ch. phys. [5] 14, p. 472. — ⁶⁶⁾ Zander, Ann. Chem. 214, S. 177. — ⁶⁷⁾ Niederist, Monatsh. Chem. 3, S. 840. — ⁶⁸⁾ Linnemann, Ann. Chem. 138, S. 125. — ⁶⁹⁾ Friedel u. Ladenburg, Zeitschr. Chem. 1868, S. 48. — ⁷⁰⁾ Reboul, Ann. ch. phys. [5] 14, p. 465, 478, 487. — ⁷¹⁾ Linnemann, Ann. Chem. 161, S. 67. — ⁷²⁾ Henry, Ebend. 154, S. 370; Ber. 3, S. 298. — ⁷³⁾ Tollens, Ebend. 156, S. 188. — ⁷⁴⁾ Reboul, Ann. ch. phys. [5] 14, p. 481, 478. — ⁷⁵⁾ Kolbe, J. pr. Chem. [2] 25, S. 393. — ⁷⁶⁾ Linnemann, Ann. Chem. 136, S. 64. — ⁷⁷⁾ Oppenheim, Ebend. 132, S. 124. — ⁷⁸⁾ Pinier, Ebend. 179, S. 59, 45. — ⁷⁹⁾ Cahours, Compt. rend. 31, p. 291. — ⁸⁰⁾ Henry, Ber. 7, S. 761. — ⁸¹⁾ Reboul, Ann. ch. phys. [5] 14, p. 487, 485, 482, 484. — ⁸²⁾ Friedel u. Silva, Bull. soc. chim. 17, p. 532. — ⁸³⁾ Simpson, Ebend. 31, p. 410. — ⁸⁴⁾ Reboul, Ebend. 26, p. 278. — ⁸⁵⁾ Friedel, Ann. Chem. 112, S. 236. — ⁸⁶⁾ Oppenheim, Ebend. Suppl. 6, S. 372. — ⁸⁷⁾ Reboul, Ebend. Suppl. 1, S. 230. — ⁸⁸⁾ Darmstädter, Ann.

2) Normales Propylenbromid ($\alpha\gamma$ -Dibrompropan, Trimethylenbromid) $\text{CH}_3\text{Br} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{Br}$. Aus Trimethylenglycol und rauchender Bromwasserstoffsäure bei 100° , oder aus Trimethylen und Brom⁶¹). Allylbromid wird in einer Kältemischung (bei ca. -19°) mit Bromwasserstoffgas gesättigt, worauf man nach Verschluss des Gefäßes bei 35° bis 40° im Dunkeln stehen lässt, und das Verfahren wiederholt, bis keine Absorption von Bromwasserstoff mehr stattfindet. Ausbeute nahezu theoretisch⁶²). Es scheint, dass der Bromwasserstoff nicht absolut trocken sein darf⁶³). Aus Allylbromid und rauchender Bromwasserstoffsäure bildet sich bei 100° nach wenigen Minuten ein Gemisch von gewöhnlichem Propylenbromid (ca. $\frac{1}{3}$) und Trimethylenbromid (ca. $\frac{2}{3}$ des Productes)⁶⁴); es entsteht um so mehr gewöhnliches Propylenbromid, je schwächer die Säure ist⁶⁵); man trennt die beiden ungleich siedenden Producte von einander durch Rectificiren. Das normale Propylenbromid bildet eine ölige Flüssigkeit, die bei 165° (Therm. in Dampf) siedet⁶⁶). Spec. Gew.: bei $16,7^\circ = 1,9736$. Ausdehnungscoefficient: $V = 1 + 0,00081968 t + 0,0000024944 t^2 - 0,000000067159 t^3$ ⁶⁶). Vom gewöhnlichen Propylenbromid unterscheidet sich Trimethylenbromid dadurch, dass mit alkoholischem Kali Allyläthyläther entsteht; ebenso ist Zink auf die alkoholische Lösung von Trimethylenbromid ohne Einwirkung. Durch essigsäures Silber bei Gegenwart von Eisessig wird das Trimethylenbromür leicht unter Bildung eines Essigsäureesters angegriffen, durch dessen Verseifung mit Barythydrat man Trimethylenglycol erhält⁶⁴). Dasselbe bildet sich auch, wenn man Silberoxyd und Wasser einwirken lässt⁶⁰). Natrium entwickelt aus normalem Propylenbromid bei 220° Trimethylen. Alkoholisches Ammoniak wirkt schon in der Kälte in complicirter Weise unter Basenbildung ein⁶⁷).

3) Bromacetal (β -Dibrompropan) $\text{CH}_3 \cdot \text{CBr}_2 \cdot \text{CH}_3$. Aus Aceton und Bromphosphor, wobei kein Monobrompropylen entsteht⁶⁸), ebenso bei Verwendung von $\text{PCl}_5 \cdot \text{Br}_2$ ⁶⁹). Allylen und sehr concentrirte Bromwasserstoffsäure in grossem Ueberschuss geben schon bei 0° Bromacetal; dasselbe entsteht auch aus β -Brompropylen $\text{CH}_3 \cdot \text{CBr} \cdot \text{CH}_2$ und Bromwasserstoff durch directe Vereinigung⁷⁰). Siedep. 115° bis 118° ⁶⁸); 114° bis $114,5^\circ$ (unter 740 mm)⁶⁹). Spec. Gew.: bei $0^\circ = 1,8149$; bei $20^\circ = 1,7825$ ⁶⁹). Das Bromacetal wird von alkoholischem Kali viel langsamer zersetzt als beigemengte Isomere, worauf eine zweckmässige Darstellungs- und Reinigungsmethode beruht⁷⁰). Durch Zink und Eisessig wird es in Propan umgewandelt (Unterschied von Propylenbromid)⁷¹). Durch Erhitzen mit Wasser auf 160° wird es in Aceton übergeführt.

4) Propylenbromid (α -Dibrompropan) $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHBr}_2$. Entsteht aus α -Brompropylen $\text{CH}_3 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_2\text{Br}$ und concentrirter Bromwasserstoffsäure in der Kälte neben Propylenbromid⁷⁰). Aus Propionaldehyd kann man nur sehr geringe Mengen der bei ca. 131° bis 133° siedenden Verbindung erhalten.

Tribrompropan $\text{C}_3\text{H}_5\text{Br}_3$.

1) Tribromhydrin (Allyltribromid) $\text{CH}_2\text{Br} \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CH}_2\text{Br}$ (vgl. Bd. III, S. 422). Wird eine Mischung von Dibromhydrin oder Epibromhydrin und Phosphorsuperbromid der Destillation unterworfen, das Product mit Wasser behandelt und dann rectificirt, so geht bei 219° bis 221° Tribromhydrin über⁷²). Dasselbe wird auch aus Allylbromid und Brom erhalten⁷³), ebenso aus Jodallyl mit seinem $1\frac{1}{2}$ -fachen Gewichte Brom, unter Abkühlen durch eine Kältemischung und nachherigem Stehenlassen⁶⁶). Es bildet bei gewöhnlicher Temperatur eine neutrale, farblose, schwach ätherisch riechende Flüssigkeit, die in der Kälte zu feinen, pris-

(Chem. 152, S. 320. — ⁸⁰) Berthelot u. Luca, Ann. ch. phys. [3] 52, p. 433. — ⁹⁰) Linnemann, Ann. Chem. 138, S. 123. — ⁹¹) Friedel u. Silva, Compt. rend. 74, p. 805; 76, p. 81. — ⁹²) Linnemann, Ann. Chem. 160, S. 240. — ⁹³) Rossi, Ebend. 159, S. 79. — ⁹⁴) Chapman u. Smith, Chem. Soc. J. 22, p. 195. — ⁹⁵) Brown, Lond. R. Soc. Proc. 26, p. 238 ff.; JB. 1877, S. 22. — ⁹⁶) Chancel, Bull. soc. chim. 39, p. 648. — ⁹⁷) Erlenmeyer, Ann. Chem. 126, S. 305. — ⁹⁸) Wurtz, Ebend. Suppl. 1, S. 381. — ⁹⁹) Simpson, Ann. Chem. 129, S. 127. — ¹⁰⁰) Berthelot, Ebend. 104, S. 184. — ¹⁰¹) Erlenmeyer, Ebend. 139, S. 228. — ¹⁰²) Butlerow, Ebend. 145, S. 275. — ¹⁰³) Markownikoff, Ebend. 138, S. 364. — ¹⁰⁴) Linnemann, Ebend. 161, S. 50. — ¹⁰⁵) Berthelot u. Luca, Ebend. 92, S. 30. — ¹⁰⁶) Semenow, Compt. rend. 61, p. 646. — ¹⁰⁷) Sorokin, Zeitschr. Chem. 1871, S. 263. — ¹⁰⁸) Simpson, Ann. Chem. 127, S. 372. — ¹⁰⁹) Sorokin, Zeitschr. Chem. 1870, S. 519. — ¹¹⁰) Silva, JB. 1881, S. 386. — ¹¹¹) Oppenheim, Ann. Chem. Suppl. 6, S. 359. — ¹¹²) Henry, Ber. 3, S. 352; 4, S. 702. — ¹¹³) Simpson, Ann. Chem. 136, S. 142. — ¹¹⁴) Simpson, Lond. R. Soc. Proc. 22, p. 51. — ¹¹⁵) Seubert, Ber. 18, S. 2647.

matisch verlängerten Krystallen erstarrt, die bei 16° bis 17° schmelzen ^{66) 73)}. Siedepunkt 217° bis 218° . Spec. Gew.: bei $10^{\circ} = 2,407$ ⁷³⁾; bei $23^{\circ} = 2,436$ ⁶⁶⁾. Tribromhydrin geht mit Silberacetat in Triacetin über, welches beim Verseifen Glycerin liefert; mit Cyankalium entsteht Tricyanhydrin $C_3H_5(CN)_3$. Festes Kalihydrat bildet zwei isomere Dibrompropylene, während alkoholisches Kali Aethylpropargyläther liefert. Alkoholisches Ammoniak erzeugt zuerst Dibromdiallylamin und dann Picolin. Natrium führt theilweise in Diallyl über; ein complicirter Reactionsverlauf wird auch bei der Einwirkung von Silberoxyd, weingeistigem Ammoniak (Picolin), sowie von Kupfer, Jodkalium und Wasser beobachtet.

2) Brompropylenbromid ($\alpha\alpha\beta$ -Tribrompropan) $CH_3.CHBr.CHBr_2$. Aus α -Monobrompropylen und Brom ⁷⁴⁾ oder β -Monobrompropylen und Brom ⁷⁵⁾. Siedepunkt: 200° bis 201° (corr.). Spec. Gew.: bei $18^{\circ} = 2,356$ ⁷⁴⁾.

3) Gebromtes Bromacetol ($\alpha\beta\beta$ -Tribrompropan) $CH_3.CBr_2.CH_2Br$. Man fügt zu β -Brompropylen in einer Kältemischung tropfenweise Brom hinzu und erhält so $CH_3.CBr_2.CH_2Br$, das unzersetzt bei 190° bis 191° siedet. Spec. Gew.: bei $8^{\circ} = 2,349$; bei $12^{\circ} = 2,33$ ⁷⁴⁾.

Tetrabrompropan $C_3H_4Br_4$.

1) Dreifach-gebromtes Isopropylbromid $C_3H_4Br_3.Br$ ist das bromreichste Product, welches bei Einwirkung von Brom auf Isopropylbromid entsteht, und stellt eine in weissen Nadeln krystallisirende Substanz dar, die bei 69° zu einer farblosen Flüssigkeit schmilzt. Siedet unter Zersetzung bei 230° bis 240° ⁷⁶⁾. Leicht löslich in Aether, Chloroform und Benzol, wenig in kaltem Weingeist.

2) Dibrompropylenbromid. Aus Propylen und Brom. Siedepunkt 226° . Spec. Gew. $2,489$ ⁷⁹⁾.

3) Tetrabromglycid. Aus Epidibromhydrin $C_3H_4Br_2$ und Brom. Flüssigkeit. Siedepunkt 250° bis 252° . Spec. Gew. $2,64$ ⁷⁴⁾.

4) Symmetrisches Allylentetrabromid $CH_2Br.CBr_2.CH_2Br$. Symmetrisches Allylen wird beim Durchleiten durch Brom von diesem unter Entfärbung begierig aufgenommen. In Aether leicht lösliche, dünne Blättchen von höchst unangenehmem Geruch. Schmelzpunkt 195° ³⁸⁾.

5) Allylentetrabromid $CH_3.CBr_2.CHBr_2$. Entsteht durch Vereinigung von Allylen und Brom. Farblose, deutlich campherartig riechende Flüssigkeit. Siedepunkt 225° bis 230° unter Entwicklung von Bromwasserstoff, unter 10 mm bei etwa 110° bis 130° ohne Zersetzung. Spec. Gew. bei $0^{\circ} = 2,94$. Alkoholisches Kali entzieht ihm Bromwasserstoff und giebt Tribrompropylen $C_3H_3Br_3$ (Siedepunkt 190° bis 195°) ⁷⁸⁾, mit Kaliumacetat in alkoholischer Lösung entsteht Tribrompropylen $C_3H_3Br_3$ (Siedep. 183° bis 185°) ⁷⁷⁾.

Pentabrompropan $C_3H_3Br_5$.

1) Wenn man das bei 183° bis 185° siedende Tribrompropylen aus Allylentetrabromid (s. d.) in Berührung mit überschüssigem Brom dem Sonnenlicht aussetzt, so entsteht nach und nach festes Tribrompropylenbromid $C_3H_3Br_4.Br_2$, welches sich nur wenig in Alkohol, aber leicht in Schwefelkohlenstoff oder Aether löst, und daraus in farblosen und durchsichtigen rhombischen Prismen von $122,4^{\circ}$ krystallisirt ⁷⁷⁾. Pentabrompropan wird aus dem Tribrompropylen (Siedepunkt 190° bis 195°) und Brom in kurzen, dicken Prismen erhalten. Schmelzpunkt 173° . Von unangenehmem Geruch und zu Thränen reizend ⁷⁸⁾.

2) Durch Einwirkung von Brom auf Propylen. $C_3H_3Br_5$. Siedepunkt 255° . Spec. Gew. $2,601$ ⁷⁹⁾.

3) Propargylpentabromid $C_3H_3Br_5$. Aus Propargylbromid und Brom bildet sich unter lebhafter Reaction zuerst das Tribromid und dann das Pentabromid. Letzteres ist eine zähe, nicht destillirbare Flüssigkeit. Spec. Gew. bei $10^{\circ} = 3,01$ ⁸⁰⁾.

2. Chlorsubstitutionsproducte.

Monochlorpropan C_3H_7Cl

existirt in zwei isomeren Modificationen, dem Normalpropylchlorid $CH_3.CH_2.CH_2Cl$ und dem Isopropylchlorid $CH_3.CHCl.CH_3$.

1) Normalpropylchlorid $CH_3.CH_2.CH_2Cl$ bildet eine farblose, leicht bewegliche, flüchtige, angenehm, doch etwas knoblauchähnlich riechende Flüssigkeit. Es entsteht neben dem als Hauptproduct auftretenden Propylendichlorid beim Chloriren von Propan ⁷⁾. Man kann es ferner erhalten aus Normalpropyljodid und Einfach-Chlorjod ⁸⁾ oder durch Erhitzen mit Quecksilberchlorid auf 120° ⁹⁾. Zur

Darstellung behandelt man Normalpropylalkohol mit Salzsäure oder Phosphor-pentachlorid ¹⁰⁾. Siedepunkt 42° bis 46° ⁷⁾, 46,4° ⁸⁾, 46,5° ⁹⁾ ¹⁰⁾; spec. Gew.: bei 19° = 0,8959 ⁸⁾; bei 0° = 0,9156, bei 19,75° = 0,8918; bei 39° = 0,8671 ¹⁰⁾; bei 17,8° = 0,8915; bei 46,5° = 0,8536 (ber.) ⁹⁾. Ausdehnungskoeffizient ⁹⁾: $V = 1 + 0,0013306 t + 0,0000038313 t^2 - 0,000000013859 t^3$.

2) Isopropylchlorid (secundäres Propylchlorid, Pseudopropylchlorid) $\text{CH}_3 \cdot \text{CHCl} \cdot \text{CH}_3$. Wird erhalten, wenn man gleiche Volumina Isopropylalkohol und concentrirte Salzsäure vermischt, sodann noch mit Chlorwasserstoff sättigt und das Ganze unter Druck mehrere Stunden auf 120° bis 130° erwärmt ¹¹⁾. Man kann auch den Isopropylalkohol direct mit Chlorwasserstoff sättigen, in eine Röhre einschliessen und auf 100° erhitzen ¹²⁾. Das Product wird durch Waschen mit Wasser und verdünnter Kalilauge gereinigt. Farblose Flüssigkeit. Siedep.: 36° bis 38° bei 741 mm ¹¹⁾; 36,5 (Therm. in Dampf) ¹²⁾; 35° bis 37° bei 739,4 mm ¹³⁾. Spec. Gew.: bei 10° = 0,874 ¹¹⁾; bei 0° = 0,8929 ¹³⁾; bei 20° = 0,8588 ¹²⁾. Ausdehnungskoeffizient ¹²⁾: $V = 1 + 0,0013696 t + 0,0000055287 t^2$. — Isopropylchlorid giebt mit Chlor im Sonnenlichte wesentlich Acetonchlorid $\text{CH}_3 \cdot \text{CCl}_2 \cdot \text{CH}_3$ neben wenig Propylenchlorid $\text{CH}_3 \cdot \text{CHCl} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}$; mit Chlorjod bei 120° entsteht aber ausschliesslich Propylenchlorid ¹⁴⁾. Aus Propylenchlorid erhält man durch 24stündiges Erhitzen mit 10 Vol. wässriger concentrirter Jodwasserstoffsäure Isopropylchlorid, welches zur völligen Entfernung des Jodids erst mit Quecksilberchlorid erhitzt und dann in üblicher Weise gereinigt wird, worauf es unter 730 mm gänzlich bei 36° bis 37° destillirt (spec. Gew. 0,8722 bei 14°). Mit 8 Vol. Wasser 24 Stunden auf 100° erhitzt, löst es sich gänzlich auf; der mit Potasche abgeschiedene und entwässerte Alkohol destillirt bei 80° bis 82° ¹⁵⁾.

Dichlorpropan $\text{C}_3\text{H}_5\text{Cl}_2$

ist in vier isomeren Modificationen theoretisch möglich und bekannt.

1) Gewöhnliches Propylenchlorid ($\alpha\beta$ -Dichlorpropan) $\text{CH}_3 \cdot \text{CHCl} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}$. Wird am bequemsten dargestellt durch directe Vereinigung von Propylen mit Chlorgas ¹⁶⁾ ¹⁹⁾; man kann es deshalb auch aus den Producten herausrectificiren, welche sich bilden, wenn man das durch die Zersetzung des Fuselöles entstandene Gasgemenge in einem Glasballon mit Chlor zusammenbringt ¹⁷⁾. Aus Isopropylchlorid und Chlorjod wird bei 120° nur Propylenchlorid erhalten ¹⁴⁾; ebenso entsteht vorzugsweise Propylenchlorid bei der directen Einwirkung von Chlor auf Propan ⁷⁾. Allylchlorid liefert beim 18stündigen Erhitzen auf 100° mit sehr concentrirter Salzsäure ebenfalls gewöhnliches Propylenchlorid ¹⁸⁾. Ist eine farblose, leicht bewegliche, angenehm riechende Flüssigkeit. Siedepunkt: 104° ¹⁶⁾; 100° bis 103° ¹⁷⁾; 94° bis 99° ⁷⁾; 96,3° ¹⁵⁾. Specif. Gewicht bei 14° = 1,1656 ¹⁵⁾. Wird durch Zink und Eisessig nicht verändert. Geht durch 24stündiges Erhitzen mit 10 Vol. wässriger concentrirter Jodwasserstoffsäure fast vollständig in Isopropylchlorid (s. d.) über. Liefert beim Erhitzen mit Wasser Aceton und Propylaldehyd, als Entwässerungsproducte des zuerst gebildeten Propylenglycols. Letzterer Körper entsteht beim Erhitzen von Propylenchlorid mit Wasser und Bleioxyd auf 150° ¹⁹⁾. Alkoholisches Kali giebt α - und wenig β -Chlorpropylen $\text{C}_3\text{H}_5\text{Cl}$. Durch Einwirkung von Chlorjod werden zwei isomere Trichlorpropane erhalten.

2) Normales Propylenchlorid ($\alpha\gamma$ -Dichlorpropan) $\text{CH}_2 \cdot \text{Cl} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{Cl}$. Wird erhalten durch Erhitzen von Trimethylenglycol $\text{C}_3\text{H}_6(\text{OH})_3$ mit rauchender Salzsäure auf 100° ²⁰⁾; oder indem man normales Propylenbromür mit überschüssigem Quecksilberchlorid 15 Stunden auf 180° im Einschmelzrohr erhitzt ²¹⁾. Siedepunkt: 119° bei 740 mm ²¹⁾. Specif. Gewicht: bei 15° = 1,201 ²¹⁾; bei 17,6° = 1,1896 ²⁰⁾. Durch alkalische Kalilauge wird das normale Propylenchlorid in Allylchlorid umgewandelt.

3) Propylidenchlorid (α -Dichlorpropan) $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHCl}_2$. Man lässt 1 Mol. reinen Propylaldehyd tropfenweise zu 1 Mol. Phosphorpentachlorid fliessen, und condensirt das Reactionsproduct in einer gut gekühlten Vorlage. Lauchartig riechende Flüssigkeit. Rectificirt, siedet es bei 85° bis 87°. Specif. Gewicht: bei 10° = 1,143 ²²⁾.

4) Chloracetol (β -Dichlorpropan, Methylchloracetol) $\text{CH}_3 \cdot \text{CCl}_2 \cdot \text{CH}_2$. Wird dargestellt durch tropfenweises Zufügen von Aceton zu Phosphorpentachlorid, wobei durch Chlorwasserstoffabspaltung theilweise gechlortes Propylen entsteht; beim Rectificiren fängt man zuerst nur das zwischen 86° bis 78° Siedende auf ²³⁾. Es entsteht ferner aus Isopropylchlorid (s. d.) mit Chlor im Sonnenlichte ¹⁴⁾; aus Allylen und rauchender Salzsäure in der Kälte ¹⁸⁾. Farblose Flüssigkeit. Siedepunkt 69,69° (corr.). Spec. Gew. bei 16° = 1,827 ¹⁵⁾. Giebt mit alkoholischem Kali und anderen Reagentien β - $\text{C}_3\text{H}_5\text{Cl}$ (Siedepunkt 23°) und weiter Allylen; mit Natrium entsteht Propylen. Geht beim Erhitzen mit 8 Vol. Wasser auf 160° bis 180°, oder

mit Jodwasserstoffsäure auf 130° in Aceton über. Durch essigsäures Silber wird es in Aceton, durch thiaceptsaures Natron in Thiacepton übergeführt²⁴⁾.

Trichlorpropan $C_3H_5Cl_3$

Ist in den fünf theoretisch denkbaren Modificationen bekannt.

1) Trichlorhydrin ($\alpha\beta\gamma$ -Trichlorpropan) $CH_2Cl.CHCl.CH_2Cl$ (vergl. Bd. III, S. 423). Wird erhalten beim Chloriren des Propan⁷⁾; aus Propylenchlorid und trockenem Chlorjod bei 160°²⁵⁾; aus Isopropyljodid und überschüssigem Chlor oder durch Behandlung mit Salzsäure und Kaliumchlorat²⁶⁾; aus Allyljodid, indem man in dasselbe nach dem Ueberschichten mit Wasser einen Chlorstrom einleitet, bis das Product sich durch überschüssiges Chlor grünlich färbt²⁷⁾. Man stellt es am zweckmässigsten dar durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf α -Dichlorhydrin [aus Glycerin und Chlorwasserstoff]^{28) 29)}.

Das Trichlorhydrin bildet eine ölige, chloroformähnlich riechende Flüssigkeit. Siedepunkt 158°³⁰⁾. Spec. Gew.: bei 15° = 1,417²⁶⁾. Von den anderen Trichlorpropanen unterscheidet es sich dadurch, dass es beim Erhitzen mit 20 Thln. Wasser auf 160° in Glycerin übergeht. Durch Natrium wird es in Diallyl übergeführt³¹⁾. Die Einwirkung von alkoholischem Kali liefert zunächst Aethylchlorallyläther $C_2H_5Cl.O.C_3H_5$, und sodann Aethylpropargyläther $C_2H_5.O.C_3H_5$ ³¹⁾. Mit trockenem Kalihydrat entsteht vorzugsweise α -Epidichlorhydrin $CH_2.CCl.CH_2Cl$ neben wenig β -Epidichlorhydrin $CHCl.CH.CH_2Cl$. Während Trimethylamin ähnlich wirkt, wenn man wenig einwirken lässt, liefert es, im Ueberschuss angewendet, zwei isomere Salze $N(C_3H_4Cl)(C_2H_5)_3Cl$ ³²⁾. Alkoholische Ammoniaklösung giebt Dichlordiallylamin $(C_3H_4Cl)_2NH$, alkoholisches Kaliumsulfhydrat Trithioglycerin $C_3H_5(SH)_3$.

2) β -Chlorpropyldenchlorid ($\alpha\gamma$ -Trichlorpropan) $CH_3Cl.CH_2.CHCl_2$. Aus β -Chlorpropionaldehyd und Phosphorpentachlorid^{33) 34)}. Siedepunkt: 144° bis 148°³⁵⁾; 146° bis 148°³⁴⁾. Spec. Gew.: bei 25° = 1,37³⁵⁾; bei 15° = 1,362³⁴⁾. Durch Einwirkung von alkoholischem Kali erhält man hauptsächlich Allylidenchlorid $CH_2:CH.CHCl_2$ neben etwas β -Epidichlorhydrin $CHCl.CH.CH_2Cl$.

3) α -Chlorpropyldenchlorid ($\alpha\alpha\beta$ -Trichlorpropan, Chlorpropylenchlorid) $CH_3.CHCl.CHCl_2$. Entsteht aus Propyldenchlorid oder Propylenchlorid mit Chlor unter dem Einfluss des Sonnenlichtes; neben Trichlorhydrin aus Propylenchlorid und trockenem Chlorjod bei 160°²⁶⁾. Siedepunkt 140°. Spec. Gew.: bei 0° = 1,402; bei 25° = 1,372³⁵⁾.

4) Gechlortes Chloracetol ($\alpha\beta\beta$ -Trichlorpropan) $CH_3.CCl_2.CH_2Cl$. Aus β -Chlorpropylen $CH_3.CCl.CH_2$ und Chlor unter guter Kühlung im directen Sonnenlichte³⁶⁾. Aus Monochloracetone und Phosphorpentachlorid. Aus Chloracetol $CH_3.CCl_2.CH_3$ und Chlor oder Chlorjod. Aus Propylen und Chlor³⁶⁾. Siedepunkt 123°. Spec. Gew.: bei 0° = 1,350; bei 25° = 1,318. Mit alkoholischem Kali entstehen zwei isomere Dichlorpropylene. Wasser entzieht bei hoher Temperatur das Chlor unter Bildung eines amorphen Körpers $(C_3H_4O_2)_x$.

5) $\alpha\alpha\alpha$ -Trichlorpropan $CH_3.CH_2.CCl_3$ entsteht beim Erwärmen von Orthopropylsulfonsäure mit Dreifach-Chlorjod im Einschnmelzrohr auf 150° bis 160°, neben intermediären Producten; durch feuchtes Silberoxyd wird es in Silberpropanat umgewandelt³⁷⁾.

Tetrachlorpropan $C_3H_4Cl_4$

Ist in mehreren Modificationen bekannt, welche indessen nicht alle genügend untersucht sind.

1) α -Tetrachlorglycid $CH_2Cl.CCl_2.CH_2Cl$. Man leitet in α -Epidichlorhydrin Chlorgas ein, so lange dasselbe verschluckt wird. Constant bei 164° siedendes Liquidum. Spec. Gew. bei 17° = 1,496. Giebt mit Natrium Allylen neben Propylen, mit alkoholischem Kali $C_3H_3Cl_3$ (Siedep. 142°), mit alkoholischem Ammoniak eine Base $C_6H_7Cl_4N$ ³⁸⁾.

2) β -Tetrachlorglycid $CH_2Cl.CHCl.CHCl_2$. Wird durch Behandlung von β -Epidichlorhydrin mit Chlor erhalten³⁸⁾. Ebenso aus Allylidenchlorid $CH_2:CH.CHCl_2$ ³⁹⁾. Schon nach einmaligem Fractioniren erhält man eine bei 171° constant siedende Flüssigkeit, welche einen durchdringenden, terpeninähnlichen Geruch besitzt und süß, dann brennend schmeckt. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Spec. Gew. bei 17,5° = 1,503³⁸⁾. Siedepunkt 179° bis 180° bei 756 mm. Specif. Gewicht: bei 15° = 1,521; bei 17,5° = 1,503³⁹⁾.

3) Zweifach-gechlortes Chloracetol $CH_3.CCl_2.CHCl_2$. Aus Dichloracetone und Phosphorpentachlorid, neben wenig $C_3H_3Cl_3$ (Siedepunkt 194°), indem man das Gemisch unter Rückfluss so lange sieden lässt, bis kein Pentachlorid

mehr auskristallisiert (ca. 2 Tage). Constant und ohne Zersetzung bei 153° siedendes Liquidum. Spec. Gew. bei $13^{\circ} = 1,47$. Raucht nicht an der Luft und brennt mit stark russender Flamme. Wird durch alkoholisches Kali oder Ammoniak in Trichlorpropylen $C_3H_5Cl_3$ (Siedepunkt 115°) umgewandelt. Natrium wirkt sehr heftig ein, wenn man mit dem vierfachen Volum hochsiedenden Benzins verdünnt, entwickelt sich bei gelindem Erwärmen Allylen $CH_2 : C : CH^{42)}$.

Weitere Tetrachlorpropane entstehen:

Aus Aldehyd und Chlor, als Nebenproduct der Darstellung von Butylchloral; flüssig; Siedepunkt 150° ⁴⁰⁾.

Aus dem vom Aceton sich ableitenden β -Chlorpropylen und Chlor; flüssig; Siedepunkt 161° bis 166° ⁴¹⁾.

Aus Isopropyljodid und Chlor entsteht ein kristallisirter, campherähnlicher Körper $C_3H_4Cl_4$, welcher ungefähr das spec. Gew. 1,55 hat, gegen 145° schmilzt und zwischen 180° bis 190° siedet ⁴¹⁾.

Aus Propylenchlorid und Chlor; Siedepunkt 195° bis 200° ; spec. Gew. 1,548 ⁴²⁾.

Beim andauernenden Chloriren von Propan im Sonnenlichte entstehen kleine Nadeln $C_3H_4Cl_4$ vom Schmelzpunkt 177° bis 178° ; nach Campher riechend und an der Luft flüchtig ⁷⁾.

Pentachlorpropan $C_3H_2Cl_5$.

1) Neben zweifach-gechlortem Chloracetol (s. d.) entsteht ein Pentachlorpropan aus Dichloracetol und Phosphorpentachlorid; Siedepunkt 194° ⁴³⁾.

2) Aus zweifach-gechlortem Chloracetol und Chlor oder aus Isotrichlorpropylen entsteht eine feste, in Alkohol leicht lösliche, und daraus in feinen Prismen kristallisirende Verbindung $C_3H_2Cl_5$ ⁴³⁾.

3) Aus Propylenchlorid und Chlor; Siedepunkt 220° bis 225° ⁴³⁾.

Hexachlorpropan $C_3H_2Cl_6$.

Aus Propylenchlorid und Chlor; Siedepunkt 240° bis 245° ; spec. Gew. 1,627 ⁴²⁾; Siedepunkt 245° bis 250° ⁷⁾.

Perchlorpropan $C_3Cl_8 = CCl_3 \cdot CCl_2 \cdot CCl_3$.

Entsteht beim Erhitzen von Propylchlorid, Trichlorhydrin, Isobutyljodid (unter Perchlormethanabspaltung) u. s. f. mit Dreifach-Chlorjod im Einschmelzrohr, bis bei 200° keine Einwirkung (am Entweichen von Chlorwasserstoff kenntlich) mehr stattfindet. Es ist in Weingeist, Aether, Benzol und Ligroin ungemein leicht löslich, und bleibt beim Verdunsten der Lösungen als blättrig bis schuppig kristallinische Masse zurück. Der Schmelzpunkt liegt bei 160° , der Siedepunkt bei 267° (unter 723 mm, Therm. in Dampf bis 130°), doch findet beim Destilliren unter gewöhnlichem Druck (vollständig beim anhaltenden Erhitzen auf 300°) allmäliger Zerfall in Perchlorthylen $CCl_2 : CCl_2$ und Perchlormethan CCl_4 statt ⁴⁴⁾. Ein aus Propylenchlorid und Chlor beschriebenes flüssiges Perchlorpropan ⁴²⁾ war jedenfalls kein reiner Körper.

3. Chlorbromsubstitutionsproducte.

Chlorbrompropan C_3H_5ClBr .

1) Normales Propylenchlorobromid (Trimethylenchlorobromid, α -Chlor- γ -Brompropan) $CH_2Br \cdot CH_2 \cdot CH_2Cl$. Bei $+12^{\circ}$ gesättigte Bromwasserstofflösung vereinigt sich schon in der Kälte langsam mit Allylchlorid, rascher, wenn man einschmilzt und 7 bis 8 Stunden auf 100° erhitzt, zu α -Chlor- γ -Brompropan (neben wenig isomerem $CH_3 \cdot CHBr \cdot CH_2Cl$). Süßlich riechende Flüssigkeit vom spec. Gew. 1,63 bei 8° . Siedepunkt 140° bis 142° (unter 746 mm). Wird durch alkoholisches Kali in Aethylallyläther übergeführt. Dasselbe Chlorobromid entsteht auch, wenn man das normale Propylenbromid mit einer für die völlige Zersetzung unzureichenden Menge Quecksilberchlorid erhitzt und das Product fractionirt ⁸¹⁾.

2) α -Chlor- β -Brompropan $CH_3 \cdot CHBr \cdot CH_2Cl$. Entsteht neben dem vorigen in kleiner Menge aus Allylchlorid und Bromwasserstoff ⁸¹⁾. Bildet sich ferner neben dem isomeren α -Brom- β -Chlorpropan $CH_3 \cdot CHCl \cdot CH_2Br$ bei Einwirkung von Quecksilberchlorid auf gewöhnliches Propylenbromid, wenn man am Rückflusskühler zum Sieden erhitzt ⁸²⁾. Siedep. 120° . Spec. Gew.: bei $0^{\circ} = 1,585$; bei $16^{\circ} = 1,475$ ⁸¹⁾. Eines der beiden, oder beide Chlorobromide entstehen auch bei der Einwirkung von Chlorbrom auf Propylen ⁸³⁾.

3) Chlorbromacetol (β -Chlorbrompropan) $CH_3 \cdot CClBr \cdot CH_3$. Wird in der Kälte aus β -Chlorpropylen und concentrirter Bromwasserstofflösung erhalten,

und ist nach ein- bis zweimaligem Rectificiren sehr rein. Flüssigkeit, die bei 93° bis 93,5° (unter 745 mm) siedet. Spec. Gew. bei 21° = 1,474. Alkoholisches Kali regenerirt zuerst β -Chlorpropylen und liefert dann Allylen⁸¹⁾.

4) α -Chlorbrompropan (Propylidenchlorobromid) $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHClBr}$. Entsteht aus α -Chlorpropylen und Bromwasserstofflösung in der Kälte. Bei 110° bis 112° siedende Flüssigkeit vom spec. Gew. 1,59 bei 20°. Alkoholisches Kali giebt zuerst wieder α -Chlorpropylen, dann Allylen⁸¹⁾.

Chlordibrompropan $\text{C}_3\text{H}_5\text{ClBr}_2$.

1) α -Chlorpropylenbromid $\text{CH}_3 \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CHClBr}$. Entsteht aus α -Chlorpropylen und Brom als eine bei 177° bis 177,5° siedende Flüssigkeit⁸⁴⁾.

2) β -Chlorpropylenbromid $\text{CH}_3 \cdot \text{CClBr} \cdot \text{CH}_2\text{Br}$. Aus β -Chlorpropylen und Brom^{83) 84)}. Siedepunkt 170°. Spec. Gew. bei 0° = 2,064⁸⁵⁾. Liefert mit essigsaurem Kali zuerst bei 105° siedendes $\text{C}_3\text{H}_4\text{ClBr}$ und bei länger andauerndem Erhitzen (12 Stunden auf 130°) Aethylpropargyläther⁸⁶⁾.

3) γ -Chlorpropylenbromid (Chlorallylbromid) $\text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CH}_2\text{Br}$. Allylchlorid und Brom verbinden sich unter lebhafter Erwärmung; letzteres wird deshalb in gut abgekühltes Allylbromid langsam eingetropt⁸⁶⁾. Bei Einwirkung von Phosphorpentabromid auf Epichlorhydrin $\text{C}_3\text{H}_5\text{ClO}$ ⁸⁷⁾; oder aus Epichlorhydrin, Phosphortrichlorid und Brom⁸⁸⁾. Siedep.: 195°⁸⁸⁾; 202° bis 203°⁸⁷⁾; 195° bis 200°⁸⁸⁾. Spec. Gew.: bei 9° = 2,085⁸⁷⁾; bei 15° = 2,004⁸⁸⁾. Mit festem Kalihydrat entsteht $\text{CH}_2 \cdot \text{CBr} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}$. Siedep. 126° bis 127°. Spec. Gew. 1,69 bei 14°⁸⁷⁾. Mit alkoholischem Kali bildet das Chlorallylbromid Aethylpropargyläther⁸⁶⁾.

4) Chlordibromhydrin (Chlorhydrodibromhydrin) $\text{CH}_2\text{Br} \cdot \text{CHCl} \cdot \text{CH}_2\text{Br}$. Entsteht aus Dibromhydrin und Phosphorpentachlorid als neutrale, schwere, gegen 200° siedende Flüssigkeit, welche bei der Einwirkung von feuchtem Silberoxyd bei 100° Glycerin regenerirt⁸⁹⁾.

5) Bromallylchlorobromid ($\text{C}_3\text{H}_5\text{Br}$) ClBr . Entsteht aus Allylbromid und Chlorbrom in der Kälte. Flüssigkeit, die bei 197° bis 199° siedet⁸⁸⁾.

Chlortribrompropan $\text{C}_3\text{H}_4\text{ClBr}_3$. Der chlorbromwasserstoffsäure Glycidäther $\text{C}_3\text{H}_4\text{ClBr}$ wird durch Einwirkung von Brom in eine in Wasser unlösliche, bei etwa 238° unter Entwicklung von etwas Bromwasserstoff siedende Flüssigkeit $\text{C}_3\text{H}_4\text{ClBr}_3$ umgewandelt. Spec. Gew. bei 14° = 2,39⁸⁷⁾.

Dichlorbrompropan $\text{C}_3\text{H}_5\text{Cl}_2\text{Br}$.

1) β -Monobrompropylen $\text{CH}_2 \cdot \text{CBr} \cdot \text{CH}_3$, aus Propylenbromid (Siedepunkt 140,5°) und alkoholischem Kali, vereinigt sich, wie mit Brom, so auch mit Chlor zu einer farblosen Flüssigkeit, welche aber nur schwer zu reinigen ist. Der bei 156° bis 180° siedende Theil zeigt nahezu die Zusammensetzung $\text{C}_3\text{H}_5\text{Cl}_2\text{Br}$ ⁹⁰⁾.

2) Allylbromid und Chlorbrom vereinigen sich bei 100°⁸⁸⁾.

3) Dichlorbromhydrin $\text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{CHCl} \cdot \text{CH}_2\text{Br}$. Entsteht aus Chlorbromhydrin $\text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2\text{Br}$ und Phosphorpentachlorid¹¹²⁾.

4) Bromhydrodichlorhydrin $\text{C}_3\text{H}_5\text{Cl}_2\text{Br}$. Entsteht bei Behandlung von Dichlorhydrin mit Phosphorpentabromid. Siedepunkt ca. 178°⁸⁹⁾.

Dichlordibrompropan $\text{C}_3\text{H}_4\text{Cl}_2\text{Br}_2$.

1) α -Epidichlorhydrinbromid $\text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{CClBr} \cdot \text{CH}_2\text{Br}$. Durch directe Vereinigung von Dichlorpropylen (Siedepunkt 94°) und Brom entsteht ein sehr beständiges, bei 205° siedendes Dichlordibrompropan. Spec. Gew. bei 0° = 2,161; bei 25° = 2,112⁹¹⁾.

2) β -Epidichlorhydrinbromid $\text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CHClBr}$. Durch directe Vereinigung von β -Epichlorhydrin (Siedep. 106°) $\text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{CH} \cdot \text{CHCl}$ und Brom, die weniger lebhaft ist, als im vorigen Falle, entsteht ein Dichlordibrompropan, welches bei 220° bis 225° siedet und das spec. Gew.: bei 0° = 2,19; bei 25° = 2,147 hat⁹¹⁾. Derselbe Körper wird auch als eine schwere, in Wasser unlösliche Flüssigkeit vom Siedep. 220° bis 221° und dem spec. Gew. bei 13° = 2,10 beschrieben⁸⁷⁾. Aus Allylendichlorid [aus Dichlorhydrin $\text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2\text{Cl}$] und Brom wurde ein bei 212° siedendes, wasserhelles, dickflüssiges Oel erhalten; spec. Gew. bei 17,5° = 2,083⁸⁸⁾.

3) Allylendichlorodibromid $\text{CH}_3 \cdot \text{CClBr} \cdot \text{CHClBr}$. Dichlorpropylen (Siedep. 75°) verbindet sich mit Brom, obwohl nicht sehr energisch, und liefert ein gegen 190° unter theilweiser Zersetzung siedendes Dichlordibrompropan $\text{C}_3\text{H}_4\text{Cl}_2\text{Br}_2$. Dasselbe wird durch alkoholisches Kali in der Kälte in ein bei 143° ohne jegliche Zersetzung siedendes Monobromdichlorpropylen $\text{C}_3\text{H}_5\text{Cl}_2\text{Br}$ umgewandelt⁷⁸⁾.

4) Dichlortribrompropan $C_3H_5Cl_2Br_2$. Bildet sich aus dem vorerwähnten Monobromdichlorpropylen und Brom als schön krystallisirendes Additionsproduct. Dasselbe löst sich sehr leicht in warmem, ziemlich leicht in kaltem Alkohol. Schmelzpunkt 207° . Verflüchtigt sich merklich mit Alkoholdämpfen und reizt die Augen sehr heftig zu Thränen⁷⁸⁾.

4. Jodsubstitutionsproducte.

Monojodpropan (Propyljodid) C_3H_7J . Existirt wie die entsprechenden Chlor- und Bromderivate in zwei isomeren Modificationen.

1) Normales Propyljodid $CH_3.CH_2.CH_2J$. Wird aus Propylalkohol durch Einwirkung von Jod und Phosphor erhalten¹⁰⁾. Farblose, leicht bewegliche, ätherisch riechende Flüssigkeit. Siedepunkt: $102,25^{\circ}$ (corr.)⁹²⁾; $101,7^{\circ}$ (unter $740,9$ mm)⁴⁷⁾; $102,5^{\circ}$ ⁴⁸⁾. Spec. Gew.: bei $16^{\circ} = 1,7472$ ⁹²⁾; bei $19,9^{\circ} = 1,7466$ ⁴⁸⁾; bei $20^{\circ} = 1,7427$ ⁴⁷⁾. Das Normalpropyljodid wird häufig, insbesondere zur Einführung des Radicals „Propyl“ C_3H_7 verwendet; vergl. ferner⁹³⁾ ⁹⁴⁾ ⁹⁵⁾ ⁹⁶⁾.

2) Isopropyljodid $CH_3.CHJ.CH_3$. Bei der Destillation von Glycerin⁹⁷⁾ oder Propylenglycol $CH_2.CH(OH).CH_2(OH)$ mit einer genügenden Menge wasseriger Jodwasserstoffsäure⁹⁸⁾. Wenig Jodwasserstoff führt das Glycerin in Allyljodid über, welches mit mehr Jodwasserstoff in Isopropyljodid umgewandelt wird⁹⁹⁾. Isopropyljodid entsteht auch durch directe Vereinigung von Propylen und Jodwasserstoff¹⁰⁰⁾ ¹⁰¹⁾ ¹⁰²⁾.

Zur Darstellung¹⁰³⁾ giebt man in eine Retorte 300 g Jod, 200 g Glycerin (spec. Gew. 1,25) (verdünnt mit dem gleichen Volumen Wasser) und setzt dann nach und nach 55 g gewöhnlichen Phosphor hinzu. Was nicht von selbst überdestillirt, wird schliesslich übergetrieben, sämtliche Destillate zurückgegossen und nochmals destillirt. Um die letzten Spuren Jodallyl zu entfernen, wird das gewaschene und mit Chlorcalcium getrocknete Oel mit Jodwasserstoff gesättigt und einen halben Tag stehen gelassen, hierauf gewaschen und rectificirt. Isopropyljodid ist eine farblose lichtbrechende Flüssigkeit, siedet: bei $89,5^{\circ}$ ¹⁰⁴⁾; $88,6^{\circ}$ bis $88,9^{\circ}$ (unter $737,2$ mm)⁴⁷⁾; $88,5^{\circ}$ (unter 736 mm)¹⁵⁾; 89° ⁴⁸⁾. Spec. Gew. bei $0^{\circ} = 1,7112$ ¹⁵⁾; bei $15^{\circ} = 1,7109$ ¹⁰⁴⁾; bei $20^{\circ} = 1,7033$ ⁴⁷⁾; bei $20,3^{\circ} = 1,7032$ ⁴⁸⁾. Für Normalpropyljodid und Isopropyljodid sind Dampfspannung und Dichte für eine Reihe von Temperaturen unterhalb des gewöhnlichen Siedepunktes bestimmt worden⁹⁶⁾. Feuchtes Isopropyljodid geht schon bei 73° über⁹⁷⁾. Isopropyljodid wird durch Erhitzen mit 15 Thln. Wasser (im Einschnelzrohr) auf 100° leicht in Isopropylalkohol übergeführt.

Dijodpropan $C_3H_6J_2$.

1) Gewöhnliches Propylenjodid $CH_3.CHJ.CH_2J$. Wird erhalten, wenn man Propylen mit Jod auf 50° bis 60° erwärmt oder dem Sonnenlicht aussetzt und bildet, frisch bereitet, eine farblose, ätherartig riechende Flüssigkeit. Spec. Gew. bei $18,5^{\circ} = 2,49$ ¹⁰⁵⁾.

2) Normales Propylenjodid (Trimethylenjodid) $CH_2J.CH_2.CH_2J$. Aus Trimethylen glycol und rauchender Jodwasserstoffsäure bei 100° . Flüssigkeit, die unter Zersetzung bei 227° köcht, dagegen ohne Zersetzung unter 170 mm bei 168° bis 170° siedet. Spec. Gew. bei $19^{\circ} = 2,5631$ ⁶¹⁾.

3) Jodacetol (Allylendihydrojodid, β -Dijodpropan) $CH_3.CJ_2.CH_3$. Reines Allylen wird rasch von concentrirter Jodwasserstoffsäure unter Bildung von „zweifach-jodwasserstoffsaurem Allylen“ absorbiert¹⁰⁶⁾. Dasselbe ist ein schweres, wenig bewegliches Liquidum; Siedepunkt 147° bis 148° (unter merklicher Zersetzung); spec. Gew. bei $0^{\circ} = 2,4458$. Mit Wasserdämpfen oder in einem Gasstrom destillirt es unzersetzt. Es färbt sich an der Luft wie im Licht. In Alkohol nur wenig, in Aether sehr leicht löslich¹⁰⁶⁾. Mit einer äquivalenten Menge alkoholischen Kalis geht es in β -Jodpropylen über. Mit feuchtem Silberoxyd entsteht Aceton¹⁰⁷⁾.

5. Chlorjod- und Bromjodsubstitutionsproducte.

Chlorjodpropan C_3H_6ClJ .

1) Propylenchlorojodid $CH_3.CHCl.CH_2J$. Man leitet Propylen in eine wässrige Lösung von Chlorjod¹⁰⁸⁾. Das Product lässt sich im leeren Raume überdestilliren und ist, frisch dargestellt, ein farbloses Oel von ätherartigem Geruch und süßem Geschmack. Siedepunkt: 148° bis 149° ¹⁰⁹⁾; 40° bis 43° unter 10 bis 12 mm⁸²⁾. Spec. Gew.: bei $0^{\circ} = 1,932$; bei $25^{\circ} = 1,889$. Sehr concentrirte Jodwasserstoffsäure im Ueberschuss führt es in der Wärme in Isopropyljodid über;

1 Mol. Jodwasserstoffsäure giebt Isopropylchlorid ¹¹⁰⁾. Alkoholisches Kali liefert β -Chlorpropylen ¹⁰⁷⁾.

2) Chlorjodacetol (β -Chlorjodpropan) $\text{CH}_3 \cdot \text{CClJ} \cdot \text{CH}_3$. Jodwasserstoffsäure im Ueberschuss verbindet sich direct mit β -Chlorpropylen. Das Product zersetzt sich auch beim Destilliren im leeren Raume; der zwischen 110° bis 130° (unter 10 mm) aufgefangene Theil hat die Zusammensetzung $\text{C}_3\text{H}_5\text{ClJ}$ und bei 0° das spec. Gew. 1,824. Silberbenzoat in ätherischer Lösung verwandelt es in Methylbenzoacetol, Schmelzpunkt 69° bis 71° , Siedepunkt 230° bis 240° (unter 10 mm), $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2)_2 \cdot \text{CH}_3$; dieses liefert bei der Verseifung mit Kali Aceton, welches man auch direct durch Erwärmen von Chlorjodacetol mit feuchtem Silberoxyd erhält ¹¹¹⁾.

Dichlorjodpropan $\text{C}_3\text{H}_5\text{Cl}_2\text{J}$.

Dichlorjodhydrin ($\text{C}_3\text{H}_5\text{Cl}_2\text{J}$). Bildet sich bei Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Chlorjodhydrin ($\text{C}_3\text{H}_5\text{ClJ} \cdot (\text{OH})$). Es ist eine farblose Flüssigkeit von schwach ätherartigem Geruch, welche sich an der Luft, wie die Jodverbindungen im Allgemeinen, braun färbt. Siedepunkt, fast ohne Zersetzung, bei ungefähr 205° ; spec. Gew. bei $9^\circ = 2,0478$. Der Körper reagirt neutral, wird aber, angefeuchtet, schnell sauer. In Wasser ist er unlöslich. Er entsteht auch durch Vereinigung von Chlorjod mit Chlorallyl ¹¹²⁾. Damit vermuthlich identisch ist das bei Einwirkung von wässrigem Chlorjod auf Allyljodid entstehende, zwischen 205° bis 210° destillirende Jododichlorallyl ¹¹³⁾.

Bromjodpropan $\text{C}_3\text{H}_5\text{BrJ}$.

1) Propylenbromojodid $\text{C}_3\text{H}_5\text{BrJ}$. Bildet sich beim Einleiten von Propylen in Bromjodlösung; es siedet unter theilweiser Zersetzung bei 160° bis 168° . Mit alkoholischem Kali entsteht Brompropylen ¹¹⁴⁾.

2) Bromjodacetol (β -Bromjodpropan) $\text{CH}_3 \cdot \text{CBrJ} \cdot \text{CH}_3$. Erhält man in der Kälte durch Einwirkung von sehr concentrirter Jodwasserstoffsäure auf β -Brompropylen. Das Rohproduct geht, unter Freiwerden von Jod, fast vollständig bei 147° bis 148° über. Spec. Gew. bei $11^\circ = 2,20$. Alkoholisches Kali spaltet hauptsächlich Jodwasserstoff ab, indessen bildet sich auch etwas Allylenjodhydrat ⁸¹⁾.

Chlorbromjodpropan (Chlorbromjodhydrin) ($\text{C}_3\text{H}_5\text{ClBrJ}$). Entsteht, wenn man Phosphorpentabromid auf Chlorjodhydrin einwirken lässt und bildet, frisch bereitet, eine farblose, neutrale Flüssigkeit von schwach ätherischem Geruch. Nicht destillirbar. Spec. Gew. bei $9^\circ = 2,325$. Die Substanz wird im Lichte schnell braun und bei Gegenwart von Wasser sauer. Ein ähnliches Product resultirt aus der Einwirkung von Chlorjod auf Bromallyl ¹¹²⁾.

6. Propylfluorid.

Propylfluorid $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{Fl}$ bildet sich beim Erhitzen von propylschwefelsaurem Kalium mit saurem Kaliumfluorid in relativ geringer Menge. Daneben treten Kohlensäure, bedeutende Mengen von Kohlenoxyd und auch freier Sauerstoff auf. Propylfluorid ist ein ätherisch riechendes, mit leuchtender Flamme brennendes Gas, das mit Sauerstoff lebhaft und mit violettrothem Lichte verpufft. Man reinigt es durch pyrogallussaures Kalium und Kupferchlorür ¹¹⁵⁾.

7. Nitrosoderivate des Propan.

1) Propylalldoxim (Nitrosopropan) $\text{C}_3\text{H}_7\text{NO} = \text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{NOH})$. Bildet sich beim 12stündigen Stehenlassen einer wässrigen Lösung von Hydroxylamin und Propylaldehyd. Man extrahirt mit Aether das Aldoxim als eine in Wasser zwar lösliche, aber damit nicht in allen Verhältnissen mischbare Flüssigkeit; Siedepunkt 130° bis 132° ¹⁾.

Propenylamidoxim $\text{C}_3\text{H}_5\text{N}_2\text{O} = \text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{NH}_2)(\text{NOH})$. Wird aus Propionitril und Hydroxylamin erhalten. Analysirt wurde das Chlorhydrat $\text{C}_3\text{H}_5\text{N}_2\text{O} \cdot \text{HCl}$ ²⁾.

2) Acetoxim (Dimethylacetoxim, Isonitrosopropan) $\text{C}_3\text{H}_7\text{NO} = \text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{NOH}) \cdot \text{CH}_3$. Vermischt man eine wässrige Lösung von Hydroxylamin (Chlorhydrat, mit genau der äquivalenten Menge 10 proc. Sodälösung versetzt) mit

Nitrosoderivate des Propan: 1) Petraczek, Ber. 15, S. 2784. — 2) Nordmann, Ebend. 17, S. 2756. — 3) V. Meyer u. Janny, Ebend. 15, S. 170, 1324, 1529. — 4) V. Meyer u. Janny, Ebend. 15, S. 1164. — 5) Treadwell u. Westerberger, Ebend. 15, S. 2786. — 6) C. Schramm, Ebend. 16, S. 2187.

Aceton und überlässt das Gemenge sich selbst, so ist nach 24 Stunden der Geruch des Acetons verschwunden. Extrahirt man nun mit Aether, so hinterlässt dieser beim Verdunsten blendend weisse, harte, äusserst flüchtige Prismen, welche, von etwas Feuchtigkeit durch Absaugen befreit, das Product der Reaction in chemisch reinem Zustande darstellen. Das Acetoxim bildet farblose, durchscheinende Prismen, ist in Wasser, Alkohol, Aether, Petroleumäther äusserst leicht löslich und hinterbleibt beim raschen Verdunsten des Lösungsmittels in ausgezeichnet schönen Krystallen. Schmelztp. 59° bis 60° . Siedep. $134,8^{\circ}$ (Therm. in Dampf, Bar. 728 mm). Acetoxim reagirt neutral, wird aber der wässerigen Lösung bei Anwesenheit von Kali oder Schwefelsäure durch Aether nicht entzogen. Es verflüchtigt sich ziemlich rasch schon beim Liegen an der Luft; der Geruch erinnert an Chloral.

Acetoximchlorhydrat $C_3H_7NO \cdot HCl$. In ätherischer Lösung darstellbar, schmilzt unzersetzt bei 98° bis 101° und wird durch höhere Temperatur dissociirt. In Wasser und Alkohol leicht, in Aether nicht löslich; äusserst hygroskopisch; die wässerige Lösung enthält schon in der Kälte nach kurzer Zeit Hydroxylamin. Giebt kein Platindoppelsalz.

Natriumsalz $C_3H_5NO \cdot Na + C_2H_5 \cdot OH$. Wird erhalten durch Füllen von Acetoxim, in Aether gelöst, mit alkoholischer Natriumäthylatlösung und bildet nach dem Auswaschen mit Aether feine Krystalschüppchen. Leicht in Wasser und Alkohol, nicht in Aether löslich.

Benzoëster $C_{10}H_{11}NO_2$. Mit Benzoylchlorid. Krystallisiert aus Aether in kleinen, farblosen, durchsichtigen Täfelchen. Schmelzpunkt 41° bis 42° .

Acetoxim wird von Chloracetyl und Essigsäureanhydrid mit Heftigkeit angegriffen; der dabei entstehende Ester zersetzt sich schon bei der Destillation im Vacuum. Phosphorpentachlorid wirkt explosionsartig auf Acetoxim ein. Bei kurzem Kochen mit concentrirter Salzsäure werden Aceton und Hydroxylamin regenerirt³⁾.

3) Methylglyoxim (Acetoximsäure) $C_3H_5N_2O_2 = CH_3 \cdot C(NO) \cdot CH(NO)$. Man lässt Hydroxylamin mit Dichloraceton in wässriger Lösung während 24 Stunden stehen, säuert an und extrahirt mit Aether. Weisses krystallinisches Pulver, in kaltem Wasser schwer, in Alkohol, Aether und lauwarmem Wasser leicht löslich. Aus Alkohol krystallisiren durchsichtige kleine Prismen, aus Wasser kleine blumenkohlartige Warzen. Schmelzpunkt 153° . Leicht sublimirbar. Die Acetoximsäure wird von Alkalien sofort ohne Färbung gelöst⁴⁾. Sie bildet sich auch aus Nitrosoaceton (aus Acetessigester und salpetriger Säure); beim einwöchentlichen Stehenlassen einer alkalischen Lösung von Acetessigester und Natriumnitrit nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure⁵⁾.

Silbersalz $C_3H_5AgN_2O_2$ ist ein in Wasser etwas löslicher Niederschlag⁴⁾.

Methylglyoximdiacetyläther $C_7H_{10}N_2O_4 = CH_3 \cdot C(N \cdot O \cdot C_2H_5) \cdot CH(N \cdot O \cdot C_2H_5)$. Man verwendet zu seiner Darstellung etwas über die theoretische Menge des Essigsäureanhydrids und erhitzt mit der Acetoximsäure zum Sieden, bis die Masse anfängt sich zu bräunen. Krystallisiert aus Ligroin in weissen durchsichtigen Prismen, welche sich nach einiger Zeit zersetzen. Schmelzpunkt 51° . Verpufft beim Erhitzen unter Blausäureentwicklung⁶⁾.

Kochen der Acetoximsäure mit concentrirter Salzsäure setzt reichliche Mengen von Hydroxylamin in Freiheit⁴⁾.

8. Nitroderivate des Propan s. unter Nitropropane (Bd. IV, S. 780).

9. Propansulfonsäuren.

1) Normale Propylsulfonsäure (α -Propansulfonsäure) $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot SO_3H$. Freies Chlor wirkt auf diese Sulfonsäure nicht ein. Erhitzt man aber 3 Mol. derselben mit 2 Mol. JCl_3 auf 150° bis 160° , so entsteht eine Molekularverbindung $(C_3H_7Cl \cdot SO_3H)$, $3(C_3H_7 \cdot SO_3H)$, ferner Trichlorpropan und Chlorsulfonsäure. Wendet man auf 1 Mol. Propylsulfonsäure 6 Mol. JCl_3 an, so entsteht bei dreitägigem Erhitzen auf 150° bis 160° Perchloräthan, Perchlormethan und Chlorsulfonsäure. Erhitzt man die gleichen Mengen nur halb so lang, so

Propansulfonsäure: ¹⁾ Spring u. Winssinger, Ber. 16, S. 326. — ²⁾ Claus, Ebend. 5, S. 660; 8, S. 533. — ³⁾ Chancel, JB. 1853, S. 504. — ⁴⁾ Schmitt, Zeitschr. Chem. 1870, S. 576. — ⁵⁾ Mazurowska, J. pr. Chem. [2] 13, S. 162. — ⁶⁾ A. W. Hofmann u. Buckton, Ann. Chem. 100, S. 153, 151. — ⁷⁾ Baumstark, Ebend. 140, S. 83. — ⁸⁾ Schäuffelen, Ebend. 148, S. 117, 111. — ⁹⁾ Müller, Ber. 6, S. 1442. — ¹⁰⁾ Pazschke, J. pr. Chem. [2] 1, S. 86. — ¹¹⁾ Spring u. Legros, Ber. 15, S. 1938. — ¹²⁾ Monari, Ber. 18, S. 1344.

bekommt man hauptsächlich eine gechlorte Säure, deren Bariumsalz die Zusammensetzung $2(C_3H_7SO_3 \cdot Ba \cdot C_2H_5ClSO_3)/H_2O$ hat¹⁾.

2) Isopropylsulfonsäure (β -Propansulfosäure) $CH_3 \cdot CH(SO_3H) \cdot CH_3$. Aus Isopropylmercaptan durch Oxydation mit Salpetersäure; nach dem vollständigen Eindampfen der salpetersauren Lösung beim Erkalten als strahlig kristallinische, durch das Bleisalz hindurch zu reinigende Masse. Schmilzt unter 100° und bildet kristallisirende Salze²⁾.

Propandisulfonsäure.

Propylendisulfonsäure, Disulfopropiolsäure $C_3H_6(SO_3H)_2$. Wird erhalten aus Butyramid und rauchender Schwefelsäure⁶⁾, oder durch Einwirkung von Chlorsulfonsäure SO_3ClH auf Buttersäure⁷⁾. Durch 20 stündiges Erhitzen von 1 Thl. Propylenbromid mit 10 Thln. einer gesättigten Lösung von neutralem Ammoniumsulfid, Ueberführen ins Barytsalz und Zersetzen mittelst Schwefelsäure¹²⁾.

Bariumsalz $C_3H_6S_2O_6 \cdot Ba$. Mikroskopische Krystalle⁶⁾. In Wasser schwer löslich¹³⁾. — Bleisalz $C_3H_6S_2O_6 \cdot Pb$. Gut kristallisirend⁷⁾. — Natriumsalz $C_3H_6S_2O_6 \cdot Na_2 + H_2O$. Sandartiges, scheinbar amorphes Pulver, bestehend aus winzigen hygroskopischen Krystallen¹²⁾.

Propantrisulfonsäure.

Glycerintrisulfonsäure $CH_2(SO_3H) \cdot CH(SO_3H) \cdot CH_2(SO_3H)$. Entsteht beim Kochen von Trichlorhydrin mit Kaliumsulfid in wässriger Lösung.

Bariumsalz $(C_3H_5S_3O_9)_2Ba_3$. In Wasser sehr schwer lösliches Krystallpulver⁸⁾.

Oxypropansulfonsäure $CH_3 \cdot CH(SO_3H) \cdot CH_2(OH)$. Wird erhalten durch Einwirkung von Schwefelsäureanhydrid auf Propylalkohol; durch Erwärmen von Allylalkohol mit Kaliumdisulfidlösung, oder durch Einwirkung von Natriumamalgam auf das Additionsproduct von Natriumdisulfid mit Acrolein. Das Kaliumsalz kristallisiert aus Alkohol nach dem Erhitzen auf 140° ; aus Wasser kristallisieren die Salze nicht⁹⁾.

Oxypropandisulfonsäure $CH_2(SO_3H) \cdot CH(OH) \cdot CH_2(SO_3H)$. Entsteht beim Kochen von Dichlorhydrin mit Kaliumsulfid⁹⁾; ferner aus Epichlorhydrin und Natriumsulfid im Ueberschuss¹⁰⁾. Die Salze kristallisieren gut⁸⁾.

Barytsalz $C_3H_5S_3O_7Ba + 2H_2O$. In Wasser ziemlich schwer lösliche Warzen. — Bleisalz $C_3H_5S_3O_7Pb + 2H_2O$. In Wasser leicht lösliche, grosse Krystalle. — Kaliumsalz $C_3H_5S_3O_7K_2 + 2H_2O$. Sehr leicht in warmem, weniger in kaltem Wasser lösliche, rhombische Octaëder. — Silbersalz $C_3H_5S_3O_7Ag_2$. Unlöslich in absolutem Alkohol; warzenförmig kristallinisch.

Propylunterschwefigsäure $C_3H_7 \cdot S_2O_3H$. Das Natronsalz $3C_3H_7 \cdot S_2O_3Na \cdot 5H_2O$ entsteht beim Digeriren von Normalpropyljodid mit einer concentrirten Lösung von Natriumhyposulfid am Rückflusskühler; es kristallisiert sehr gut¹¹⁾.
Kf.

Propantetracarbonsäure $(HOOC)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH(COOH)_2$. Den Aethyl-ester $C_3H_4(COOC_2H_5)_4$ dieser Säure stellte Perkin jun.*) durch Condensation des Formaldehyds mit Malonsäureester dar. Zu diesem Zwecke werden 30 g Malonsäureäther, 5 g Trioxymethylen und 45 g Essigsäureanhydrid zwei Tage lang auf 120° bis 140° erhitzt. Nach dem Abdestilliren des Essigsäureanhydrids steigt der Siedepunkt rasch auf 250° . Bei einem Druck von 100 mm geht dann der Rückstand vollends zwischen 220° bis 240° über, woraus durch wiederholtes Fractioniren ein constant bei 240° bis 241° (100 mm Druck) siedendes, farbloses, schwach riechendes Oel erhalten werden kann. Durch alkoholisches Kali wird der Ester verseift, und aus dem Kaliumsalze nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure und Ausschütteln mit Aether die freie Säure als ein dickes Oel gewonnen, das beim Erhitzen unter Kohlensäureabspaltung in normale Brenzweinsäure übergeht. Versetzt man die ätherische Lösung des Propantetracarbonsäureesters mit 3 Mol. Natriumäthylat, so fällt eine voluminöse Natriumverbindung $C_{15}H_{22}Na_2O_8$ aus, welche, mit Brom behandelt, wahrscheinlich in den Trimethylenetetracarbonsäureäther $CH_2 < \begin{matrix} C(COOC_2H_5)_2 \\ C(COOC_2H_5)_2 \end{matrix}$ übergeht (?).
C. H.

*) Ber. 1886, S. 1053.

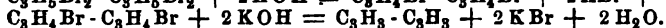
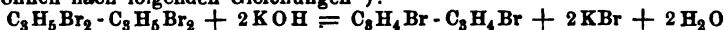
Propargyl nennt man das einwerthige ungesättigte Radical $C_3H_3 = CH \equiv C \cdot CH_2$ — durch dessen Verbindung die Propargylverbindungen entstehen. Dieselben leiten sich also vom Allylen, dem Methylacetylen $CH_2 : C \cdot CH_3$ in der Weise ab, dass ein Wasserstoffatom der CH_3 -Gruppe durch andere Radicale vertreten ist. Sie zeigen noch die charakteristischen chemischen Eigenschaften des Acetylen, Silber- und Kupferverbindungen zu bilden, indem der Wasserstoff der CH -Gruppe durch Metalle ersetzt wird, und vermögen sich mit Brom, Jod oder den Elementen des Wassers zu vereinigen, wobei zwei Reihen von Additionsproducten entstehen können, welche der Gruppe der Allyl- resp. Propylverbindungen angehören.

Bekannt wurden die Propargylverbindungen zuerst 1864 durch Liebermann⁷⁾, dessen Untersuchungen sowohl, sowie diejenigen von Baeyer⁸⁾ und Henry die Constitution aufgeklärt haben (vergl. Brühl⁹⁾).

Wie alle einwerthigen Radicale ist auch das Propargyl nicht zu isoliren, sondern es verbindet sich zu Dipropargyl.

Dipropargyl $C_6H_6 = CH \equiv C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C \equiv CH$ wurde 1872 von Henry¹⁾ entdeckt und näher untersucht²⁾. Sein chemisches Verhalten unterscheidet es wesentlich von dem mit ihm isomeren Benzol und lässt es als eine Verbindung erscheinen, welche zwei Propargylgruppen enthält, deren Valenzen sich gegenseitig sättigen. Die den Propargylverbindungen eigenthümlichen Reactionen, Metallsubstitutionsproducte zu liefern, finden sich hier verdoppelt vor, denn es können die Wasserstoffatome der beiden CH -Gruppen durch Metall vertreten werden.

Das Dipropargyl bildet sich bei der Destillation von Diallyltetrabromür $(C_3H_5Br)_2$ mit überschüssigem festen Aetzkali oder Natron neben Dibromdiallyl $(C_3H_4Br)_2$ und wird auch aus letzterem durch Kochen mit alkoholischer Kalilösung gewonnen nach folgenden Gleichungen³⁾:



Zur Darstellung³⁾ combinirt man beide Methoden, indem man das Tetrabromür mehrmals über gepulvertes Kali destillirt und das erhaltene Oel mit überschüssiger, höchst concentrirter alkoholischer Kalilösung wiederholt einige Stunden am Rückflusskühler kocht. Es scheidet sich Bromkalium ab, und Wasser fällt ein schweres braunes Oel, das der fortgesetzten fractionirten Destillation unterworfen wird. Man erhält einen Theil, bis ungefähr 100° übergehend, der auf Wasser schwimmt und nach Entwässerung mit Chlorcalcium bei der Destillation reines Dipropargyl liefert, und eine zweite Menge, von 100° bis 220° siedend, welche aus Dipropargyl, unzersetztem Dibromdiallyl und Diallylmonobromid $C_3H_4Br \cdot C_3H_3$ ⁴⁾ besteht und abermals mit alkoholischem Kali auf Dipropargyl verarbeitet wird.

Frisch destillirt ist es eine farblose, leicht bewegliche, stark lichtbrechende Flüssigkeit, die intensiv riecht und sich nach einiger Zeit unter Bräunung polymerisirt. Das spec. Gew. bei 12° ist 0,798¹⁾, bei 18° = 0,81²⁾; die Dampfdichte beträgt 2,66³⁾ (ber. 2,69). Es siedet gegen 85°³⁾, bei 84° bis 86° (Thomsen⁵⁾), doch lässt sich der Kochpunkt nicht genau bestimmen, da der Kohlenwasserstoff bei der Rectification unter Abscheidung eines explosiven Harzes sich polymerisirt. Es verbrennt mit leuchtender, russender Flamme; seine Verbrennungswärme ist für Dampf bei 18° = 82880 Cal. (Thomsen⁵⁾), für Gas = 853600 Cal. (Berthelot⁶⁾), die Bildungswärme = $\begin{cases} -96040 \text{ Cal. bei constantem Druck} \\ -97200 \text{ Cal. bei constantem Volumen} \end{cases}$ (Thomsen⁵⁾), für Gas = 82800 Cal. (Berthelot⁶⁾).

Es ist unlöslich in Wasser, leicht löslich dagegen in den gewöhnlichen Lösungsmitteln. Mit Brom verbindet es sich mit grosser Heftigkeit zu Dipropargyltetrabromür $C_6H_6Br_4$ ³⁾, mit Jod bei gelindem Erwärmen zu dem Tetraiodür $C_6H_6J_4$ ⁴⁾; rauchende Salpetersäure verwandelt es in nitrirte Harze und concentrirte Schwefelsäure löst es unter Schwärzung auf⁶⁾.

Metallverbindungen²⁾: Beim Versetzen einer Lösung von salpetersaurem Silber mit Dipropargyl entsteht ein weisser, amorpher Niederschlag $C_6H_4Ag_2$ +

Propargyl: 1) Henry, Ber. 1872, S. 456. — 2) Henry, Bull. de l'acad. des sciences de Bruxelles 1873; J. pr. Chem. [2] 8, S. 54; Ber. 1873, S. 955. — 3) Henry, Ber. 1874, S. 20. — 4) Henry, Ebend. 1881, S. 399. — 5) Thomsen, Thermochem. Unters. 4, S. 76; Ber. 1882, S. 328. — 6) Berthelot u. Ogier, Compt. rend. 91, p. 781; Ber. 1880, S. 2416. — 7) Liebermann, Zeitschr. Chem. 1864, S. 746; Ann. Chem. 135, S. 278. — 8) Baeyer, Ann. Chem. 135, S. 289. — 9) Brühl, Ann. Chem. 200, S. 217.

2 H₂O, der sich am Lichte besonders im feuchten Zustande rasch schwarz färbt und sehr explosiver Natur ist. — Aus ammoniakalischer Kupferchlorurlösung fällt es eine zeisiggelbe, amorphe Kupferverbindung $C_6H_4(Cu)_2 + 2H_2O$; aus beiden Körpern machen verdünnte Säuren den Kohlenwasserstoff frei, doch eignet sich diese Methode nicht zur Reinigung desselben⁴⁾.

Additionsproducte.

Dipropargyltetrabromür²⁾, Tetrabromdiallyl $C_6H_6Br_4 = CHBr: CBr.CH_2.CH_2.CBr:CHBr$ ist das Product der directen, sehr heftig verlaufenden Einwirkung von Brom auf Dipropargyl. Eine zähe, farblose Flüssigkeit mit schwachem Geruch und bitterem Geschmack, die sich am Lichte bräunt und nicht unzersetzt flüchtig ist. Das specif. Gewicht bei 19° ist 2,4640. Unlöslich in Wasser, ziemlich leicht löslich in Alkohol, leicht löslich in Aether. Bei gelindem Erwärmen mit Brom verwandelt es sich in

Dipropargyloctobromür³⁾, Octobromhexan $CHBr_2.CBr_2.CH_2.CH_2.CBr_2.CHBr_2$, eine krystallinische Masse, die man mit Natronlauge wäscht, von etwas Oel auf porösen Thonplatten befreit und aus Aether oder Schwefelkohlenstoff umkrystallisirt. Aus ersterem erhält man es als weisses, krystallinisches Pulver, aus letzterem in grossen, durchsichtigen Prismen oder Tafeln, dem asymmetrischen System angehörend. Die Krystalle sind farblos, hart und zerbrechlich, schwach nach Campher riechend und brechen stark das Licht. Es schmilzt bei 140° bis 141° ist nicht flüchtig und unlöslich in Wasser.

Dipropargyltetraiodür⁴⁾, Tetraioddiallyl $C_6H_6J_4 = CHJ:CJ.CH_2.CH_2.CJ:CHJ$ entsteht neben einer braunen Substanz unter schwacher Wärmentwicklung bei Einwirkung von Jod oder Jodlösung (am besten in Jodkalium) auf Dipropargyl; die ausgeschiedenen Krystalle werden mit Natronlauge gewaschen und aus Schwefelkohlenstoff in weiss- bis gelblichen, harten, glänzenden, quadratischen Prismen erhalten, die bei 113° schmelzen. Es ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol und Aether, wird von Schwefelkohlenstoff leicht aufgenommen. Beim Erhitzen für sich oder mit alkoholischem Kali wird es vollständig zerstört.

L. W.

Propargyläther s. unter Propargylalkohol.

Propargylalkohol $C_3H_5OH = CH \equiv C.CH_2OH$ bildet sich nach Henry⁶⁾ bei Einwirkung von Natrium oder Aetzkali auf α -Monobromallylalkohol C_3H_5BrOH , ferner bei der Darstellung des letzteren aus Monobromallylacetat und festem Kali¹³⁾.

Zu seiner Darstellung versetzt man den gebromten Allylalkohol mit wenig Wasser, fügt kaustisches Kali hinzu und erhitzt einige Zeit auf dem Sandbade am Rückflusskühler, wobei unter Bräunung der Flüssigkeit und Abscheidung von Bromkalium eine lebhaftere Einwirkung stattfindet; man sättigt mit Kohlensäure und destillirt nach Zusatz von wenig Wasser den Alkohol ab. Letzterer wird aus dem Destillat mit kohlensaurem Kalium abgeschieden und mit gebranntem Kalk getrocknet. Die Ausbeute ist schlecht und es entsteht in beträchtlicher Menge als Nebenproduct Monobromallyläther $(C_3H_5Br)_2O$ ⁷⁾.

Farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit von angenehmem Geruch und brennendem Geschmack. Nach Brühl⁸⁾ beträgt der Brechungsindex bei 20° für rothes Wasserstofflicht = 1,42796, für Natriumlicht = 1,43064, für grünes Wasserstofflicht = 1,43734, für den violetten Strahl des Wasserstofflichtes = 1,44277, daraus

Propargylalkohol: ¹⁾ Liebermann, Zeitschr. Chem. Pharm. 1864, S. 746. — ²⁾ Liebermann, Ann. Chem. 135, S. 278. — ³⁾ Liebermann u. Kretschmer, Ebend. 158, S. 230. — ⁴⁾ Henry, Ann. de la soc. sc. de Bruxelles 1878. — ⁵⁾ Brühl, Ann. Chem. 200, S. 217. — ⁶⁾ Henry, Ber. 1872, S. 569. — ⁷⁾ Henry, Ebend. 1873, S. 728. — ⁸⁾ Brühl, Ann. Chem. 200, S. 139; 235, S. 76. — ⁹⁾ J. Thomsen, Thermochem. Unters. 4, S. 168; Ber. 1886, S. 77 Ref. — ¹⁰⁾ Henry, Ebend. 1875, S. 398. — ¹¹⁾ Henry, Compt. rend 93, p. 421; Ber. 1881, S. 2272. — ¹²⁾ Menschutkin, J. pr. Chem. [2] 24, S. 49. — ¹³⁾ Henry, Ber. 1872, S. 449. — ¹⁴⁾ Thomsen, Thermochem. Unters. 4, S. 152. — ¹⁵⁾ Henry, Compt. rend. 93, p. 388; Ber. 1881, S. 2262. — ¹⁶⁾ Henry, Ber. 1872, S. 274. — ¹⁷⁾ Baeyer, Ann. Chem. 138, S. 196. — ¹⁸⁾ Oppenheim, Ebend. Suppl. 6, S. 372. — ¹⁹⁾ Baeyer, Ann. Chem. 135, S. 289. — ²⁰⁾ Eltekoff, Ber. 1877, S. 1902. — ²¹⁾ Henry, Bull. de l'acad. des sc. Bruxelles 1874; Ber. 1874, S. 761. — ²²⁾ Henry, Ber. 1881, S. 404. — ²³⁾ Henry, Ebend. 1884, S. 1132. — ²⁴⁾ Baeyer, 1885, S. 2271.

für die Molekularrefraction $\left\{ \frac{\mu_a^2 - 1}{\mu_a^2 + 2} \right\} \frac{P}{d} = 14,83$ (ber. 13,18). Das specif. Gewicht

bei 21° ist 0,9628, bei $18,8^\circ = 0,984$ [Henry⁴⁾ ⁶⁾], bei 20° bezogen auf Wasser von $4^\circ = 0,9715$ (Brühl⁸⁾). Seine Dampfdichte ist 1,88 [Henry⁴⁾ ⁶⁾]. Der Siedepunkt ⁷⁾ liegt zwischen 114° bis 115° , 113° bis 114° (Thomsen⁹⁾). Der Propargylalkohol verbrennt an der Luft mit leuchtender, russender Flamme. Nach Thomsen⁹⁾ ist seine Verbrennungswärme = $\begin{cases} 432090 \text{ Cal. für Dampf beim Siedepunkt,} \\ 431100 \text{ Cal. für Dampf bei } 18^\circ \end{cases}$,

daraus findet man für die Bildungswärme = $\begin{cases} -3500 \text{ Cal. bei constantem Druck} \\ -4370 \text{ Cal. bei constantem Volumen} \end{cases}$. In Wasser ist er ziemlich leicht löslich und wird aus der wässerigen Lösung mit kohlen-saurem Kalium abgeschieden.

Mit Brom verbindet er sich lebhaft zu einem schweren, in Wasser unlöslichen Oel, das wahrscheinlich das Dibromür $\text{CHBr} = \text{CBr} \cdot \text{CH}_2\text{OH}$ vorstellt, concentrirte Bromwasserstoffsäure führt ihn in α -Monobromallylalkohol über⁶⁾, und ähnlich verhält er sich gegen Salzsäure⁷⁾.

Beim Erwärmen mit Wasser und Bromquecksilber (Methode von Kutscheroff) geht er unter Wasseraufnahme in Brenztraubenalkohol $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2\text{OH}$, eine nicht näher untersuchte Verbindung, über¹¹⁾. Phosphorchlorür verwandelt den Alkohol in Propargylchlorür $\text{C}_3\text{H}_3\text{Cl}$ ¹⁰⁾, mit Phosphorbromür entsteht Propargylbromür $\text{C}_3\text{H}_3\text{Br}$ neben dem Bromwasserstoffadditionsproduct $\text{C}_3\text{H}_3\text{Br} \cdot \text{BrH}$ ⁷⁾, während Jod und amorpher Phosphor zu dem stechend riechenden, in langen feinen Nadeln krystallisirenden Joddipropargylphosphit $(\text{C}_3\text{H}_3 \cdot \text{J}_2)_2\text{HPO}_3$ führen²³⁾; letzteres schmilzt bei 48° bis 49° .

Mit Aetzkali erhitzt, zersetzt sich der Alkohol glatt in Acetylen, Ameisensäure und vermuthlich Wasserstoff: $\text{CH} \equiv \text{C} \cdot \text{CH}_2\text{OH} + \text{KOH} = \text{CH} \equiv \text{CH} + \text{HCOOK} + \text{H}_2$ ¹⁰⁾. — Aus ammoniakalischer Silberlösung fällt er ein anfänglich weisses, sich rasch dunkel färbendes Silbersalz $\text{C}_3\text{H}_3\text{Ag} \cdot \text{OH}$, das beim Erhitzen mit Explosion verbrennt; mit ammoniakalischer Kupferchlorürlösung entsteht ein zeisiggelber Niederschlag $(\text{C}_3\text{H}_3\text{Cu})_2(\text{OH})_2$, aus dem verdünnte Schwefelsäure Propargylalkohol frei macht⁶⁾. Bariumoxyd wirkt lebhaft auf den Alkohol ein unter Bildung einer in kleinen Blättchen krystallisirenden Verbindung $(\text{C}_3\text{H}_3\text{O})_2\text{Ba} + \text{C}_3\text{H}_3\text{OH}$ ⁷⁾.

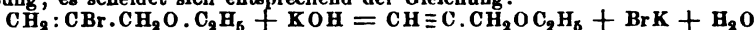
Propargylacetat, Essigsäure-Propargylester $\text{CH} \equiv \text{C} \cdot \text{CH}_3\text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ wurde von Henry⁷⁾ durch Einwirkung von Chloracetyl auf Propargylalkohol dargestellt. Unangenehm riechende Flüssigkeit vom Siedepunkt 124° bis 125° . Der Brechungsindex beträgt bei 20° für die Wasserstofflinie $\text{H}_\alpha = 1,41796$, für $\text{H}_\beta = 1,42659$, für $\text{H}_\gamma = 1,43163$, für die Natriumlinie $\text{D} = 1,42047$, die Molekularrefraction = 24,57 (ber. 22,56)⁸⁾. Das specifische Gewicht ist bei $12^\circ = 1,0031$ (Henry⁷⁾, bei 20° bezogen auf Wasser von $4^\circ = 1,0052$ (Brühl⁸⁾). Die Anfangsgeschwindigkeit der Esterificirung wurde von Menschutkin¹²⁾ zu 29,5 bestimmt (für Methylalkohol als Einheit = 80 in der ersten Stunde). Der Ester nimmt beim Erwärmen mit Wasser und Bromquecksilber unter lebhafter Wärmeentbindung 1 Mol. Wasser auf und verwandelt sich in den Essigsäureester des Brenztraubenalkohols $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2\text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ ¹¹⁾.

Propargylmethyläther $\text{C}_3\text{H}_3 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_3$ wurde zuerst von Liebermann^{1) 2)} bei Einwirkung von methylalkoholischem Kali auf Tribromallyl (Tribromhydrin) $\text{C}_3\text{H}_5\text{Br}_3$ beobachtet und entsteht bei der Destillation von Methylallyl-ätherdibromür $\text{C}_3\text{H}_5\text{Br}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_3$ über Natron¹³⁾; er lässt sich nach Henry³⁾ bequem durch Erhitzen von Methylmonobromallyl-äther $\text{C}_3\text{H}_4\text{BrO} \cdot \text{CH}_3$ mit alkoholischem Kali darstellen. Flüssigkeit vom spec. Gew. 0,83 bei $12,5^\circ$, Dampfdichte = 2,33¹³⁾ (ber. 2,41), siedet bei 61° bis 62° (Henry), bei 62° bis 63° (Thomsen¹⁴⁾); die Verbrennungswärme für Dampf bei 18° beträgt = 603830 Cal., woraus für die Bildungswärme = $\begin{cases} -10910 \text{ Cal. bei constantem Druck} \\ -12360 \text{ Cal. bei constantem Volumen} \end{cases}$ berechnet wurden¹⁴⁾.

Mit unterchloriger Säure verbindet sich der Aether additionell zu einem schweren, in Wasser wenig löslichen, farblosen Oel $\text{C}_3\text{H}_3\text{OCH}_3 + 2\text{ClOH}$, das sich nicht destilliren lässt und rasch schwarz wird¹⁵⁾. Ammoniakalische Silberlösung giebt einen citronengelben, gallertartigen Niederschlag $\text{C}_3\text{H}_3\text{AgOCH}_3$, der, mit Jod in Jodkaliumlösung behandelt, in den bei niedriger Temperatur zu schönen Nadeln erstarrenden Methyljodpropargyläther $\text{C}_3\text{H}_3\text{JOCH}_3$ vom Schmelzpunkt 12° übergeht²⁾. Gegen Säuren und Brom verhält sich die Silberverbindung wie die des Propargyläthyläthers²⁾ (s. d.).

Propargyläthyläther $\text{C}_3\text{H}_3 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$, die älteste bekannte Propargylverbindung, wurde von Liebermann^{1) 2)} zuerst dargestellt und später von Liebermann und Kretschmer³⁾ und Henry¹⁶⁾ näher untersucht. Er bildet sich

beim Erhitzen von Tribromallyl²⁾ oder Brompropylenbromür²⁾ $C_3H_5Br \cdot Br_2$, Trichlorhydrin¹⁷⁾ oder Chlordibromhydrin¹⁸⁾ (aus Allylchlorür und Brom), Dichlorglycid³⁾ $C_2H_4Cl_2$ oder Allylendibromür³⁾ mit alkoholischer Kalilösung, ferner durch Einwirkung eines grossen Ueberschusses von essigsäurem Kalium in alkoholischer Lösung auf β -Monochlorpropylenbromür $C_3H_5ClBr_2$ ¹⁸⁾ und bei Reduction der Aethylester von Propargylsäure und Diacetylendicarbonsäure mit Zink und Salzsäure²⁴⁾. Die Darstellung geschieht aus Tribromallyl³⁾ oder besser nach Henry¹⁶⁾ durch mehrstündiges Erhitzen von Aethylmonobromallyläther $C_3H_4Br \cdot OC_2H_5$ mit dem gleichen Gewicht Kali in möglichst concentrirter alkoholischer Lösung; es scheidet sich entsprechend der Gleichung:



Bromkalium und auf Zusatz von Wasser der Aether ab, den man zur vollständigen Entwässerung kurze Zeit mit Natrium in Berührung bringt. Diese Umsetzung erfolgt nahezu quantitativ. Weniger vorthellhaft erweist sich bei gleicher Behandlung das Dibromür des Aethylallyläthers $C_3H_5Br_2 \cdot OC_2H_5$.

Der Propargyläthyläther ist eine leicht bewegliche, penetrant riechende Flüssigkeit³⁾, deren Brechungsindex bei 20° für die Wasserstofflinie $H_\alpha = 1,40152$, für $H_\beta = 1,40964$, für $H_\gamma = 1,41439$ und für die Natriumlinie $D = 1,40390$ ist; Molekularrefraction = 24,54 (ber. 22,30)⁸⁾. Specif. Gewicht bei 7° = 0,83¹⁶⁾, bei 20° bezogen auf Wasser von 4° = 0,8326⁸⁾. Seine Dampfdichte bezogen auf Wasserstoff = 2 ist 41,8³⁾ (ber. 42,0), bezogen auf Luft = 2,88¹⁶⁾ (ber. 2,90). Der Siedepunkt liegt bei 81° bis 85°¹⁶⁾, bei 80°³⁾, bei 82° bis 84°⁸⁾.

Er ist in Wasser etwas löslich, in allen Verhältnissen in Alkohol.

Unter Zischen vereinigt er sich mit Brom zu dem in Wasser schwer löslichen Bromür $C_3H_3Br_2 \cdot OC_2H_5$, welches mit Natriumamalgam in alkoholischer Lösung den Aether regenerirt⁸⁾. Unterchlorige Säure erzeugt ein schweres, in Wasser wenig lösliches, farbloses Oel $C_3H_3O \cdot C_2H_5 + (ClO)_2$, das sich nicht destilliren lässt und sich nach einiger Zeit schwarz färbt¹⁶⁾. Mit Wasser und Bromquecksilber erwärmt, geht er unter lebhafter Reaction in Brenztraubenäthyläther $CH_3 \cdot CO \cdot CH_2O \cdot C_2H_5$ über, eine farblose Flüssigkeit von erfrischendem angenehmen Geruch, dem spec. Gew. 0,92 bei 18° und der Dampfdichte 3,36 (ber. 3,52); er siedet bei 128°¹¹⁾.

Beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure auf 140° wird er leicht in Aethylalkohol und Propargylalkohol gespalten²⁰⁾, beim Kochen mit alkoholischer Kalilösung entsteht Aethylallyläther $C_3H_5O \cdot C_2H_5$ ¹³⁾.

Metallverbindungen: Aus der Lösung von salpetersaurem Silber (ohne Ammoniak) fällt Propargyläthyläther eine in Wasser und Alkohol nicht ganz unlösliche, krystallisirte Silberverbindung $(C_3H_2Ag \cdot O \cdot C_2H_5)_2 + AgNO_3$, welche durch Ammoniak in salpetersaures Silber und eine weisse, amorphe, nicht näher untersuchte Silberverbindung gespalten wird³⁾, die wahrscheinlich mit der früher von Liebermann²⁾ aus Propargyläthyläther und ammoniakalischer Silberlösung erhaltenen von der Zusammensetzung $C_3H_2Ag \cdot O \cdot C_2H_5$ identisch ist. Letztere riecht intensiv, scheidet beim Kochen mit Wasser einen Silberspiegel ab und wird mit verdünnter Schwefelsäure in den Propargyläthyläther zersetzt. Die amorphe Silberverbindung giebt mit Jod in Jodkalium ein farbloses, unangenehm riechendes Oel $C_3H_2J \cdot O \cdot C_2H_5$ (?), das bei niederer Temperatur erstarrt und sich mit Brom oder Jod zu schweren gelben Oelen $C_3H_2JBr_2 \cdot O \cdot C_2H_5$ (?) resp. $C_3H_2J_2 \cdot O \cdot C_2H_5$ (?) vereinigt²⁾.

Beim Vermischen einer alkoholischen Propargylätherlösung mit ammoniakalischer Chlorsilberlösung entsteht ein weisser käsiger Niederschlag $(C_3H_2AgO \cdot C_2H_5)_2 + AgCl$, den Salpetersäure in Chlorsilber und Propargyläther zersetzt. Ammoniakalische Kupferchlorürlösung erzeugt eine in Wasser schwer lösliche, amorphe, gelbe Kupferverbindung $(C_3H_2O \cdot C_2H_5)_2Cu_2$ ³⁾. Mit Natrium längere Zeit in Berührung bildet der Aether ein festes, weisses Product $C_3H_2Na \cdot O \cdot C_2H_5$ (?)¹⁶⁾.

Propargylamyläther $C_3H_2 \cdot O \cdot C_5H_{11}$ wurde aus Amylmonobromallyläther mit alkoholischem Kali dargestellt; klare, farblose, wenig riechende Flüssigkeit vom spec. Gew. 0,84 bei 12° und der Dampfdichte 4,35 (ber. 4,67). In Wasser unlöslich, siedet bei 140° bis 145°.

L. W.

Propargylbromür $C_3H_3Br = CH \equiv C \cdot CH_2Br$ entsteht neben seinem Bromwasserstoffadditionsproduct $(C_3H_7Br \cdot HBr)$ bei Einwirkung von Phosphorbromür auf Propargylalkohol¹⁾ und neben Monobromallylbromür beim Destilliren von Tribromhydrin über gepulvertes Aetznatron²⁾. Es ist eine farblose Flüssigkeit vom spec.

Propargylbromür: 1) Henry, Ber. 1873, S. 728. — 2) Henry, Ber. 1881, S. 404. — 3) Henry, Bull. de l'acad. des Sciences, Bruxelles 1874; Ber. 1874, S. 761.

Gew. 1,59 bei 110°) und 1,52 bei 200°); die Dampfdichte beträgt 4,20 (ber. 4,11). Der Siedepunkt liegt bei 88° bis 90°). Mit Brom vereinigt es sich unter heftiger Reaction zu Propargyltribromür $\text{CHBr}:\text{CBr}:\text{C}_2\text{H}_2\text{Br}$ (α -, β -, γ -Tribrompropylen), eine wenig dichte, farblose, nicht flüchtige Flüssigkeit vom spec. Gew. 2,53 bei 10°). Dieses Tribromür vermag nochmals 2 At. Brom aufzunehmen, wobei sich Propargylpentabromür $\text{CHBr}_2:\text{CBr}_2:\text{C}_2\text{H}_2\text{Br}$ bildet, eine zähe, nicht destillirbare Flüssigkeit mit dem spec. Gew. 3,01 bei 10°). Beim Erhitzen des Propargylbromürs mit alkoholischer Rhodankaliumlösung entsteht Propargylsulfoeyanid $^1)$ $\text{C}_3\text{H}_3\text{CNS}$, eine ölige, nicht destillirbare Flüssigkeit mit ausgesprochenem Senfgeruch.

L. W.

Propargylchlorür $\text{C}_3\text{H}_3\text{Cl}$ stellte Henry*) aus Propargylalkohol und Phosphorchlorür dar; farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit von sehr unangenehmem Geruch, hat das spec. Gew. 1,0454 bei 5° und die Dampfdichte 2,61 (ber. 2,57). Es siedet bei 65° und ist in Wasser unlöslich.

L. W.

Propargylen syn. Allylen.

Propargylentetracarbonsäure $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_8 = \text{C}_3\text{H}_2(\text{COOH})_4 = (\text{HOOC})_2\text{CH}:\text{CO}_2\text{H}$

$\text{O}:\text{CH}(\text{COOH})$. Der Aethylester $\text{C}_3\text{H}_2(\text{COOC}_2\text{H}_5)_4$ dieser Säure bildet sich nach Schacherl**) bei der Einwirkung von Brommaleinsäureester (136 g) auf ein Gemisch von Malonsäureester (86,5 g) und Natriumäthylat (12,5 g Na) und Abdestilliren des durch Wasser abgeschiedenen Oels im Vacuum, wobei es unter 40 mm Druck zwischen 220° bis 230° als gelbliches, eigenthümlich riechendes Oel übergeht. Beim Verseifen mit alkoholischem Natronhydrat und Abscheiden mit Salzsäure erhält man die freie Säure $\text{C}_7\text{H}_2(\text{COOH})_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ in farblosen Krystallen, die bei 100° wasserfrei wird und alsdann bei 191° unter Kohlensäureentwicklung schmilzt. Sie ist leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwieriger in Aether. — Das Bariumsalz $\text{C}_7\text{H}_2\text{O}_8\text{Ba} + 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ ist amorph. — Das Calciumsalz $\text{C}_7\text{H}_2\text{O}_8\text{Ca}_2 + 3\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ ist krystallinisch. — Das saure Natriumsalz $\text{C}_7\text{H}_2\text{O}_8\text{Na}_3 + 8\text{H}_2\text{O}$ bildet Krystallkrusten.

Der beim Erhitzen der Säure auf 200° verbleibende Rückstand krystallisirt aus Wasser in warzenförmigen Krystallen, welche, isomer mit der Aconitsäure, Pseudoaconitsäure $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_6$ genannt wurde. Dieselbe schmilzt bei 186° und 187° . Ihr Bariumsalz $(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_6)_2\text{Ba}_3 + \text{H}_2\text{O}$ ist ein krystallinischer Niederschlag. C. H.

Propargyljodür $\text{C}_3\text{H}_3\text{J}$, isomer mit Liebermann's Jodallylen, wird bequem durch Erwärmen von Propargylbromür mit alkoholischer Jodnatriumlösung gewonnen***); Wasser scheidet das Jodür als bräunliches Oel ab, das mit Chlorcalcium getrocknet wird. Es stellt eine schwach gelbliche Flüssigkeit von stechendem Geruch und brennendem Geschmack vor; das spec. Gew. ist 2,0177 bei 0° , sein Siedepunkt liegt ungefähr bei 115° . In Wasser ist es unlöslich. Mit Brom verbindet es sich, besonders im Sonnenlicht, sehr leicht unter Wärmeentbindung zu Propargyltrijodür $\text{CHJ}:\text{CJ}:\text{C}_2\text{H}_2\text{J}$, das aus Aether in kleinen farblosen Nadeln von stechendem Geruch krystallisirt. Das Trijodür schmilzt bei 40° bis 41° , ist in Schwefelkohlenstoff und warmem Aether leicht löslich, schwer in kaltem Aether***). Es ist isomer mit Liebermann's Monojodallylenjodür.

Mit Quecksilber verbindet sich das Propargyljodür leicht zu einer aus gelblichen Krystalldrusen bestehenden Masse, Jodquecksilberpropargyl $\text{C}_3\text{H}_3\cdot\text{HgJ}$.

L. W.

Propargylrhodanür, Propargylsulfoeyanid, Propargylthiocyanat s. unter Propargylbromür.

Propargylsäure, Propiolsäure, Acetylen-carbonsäure $\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_2 = \text{CH} \equiv \text{C}:\text{COOH}$ bildet sich nach Bandrowski¹⁾ beim Erwärmen von Acetylendicarbon-säure mit Wasser und wird dargestellt²⁾ durch Kochen der wässrigen Lösung des sauren acetylendicarbon-sauren Kaliums bis zur neutralen Reaction; nebenbei entsteht Kohlensäure und etwas Acetylen. Aus der angesäuerten Flüssigkeit wird die Säure mit Aether extrahirt und zur Reinigung im Vacuum destillirt³⁾.

*) Henry, Ber. 1875, S. 398. — **) Ann. Chem. 229, S. 89. — ***) Henry, Ber. 1884, S. 1132.

Propargylsäure: ¹⁾ Bandrowski, Ber. 1880, S. 2340. — ²⁾ Bandrowski, Ebend. 1882, S. 2698. — ³⁾ Baeyer, Ebend. 1885, S. 874, 2269. — ⁴⁾ Stolz, Ebend. 1886, S. 536. — ⁵⁾ Jackson u. Hill, Ebend. 1878, S. 1671. — ⁶⁾ Hill, Am. Chem. J. 3, p. 106. — ⁷⁾ Wallach, Ann. Chem. 203, S. 92. — ⁸⁾ Baeyer, Ber. 1885, S. 2274. — ⁹⁾ Homolka u. Stolz, Ebend. 1885, S. 2282. — ¹⁰⁾ Wallach, Ann. Chem. 193, S. 55.

Wasserhelle, nach Eisessig riechende Flüssigkeit, die bei niedriger Temperatur zu langen, seidglänzenden Krystallen vom Schmelzpunkt 6° erstarrt; unter gewöhnlichem Luftdruck siedet sie unter Zersetzung bei 140° bis 145° , 144° ²⁾, bei 200 mm = 102° , bei 50 mm = 92° ³⁾. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether und Chloroform; bräunt sich an der Luft. Längere Zeit dem Sonnenlichte ausgesetzt, verwandelt sie sich in Trimesinsäure ²⁷⁾. Sie verbindet sich mit Chlor-, Brom-, Jodwasserstoffsäuren zu β -Chlor-, Brom-, Jodacrylsäure, mit Brom und Jod zu Dibrom- und Dijodacrylsäure, mit Chlorjod und Bromjod zu Chlorjod- und Bromjodacrylsäure. Natriumamalgam reducirt sie zu Propionsäure ²⁾.

Die Propargylsäure vermag, obschon sie einbasisch ist, zwei Reihen von Salzen zu bilden, da ausser dem Wasserstoffatom der COOH-Gruppe auch dasjenige der CH-Gruppe durch Metalle ersetzt werden kann; von den eigentlichen Salzen sind die Ammonium-, Zink-, Alkali- und Erdalkalisalze als krystallinische, in Wasser äusserst leicht lösliche und leicht zersetzliche Verbindungen beschrieben, die über Schwefelsäure verwittern ²⁾. Näher untersucht ist nur das Kaliumsalz $C_3H.COOK + H_2O$ ¹⁾, das in glänzenden, spitzen Säulen krystallisirt. Es ist in Wasser sehr leicht löslich, wird durch kochendes Wasser in Kohlensäure, Acetylen und kohlensaures Kalium zerlegt und verpufft beim Erhitzen; ammoniakalische Silberlösung bewirkt eine schuppig krystallinische Fällung; ammoniakalische Kupferchlorürlösung erzeugt einen zeisiggrünen explosiven Niederschlag, der mit Jod in Jodkalium in Tetrajodäthylen $CJ_2 = CJ_2$ verwandelt wird; letzteres krystallisirt aus Aether in Prismen, die gegen 165° unter Zersetzung schmelzen ⁹⁾. — Die gelbe Kupferverbindung des Natriumsalzes ³⁾, erhalten beim Erwärmen der Säure mit Natronlauge und Kupferoxydulhydrat auf 55° , geht bei der Oxydation mit wässriger Ferricyankaliumlösung in Diacetylendicarbonsäure über. — Die Metallverbindungen ²⁾ ⁸⁾ der Säure sind nicht näher untersucht; es bewirkt ammoniakalische Silberlösung in einer wässrigen Säurelösung einen seidglänzenden, krystallinischen Niederschlag, der sich bald gelb färbt; ammoniakalische Kupferchlorürlösung schlägt eine anfangs grüne, später braun werdende, amorphe Kupferverbindung nieder, welche sich leicht in Acetylenkupfer zersetzt; beide explodiren beim Erwärmen.

Wässrige Lösungen von Silbernitrat, Quecksilber- und Platinchlorid werden durch Propargylsäure reducirt.

Der Aethylester $C_3H.COOC_2H_5$ ²⁾ ⁵⁾ bildet sich beim Erhitzen von 1 Thl. Säure mit 3 Thln. Alkohol und $2\frac{1}{2}$ Thln. concentrirter Schwefelsäure im Rohr auf 100° ; man giesst das Product in Wasser, vereinigt die abgehobene Aetherschicht mit dem ätherischen Extract der wässrigen Flüssigkeit, trocknet mit Chlorcalcium und fractionirt. Wasserklare, heftig nach Meerrettig riechende Flüssigkeit, welche die Augen stark angreift; die Dampfdichte wurde zu 3,47 (ber. 3,39) gefunden. Der Siedepunkt liegt bei 119° (Baeyer ²⁾, 117° bis 119° (Bandrowski ³⁾). Unlöslich in Wasser, wird von Alkohol, Aether und Chloroform leicht aufgenommen und verbindet sich mit Brom.

Durch Zink und Salzsäure in alkoholischer Lösung wird er leicht zu Propargyläthyläther reducirt ²⁾.

In ammoniakalischer Kupfernitratlösung bewirkt er eine weisse, krystallinische Fällung ²⁾, in viel Wasser suspendirt und mit ammoniakalischer Kupferlösung behandelt, liefert er eine amorphe, schwach orangegelb gefärbte, im durchfallenden Lichte rothe Kupferverbindung, die in feuchtem Zustande sehr beständig ist und mittelst alkalischer Ferricyankaliumlösung leicht zu Diacetylendicarbonsäure oxydirt wird ²⁾.

Jod führt die Kupferverbindung in Jodpropargylsäureäthylester $C_3J.COOC_2H_5$ über.

— ¹¹⁾ Wallach, Ann. Chem. 193, S. 28. — ¹²⁾ Pinner u. Bischoff, Ebend. 179, S. 85.

— ¹³⁾ Hill u. Mabery, Am. Chem. J. 3, p. 172; Ber. 1879, S. 660. — ¹⁴⁾ Fittig u. Petri, Ann. Chem. 195, S. 70. — ¹⁵⁾ Mauthner u. Suida, Wien. Acad. Ber. 2, S. 104; Ber. 1881, S. 996. — ¹⁶⁾ Hill u. Andrews, Am. Chem. J. 4, p. 176; Ber. 1881, S. 1676.

— ¹⁷⁾ Hill, Am. Chem. J. 4, p. 169. — ¹⁸⁾ Mabery, Ebend. 6, p. 155; Ber. 1884, S. 474 Ref. — ¹⁹⁾ Hill, Am. Chem. J. 3, p. 175; Ber. 1879, S. 660. — ²⁰⁾ Mabery u. Robinson, Am. Chem. J. 5, p. 251; Ber. 1883, S. 2919. — ²¹⁾ Mabery u. Lloyd, Am. Chem. J. 3, p. 124; Ber. 1881, S. 2070. — ²²⁾ Mabery u. Weber, Am. Chem. J. 4, p. 104. — ²³⁾ Mabery u. Lloyd, Ebend. 4, p. 92; Ber. 1882, S. 1755. — ²⁴⁾ Mabery u. Lloyd, Am. Chem. J. 6, p. 157; Ber. 1884, S. 475 Ref. — ²⁵⁾ Hill, Am. Chem. J. 3, p. 178; Ber. 1879, S. 660. — ²⁶⁾ Melville, Am. Chem. J. 4, p. 277. — ²⁷⁾ Baeyer, Ber. 1886, S. 2185. — ²⁸⁾ Mabery, Am. Chem. J. 9, p. 1; Ber. 1887, Ref. S. 364. —

²⁹⁾ Otto, Ann. Chem. 239, S. 266.

Brompropargylsäure $C_3HBrO_2 = CBr \equiv C.COOH$. Das Bariumsalz entsteht nach Jackson und Hill⁵⁾ neben Ameisensäure und Dibromacrylsäure beim Eintragen von Mucobromsäure in einen Brei von Barytkrystallen und in kleiner Menge durch Behandlung von Dibromacrylsäure mit kaltem Barytwasser. Zur Darstellung der Säure benutzt man ihre wohl charakterisirte Doppelverbindung mit Dibromacrylsäure $C_3HBrO_2 + C_2H_2Br_2O_2$, welche sich bei theilweisem Neutralisiren mit kohlensaurem Barium in das Bariumsalz der Brompropargylsäure und freie Dibromacrylsäure zerlegt. Nach Entfernung der letzteren mittelst Aether wird die mit Schwefelsäure angesäuerte und filtrirte Lösung mit Aether ausgeschüttelt⁶⁾.

Die freie Säure konnte wegen ihrer leichten Zersetzbarkeit bis jetzt nicht in reinem Zustande dargestellt werden; aus Aether krystallisirt sie in langen Prismen vom Schmelzpunkt 86° , aus Wasser erhält man sie in wasserhaltigen Krystallen, welche bei etwa 60° bis 65° zu schmelzen scheinen. Sie ist sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether, leicht in Chloroform und Benzol, schwer in Schwefelkohlenstoff und Ligroin. Beim Erhitzen auf 100° kann sie theilweise unzersetzt sublimirt werden; mittelst kochenden Wassers wird sie in Kohlensäure und Bromacetylen, mittelst heissen Barytwassers in Bromacetylen, kohlensaures und malonsaures Barium zerlegt⁶⁾.

Mit Dibromacrylsäure vereinigt sie sich zu der Doppelverbindung $C_3HBrO_2 + C_2H_2Br_2O_2$, mit Chlor-, Brom-, Jodwasserstoffsäure zu Dihalogenacrylsäuren, mit Brom, Jod, Chlorbrom, Chlorjod und Jodbrom zu Trihalogenacrylsäuren, mit Chlor zu Tetrachlorbrompropionsäure¹⁸⁾.

Das Bariumsalz^{5) 6)} $(C_3BrO_2)_2Ba + 4H_2O$ (?) krystallisirt in kleinen, schiefen, in Wasser und Alkohol leicht löslichen Prismen; aus der alkoholischen Lösung fällt Aether das Salz mit 1 Mol. Wasser. Sehr leicht zersetzlich. Verhält sich gegen kochendes Wasser und Barylösung wie die freie Säure.

Die wässrige Lösung des Salzes oder der Säure giebt mit salpetersaurem Silber unter Kohlensäureentwicklung einen amorphen Niederschlag, der beim Erhitzen auf 75° explodirt und Bromacetylen Silber C_2H_3Ag zu sein scheint.

Molekulare Verbindung mit Dibromacrylsäure $C_2H_2Br_2O_2 = C_3HBrO_2 + C_2H_2Br_2O_2$ bildet sich beim Zusammentreffen der Componenten⁵⁾ und wird durch langsames Eintragen von 10 Thln. Mucobromsäure in eine Lösung von 7 Thln. Kali in 40 Thln. Wasser dargestellt⁶⁾; nach dem Ansäuern mit Salzsäure, wobei jede Temperaturerhöhung vermieden werden soll, erhält man die Verbindung durch Ausschütteln mit Aether in langen, monoklinen (?) Prismen vom Schmelzpt. 104° bis 105° . In Wasser, Alkohol, Aether und Chloroform ist sie sehr leicht löslich.

Beim Neutralisiren mit kohlensaurem Barium zerfällt sie in die Salze der Componenten, kochendes Wasser veranlasst die Bildung von Kohlensäure und Bromacetylen, und essigsaures Blei fällt aus der kalten wässrigen Lösung dibromacrylsaures Blei.

Chlorpropargylsäure $C_3ClHO_2 = CCl \equiv C.COOH$. Nach Wallach⁷⁾ entsteht das Bariumsalz beim Erwärmen einer Lösung von β -Dichloracrylsäure mit überschüssigem Barytwasser auf 65° bis 70° ; durch Ansäuern mit Salzsäure und Ausschütteln mit Aether erhält man ein farbloses Oel, das nach einiger Zeit zwischen 130° bis 132° schmelzende Krystallblättchen absetzt, die nicht näher untersucht sind. Die Säure scheint sich schon bei Darstellung der Salze in Kohlensäure und Chloracetylen zu spalten,

Jodpropargylsäure $C_3JHO_2 = CJ \equiv C.COOH$ entsteht bei Einwirkung einer Lösung von Jod in Jodkalium auf die Kupferverbindung des propargylsauren Bariums oder Calciums⁹⁾ und wird zweckmässig durch Erhitzen des Jodpropargylsäureäthylesters mit der berechneten Menge 5 proc. Natronlauge auf 60° bis 80° dargestellt⁹⁾. Nach dem Ansäuern extrahirt man die Säure mit Aether.

Sie krystallisirt aus Aether in kleinen, farblosen Prismen, aus heissem Wasser in glänzenden Nadeln und schmilzt bei 140° .

Sie verbindet sich mit Brom- und Jodwasserstoff zu Dihalogenacrylsäuren; mit Brom, Jod, Chlorjod, Chlorbrom und Bromjod zu Trihalogenacrylsäuren. Mit Brom in wässriger Lösung⁹⁾ bildet sie unter Abspaltung von Kohlensäure Dibromjodäthylen $CJBr:CHBr$ vom Schmelzpunkt 66° .

Die Alkali- und Erdalkalisalze geben beim Erwärmen mit Wasser Monojodacetylen⁹⁾. — Bariumsalz $(C_3JO_2)_2Ba$; amorphe, in Wasser leicht lösliche Masse. — Das Kaliumsalz C_3JO_2K , erhältlich durch Neutralisiren einer alkoholischen Säurelösung mit alkoholischem Kali und nachherigem Zusatz absoluten Aethers, krystallisirt in kleinen, glänzenden, hygroskopischen Nadeln. — Kupfersalz $(C_3JO_2)_2Cu$, dargestellt aus der Säure und Kupferhydroxyd und Eindampfen

im Vacuum. — Silbersalz $C_3H_3O_2.Ag$, aus dem Kaliumsalz mit salpetersaurem Silber gewonnen, ist eine weisse Masse, die bei gelindem Erwärmen mit Wasser Jodsilber abscheidet.

Der Aethylester $C_3H_3O_2.C_2H_5$ entsteht, wenn man zu der feuchten Kupferverbindung des Propargylsäureäthylesters eine Lösung von Jod in Jodkalium so lange hinzufügt, als die Farbe des Jods schnell verschwindet. Der entstehende weisse Niederschlag wird abgesaugt, möglichst von Wasser befreit und nach Zusatz einiger Tropfen Alkohol mit Aether ausgezogen. Aus letzterem krystallisirt er in grossen farblosen Prismen vom Schmelzpunkt 88° ⁸⁾.

Additionsproducte.

a. Monohalogenacrylsäuren.

β -Bromacrylsäure $CHBr = CH.CO_2H$ krystallisirt aus einer Lösung von Propargylsäure in rauchender Bromwasserstoffsäure nach mehrstündigem Stehen aus ^{3) 4)} und wurde zuerst von Wallach ¹⁰⁾ durch Reduction von Tribrommilchsäurechloralid mit Zink und Salzsäure in alkoholischer Lösung erhalten.

Farblose Blättchen vom Schmelzpunkt 115° bis 116° . Absorbirt Brom.

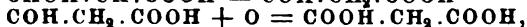
Das Silbersalz krystallisirt aus verdünntem Alkohol in feinen Nadeln, die beim Erhitzen verpuffen ¹⁰⁾.

β -Chloracrylsäure $CHCl = CH.CO_2H$ entsteht bei Vereinigung von Propargylsäure mit Chlorwasserstoff (Bandrowski ²⁾), ferner neben β -Dichloracrylsäure durch Reduction von Chloralid mittelst Zink und Salzsäure bei Gegenwart von Alkohol ¹¹⁾ und beim Verseifen von β -Dichlorpropionsäureäthylester mit alkoholischem Kali ²⁹⁾. Geruchlose, biegsame Blättchen, die bei 84° bis 85° schmelzen und in Wasser schwer, in Chloroform leicht löslich sind ¹²⁾. Sie vereinigt sich mit 2 At. Brom zu einem nicht näher untersuchten, nicht destillirbaren Oel ¹²⁾ und liefert beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure auf 85° β -Dichlorpropionsäure vom Schmelzpunkt 56° ²⁹⁾.

Das Silbersalz $C_3H_3ClO_2.Ag$ krystallisirt aus verdünntem Alkohol in Nadeln.

Der Aethylester $C_3H_3ClO_2.C_2H_5$ wurde von Pinner und Bischoff durch Reduction von Trichlormilchsäureäthylester mittelst Zink und Salzsäure in alkoholischer, warm gehaltener Lösung neben etwas Dichlormilchsäureester gewonnen ¹²⁾. Farblose, leicht bewegliche, penetrant riechende Flüssigkeit, deren Dampf die Augen und Schleimhäute angreift. Siedet ohne Zersetzung bei 146° ¹²⁾, bei 143° bis 145° ¹¹⁾. In Wasser ist er unlöslich. Bei der Destillation mit Wasser wird er theilweise in Chloracrylsäure und Malonsäure, durch heisses Barytwasser vollständig in die Salze der Malonsäure und vermuthlich Acrylmilchsäure (?) zersetzt ¹²⁾.

Die Bildung der Malonsäure lässt sich vielleicht durch folgende Gleichung erklären:



d. h. die zuerst gebildete Acrylmilchsäure lagert sich nach Erlenmeyer um in den Halbaldehyd der Malonsäure, der unter Sauerstoffaufnahme in Malonsäure übergeht.

Die Zersetzungsproducte des Esters mit alkoholischem Ammoniak (auf 100°) sind nicht näher untersucht ¹²⁾.

Jodacrylsäure, wahrscheinlich $CHJ:CH.CO_2H$, wurde von Bandrowski ²⁾ durch Vereinigung von Propargylsäure mit Jodwasserstoff dargestellt. Grosse blätterige Krystalle vom Schmelzpunkt 139° bis 140° . Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether.

Das Bleisalz $(C_3H_3JO_2)_2Pb$ bildet einen in Wasser schwer löslichen, weissen, krystallinischen Körper. — Das Silbersalz ist krystallinisch und in heissem Wasser unter theilweiser Zersetzung löslich. Mit dieser Säure scheint eine Jodacrylsäure vom Schmelzpunkt 65° physikalisch isomer zu sein, die Stolz ⁴⁾ aus Propargylsäure in concentrirter Jodwasserstoffsäure erhalten hat.

b. Dihalogenacrylsäuren.

Dibromacrylsäure, wahrscheinlich $CHBr:CHBr.CO_2H$, entsteht durch Anlagerung von Bromwasserstoff an Brompropargylsäure ¹³⁾ und beim Kochen von Tribrombernsteinsäure mit Wasser ¹⁴⁾. Mit dieser Säure vom Schmelzpunkt 85° bis 86° scheint die Dibromacrylsäure (Schmelzpunkt 85° bis 86°) identisch zu sein, welche Bandrowski ²⁾ durch directe Vereinigung von Brom mit Propargylsäure erhalten hat, als metamer hiermit betrachtet Hill dagegen die Dibromacrylsäure, erhältlich aus Mucobrombromsäure ^{5) 6) 7)} und Tribrompropionsäure ^{15) 16)}, welche ebenfalls bei 85° bis 86° schmilzt, sich aber von ersterer durch ihre grössere Löslichkeit in Wasser und ihr Verhalten gegen Brom und Chlor unterscheidet.

Die Säure krystallisirt in grossen, farblosen, blätterigen Krystallen, sie schmilzt

bei 85° bis 86° und siedet unter theilweiser Zersetzung bei 243° bis 250°. In Alkohol und Aether ist sie sehr leicht löslich; 100 Thle. der bei 20° gesättigten wässerigen Lösung enthalten 3,355 Thle. Dibromacrylsäure; heisses Wasser nimmt sie etwas leichter auf¹⁴⁾. Giebt beim Erhitzen mit Brom und Chlor auf 100° die Tetrabrompropionsäure (Schmelzpunkt 118° bis 120°) resp. Dichlordibrompropionsäure (Schmelzpunkt 100°).

Bariumsalz $(C_3HBr_2O_2)_2Ba + 2\frac{1}{2}H_2O$ ¹⁴⁾; mit $2H_2O$ ¹³⁾ krystallisirt in kleinen, viereckigen Tafeln; 100 Thle. der bei 20° gesättigten wässerigen Lösung enthalten 11,23 Thle. wasserfreies Salz¹³⁾. — Das Calciumsalz $(C_3HBr_2O_2)_2Ca + \frac{3}{2}H_2O$ krystallisirt aus der heissen wässerigen Lösung in langen, zu Büscheln vereinigten farblosen Nadeln; in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich¹³⁾ 14).

Der Aethylester $C_3HBr_2.COO.C_2H_5$ ¹⁴⁾, durch Erwärmen der alkoholischen Lösung der Säure mit concentrirter Schwefelsäure erhalten, bildet eine leicht bewegliche, wasserhelle, angenehm riechende Flüssigkeit, die bei 212° bis 214° unter geringer Zersetzung siedet.

Bromjodacrylsäuren $C_3H_2BrJO_2$. Ueber die Constitution dieser Säuren s. Stolz⁴⁾.

1) CJBr:CH.COOH wurde von Hill¹⁹⁾ durch Anlagerung von Jodwasserstoff an Brompropargylsäure erhalten. Perlglänzende Schuppen, die bei 110° schmelzen; sie löst sich leicht in Alkohol, Aether und Chloroform, wenig in Schwefelkohlenstoff und Ligroin. 100 Thle. der bei 20° gesättigten wässerigen Lösung enthalten 1,68 Thle. Säure.

Das Bariumsalz $(C_3HBrJO_2)_2Ba + 3H_2O$ krystallisirt aus Wasser in feinen Nadeln oder rechtwinkeligen Platten; 100 Thle. der bei 20° gesättigten wässerigen Lösung enthalten 13,86 Thle. wasserfreies Salz. — Das Calciumsalz $(C_3HBrJO_2)_2Ca + \frac{3}{2}H_2O$ gleicht dem Bariumsalz vollständig im Aussehen, ist aber in Wasser etwas leichter löslich als jenes. — Das Silbersalz $C_3HBrJO_2.Ag$, aus der freien Säure mit salpetersaurem Silber erhalten, bildet kurze, verwachsene Nadeln, die sich aus heissem Wasser unter geringer Zersetzung umkrystallisiren lassen.

2) CJH: CBr.COOH erhielten Homolka und Stolz⁹⁾ durch Auflösen von Jodpropargylsäure in rauchender Bromwasserstoffsäure. Krystallisirt aus siedendem Wasser in farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 98°. Löst sich leicht in Alkohol, Aether und heissem Wasser, schwer in kaltem Wasser.

3) CBrH: CJ.COOH entsteht nach Stolz⁴⁾ beim Kochen von Propargylsäure mit einer ätherischen Lösung von Bromjod. Krystalle vom Schmelzpunkt 71°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Wasser; weniger leicht in Ligroin.

Chlorbromacrylsäure $C_3H_2ClBrO_2$ wurde von Hill, Mabery und Lloyd²¹⁾ durch Einwirkung von rauchender Salzsäure auf Brompropargylsäure erhalten. Nach 24stündigem Stehen krystallisirt die Säure aus der Lösung und wird beim Umkrystallisiren aus heissem Wasser anfangs ölig, später in platten Prismen oder Nadeln erhalten. Sie schmilzt bei 70° und sublimirt bei etwas höherer Temperatur. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Schwefelkohlenstoff; in heissem Wasser viel leichter löslich als in kaltem. 100 Thle. der bei 20° gesättigten wässerigen Lösung enthalten 5,69 Thle. Säure. Verbindet sich mit Chlor in kalt gehaltener Chloroformlösung zu Bromtrichlorpropionsäure (Schmelzpunkt 83° bis 84°)²⁸⁾.

Mit Brom auf 100° erhitzt, geht sie in Chlortribrompropionsäure vom Schmelzpunkt 102° bis 103° über²²⁾.

Das Bariumsalz $(C_3HClBrO_2)_2Ba + 2H_2O$ krystallisirt in platten Prismen, die dem monosymmetrischen System anzugehören scheinen. 1 Thl. des Salzes löst sich in 6,98 Thln. Wasser von 20°. — Das Calciumsalz $(C_3HClBrO_2)_2Ca + 4H_2O$ bildet verästelte Nadeln. Leicht löslich in heissem, schwer in kaltem Wasser. — Das Kaliumsalz $C_3HClBrO_2.K$ krystallisirt in Prismen; in heissem Wasser leichter löslich wie in kaltem Wasser. — Das Silbersalz $C_3HClBrO_2.Ag$, aus dem Ammoniumsalz erhalten, stellt mikroskopische, in kaltem Wasser nahezu unlösliche Nadeln vor.

Chlorjodacrylsäure $C_3H_2JClO_2$ bildet sich nach Stolz⁴⁾ bei mehrstündigem Kochen von Propargylsäure mit Chlorjod in ätherischer Lösung. Nach Verdunsten des Aethers und Umkrystallisiren des Rückstandes aus heissem Wasser erhält man die Säure in strahlenartig gruppirten, perlmutterglänzenden Krystallen, die bei 72° schmelzen und in allen Lösungsmitteln leicht löslich sind.

Dijodacrylsäuren $C_3H_2J_2O_2$ wurden von Homolka und Stolz⁹⁾ dargestellt. $\alpha - \beta = OJH: CJ.COOH$ bildet sich beim Kochen einer ätherischen Lösung von Propargylsäure mit Jod. Man verdunstet den Aether, entfärbt mit schwefliger Säure und krystallisirt aus heissem Wasser um. Die Säure scheidet

sich aus heisser, wässriger Lösung als Oel ab, das bald zu grossen Prismen erstarrt. Sie schmilzt bei 106°, ist sehr leicht löslich in Alkohol und Aether, in heissem Wasser leichter löslich als in kaltem, mit Wasserdämpfen ist sie flüchtig.

β - = $CJ_2:CH.COOH$ scheidet sich aus einer Lösung von Jodpropargylsäure in concentrirter kalter Jodwasserstoffsäure ab. Aus siedendem Wasser krystallisiert sie in schwach gelblich gefärbten Prismen vom Schmelzpunkt 133°. Leicht löslich in Alkohol und Aether, ziemlich löslich in heissem, nahezu unlöslich in kaltem Wasser. Mit Wasserdämpfen ist sie nicht flüchtig.

c. Trihalogenacrylsäuren.

Chlorbromjodacrylsäuren $C_3HClBrJO_2$.

α -Chlorbromjodacrylsäure bildet sich nach Mabery und Lloyd²³⁾ bei einstündigem Erhitzen von Brompropargylsäure mit der berechneten Menge Chlorjod in ätherischer Lösung; nach dem Verdunsten des Lösungsmittels wird das Product aus heissem Wasser umkrystallisiert. Monokline Prismen mit dem Axenverhältniss $a:b:c = 0,594:1:0,572$ und Axenwinkel $= 52^\circ 47'$; beobachtete Formen: 001, 010, 110, 121, 111, 201²³⁾. Sie ist isomorph mit Dibromjodacrylsäure (Melville²³⁾).

Aus Wasser krystallisiert, schmilzt die Säure bei 110°, aus Schwefelkohlenstoff bei 115° bis 116°, und sublimirt bei wenig höherer Temperatur. In Alkohol und Aether sehr leicht löslich, weniger in Schwefelkohlenstoff und Chloroform. 100 Thle. der bei 20° gesättigten wässrigen Lösung enthalten 4,58 und 4,74 Thle. Säure; in heissem Wasser löst sie sich reichlicher.

Das Bariumsalz $(C_3ClBrJO_2)_2Ba + 3\frac{1}{2}H_2O$ krystallisiert in rechtwinkligen Prismen, die sich in heissem Wasser sehr leicht lösen; in 100 Thln. der bei 20° gesättigten wässrigen Lösung sind 20,30 Thle. Salz enthalten. — Das Calciumsalz $(C_3ClBrJO_2)_2Ca + H_2O$ stellt in Wasser leicht lösliche, verzweigte Nadeln dar, die bei 80° das Wasser abgeben. — Das Kaliumsalz $C_3ClBrJO_2.K$ (?) ist sehr zerfliesslich. — Das Silbersalz $C_3ClBrJO_2.Ag$ bildet rhombische Prismen, die von heissem Wasser leicht, von kaltem nur schwer aufgenommen werden.

β -Chlorbromjodacrylsäure erhält man nach Stolz⁴⁾ bei allmäliger Vereinigung abgekühlter Lösungen von Jodpropargylsäure und überschüssigem Chlorbrom in Chloroform. Man lässt das Chloroform bei gewöhnlicher Temperatur verdunsten und krystallisiert den Rückstand aus heissem Wasser um.

Blättchen vom Schmelzpunkt 128° bis 129°; leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether, weniger in Ligroin.

α -Chlor- β -dibromacrylsäure $CBBr_2.CCl.COOH$ (?) wurde von Mabery und Lloyd²⁴⁾ aus Brompropargylsäure und Chlorbrom in der bei der zuvor beschriebenen Säure angegebenen Weise erhalten.

Prismen, dem asymmetrischen System angehörig, mit dem Axenverhältniss $a:b:c = 0,7981:1:0,7207$ und den Axenwinkeln $XY = 104^\circ 4'$, $YZ = 71^\circ 6'$, $XZ = 71^\circ 10'$; beobachtete Formen: 100, 010, 001, 101, 110, 430, 034, 304, 740, 470, 474.

Die Säure schmilzt bei 104°, löst sich sehr leicht in Chloroform und heissem Wasser, weniger in Schwefelkohlenstoff. 100 Thle. der bei 20° gesättigten, wässrigen Lösung enthalten 5,18 und 5,68 Thle. Säure.

Das Bariumsalz $(C_3ClBr_2O_2)_2Ba + 3H_2O$ krystallisiert aus Wasser in langen, flachen Prismen, die bei 80° das Krystallwasser verlieren. In 100 Thln. der bei 20° gesättigten Lösung wurden 20,46 und 20,70 Thle. des Salzes gefunden; heisses Wasser nimmt mehr davon auf. — Das Calciumsalz $(C_3ClBr_2O_2)_2Ca + 2\frac{1}{2}H_2O$ bildet verzweigte Nadeln, die bei 80° das Wasser abgeben. — Das Kaliumsalz $C_3ClBr_2O_2.K$ bildet zerfliessliche Krusten. — Das Silbersalz $C_3ClBr_2O_2.Ag$ erhält man aus dem Bariumsalz als käsigen Niederschlag, der aus heissem Wasser (unter theilweiser Zersetzung) in rhombischen, lichtbeständigen Blättchen krystallisiert.

Dibromjodacrylsäuren $C_3Br_2JO_2$.

Dibromjodacrylsäure $CJBr:CBBr.COOH$ wurde von Homolka und Stolz⁹⁾ dargestellt durch Hinzufügen einer Lösung von Brom in Chloroform zu einer Lösung von Jodpropargylsäure in Chloroform unter Abkühlung. Nach dem Verdunsten des Lösungsmittels wird der Rückstand aus heissem Wasser umkrystallisiert. Seideglänzende, centimeterlange Nadeln vom Schmelzpunkt 147°, leicht löslich in heissem Wasser, Alkohol und Aether, wenig in kaltem Wasser. — Möglicherweise ist diese Säure identisch mit der näher untersuchten

Dibromjodacrylsäure, welche Mabery und Lloyd²⁵⁾ durch einstündiges

Kochen der ätherischen Lösung von Bromjod mit Brompropargylsäure erhielten. Das nach Abdestilliren des Aethers verbleibende Product wird aus heissem Wasser umkrystallisirt. Die Ausbeute beträgt 40 Proc. der berechneten.

Monokline Prismen mit dem Axenverhältniss $a : b : c = 0,617 : 1 : 0,581$ und dem Axenwinkel $= 52^{\circ} 11\frac{1}{2}'$; beobachtete Formen: 001, 010, 110, 121, 111. Die Säure ist isomorph mit Chlorbromjodacrylsäure (Melville²³).

Sie schmilzt bei 139° bis 140° und sublimirt bei etwas höherer Temperatur. Leicht löslich in Aether, Alkohol, Schwefelkohlenstoff und Chloroform; 100 Thle. der bei 20° gesättigten wässerigen Lösung enthalten 3,39 und 3,40 Thle. Säure. Mit Brom in der Röhre auf 100° erhitzt, wird sie in Tribromacrylsäure (Schmelzpunkt 118°) verwandelt.

Das Bariumsalz $(C_3Br_2JO_2)_2Ba + 3\frac{1}{2}H_2O$ krystallisirt aus heissem Wasser in rhombischen Prismen, die bei 80° das Krystallwasser verlieren. 100 Thle. der bei 20° gesättigten Lösung bestehen aus 14,32 und 14,52 Thln. Salz; in heissem Wasser ist das Salz sehr leicht löslich. — Das Calciumsalz $(C_3Br_2JO_2)_2Ca$ stellt zu Büscheln vereinigte Nadeln dar, die sich in heissem Wasser sehr leicht lösen. — Das Kaliumsalz $C_3Br_2JO_2.K$ tritt in hygroskopischen, rhombischen Platten auf. — Das Silbersalz $C_3Br_2JO_2.Ag$, aus der freien Säure mit salpetersaurem Silber dargestellt, krystallisirt aus heissem Wasser ohne Zersetzung in ziemlich lichtbeständigen hexagonalen Platten.

Dijodbromacrylsäuren $C_3HJ_2BrO_2$.

α - β -Dijod- β -bromacrylsäure $CBrJ : CJ.CO_2H$ erhielten Mabery und Lloyd²¹) beim Erwärmen von Brompropargylsäure mit Jod, in 5 Thln. Aether gelöst, am Rückflusskühler. Nach Entfernung des Aethers wird das Product mit warmem Wasser ausgezogen und umkrystallisirt. Die Ausbeute beträgt 60 Proc. der berechneten.

Glänzende, sechsseitige Blättchen, die bei 160° schmelzen, bei hoher Temperatur sublimiren und sich am Licht gelb färben. Sehr leicht löslich in Aether, Alkohol, Schwefelkohlenstoff und Ligroin, leicht in heissem Wasser; 1 Thl. Säure bedarf 48,37 Thle. Wasser von 20° zur Lösung.

Das Bariumsalz $(C_3J_2BrO_2)_2Ba + 4H_2O$ erscheint in sternförmig gruppirten Prismen, die sich in heissem Wasser sehr leicht lösen; es bedarf 6,571 Thle. Wasser von 20° zur Lösung. — Calciumsalz $(C_3J_2BrO_2)_2Ca$. Gruppirte, in Wasser sehr leicht lösliche Nadeln. — Kaliumsalz $C_3J_2BrO_2.K + 2H_2O$. Schiefe, in Wasser leicht lösliche Prismen. — Silbersalz $C_3J_2BrO_2.Ag$. Voluminöser Niederschlag, der aus heissem Wasser in schiefen Prismen krystallisirt.

β -Dijod- α -bromacrylsäure $CJ_2 : CBr.CO_2H$, von Homolka und Stolz²⁾ dargestellt durch mehrstündiges Erwärmen einer ätherischen Jodpropargylsäurelösung mit Bromjod. Nach Verdunsten des Aethers und Behandlung von schwefliger Säure wird das Product aus heissem Wasser umkrystallisirt.

Farblose, glänzende Blättchen, welche bei 182° schmelzen.

Dijodchloracrylsäure $C_3HJ_2ClO_2$ lässt sich nach Stolz⁴⁾ gewinnen durch einstündiges Kochen von Jodpropargylsäure mit Chlorjod in ätherischer Lösung. Krystallisirt aus heissem Wasser in glänzenden Blättchen, die sich am Licht rosa färben. Der Schmelzpunkt liegt bei 143° . In Ligroin und kaltem Wasser ziemlich schwer löslich, leichter in heissem Wasser, Alkohol und Aether.

Tribromacrylsäure $CBr_2 : CBr.CO_2H$ entsteht nach Hill²⁵⁾ bei Zusatz von Brom zu einer wässerigen Lösung von Brompropargylsäure. Das ausgeschiedene Oel, vereinigt mit dem Aetherextract der wässerigen Flüssigkeit, erstarrt allmählig zu einer krystallinischen Masse, die zweckmässig aus Benzol umkrystallisirt wird. Dieselbe Säure bildet sich ferner beim Erhitzen von Dibromjodacrylsäure mit Brom auf 100° im Rohr²³⁾ und neben etwas Oel beim Erwärmen von Tetrabrompropionsäure¹⁶⁾ mit der genau berechneten Menge alkoholischen Kalis auf 60° , entsprechend der Gleichung: $C_3H_2Br_4O_2 + 2KOH = KBr + 2H_2O + C_3Br_2O_2K$; die erhaltene saure Flüssigkeit wird vorsichtig mit Kali neutralisirt, das Oel mit Aether entfernt und nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure die Säure mit Aether ausgezogen.

Farblose, monokline Prismen mit dem Axenverhältniss $a : b : c = 0,502 : 1 : 0,559$ und dem Axenwinkel $XZ = 64^{\circ} 29\frac{1}{2}'$; beobachtete Flächen: 010, 110, 011, 101, 101, 021 (Melville²⁶⁾; nach Becke¹⁵⁾ haben die Krystalle monoklinen Habitus, gehören aber dem triklinen System an. Schmilzt bei 118° ²⁶⁾, 117° ¹⁵⁾.

Die Säure löst sich sehr leicht in Aether und Alkohol, leicht in heissem Chloroform und Benzol; 100 Thle. der bei 20° gesättigten wässerigen Lösung enthalten 1,38 und 1,33 Thle. Säure. Verbindet sich nicht mit Brom¹⁵⁾.

Bariumsalz $(C_3Br_3O_2)_2Ba + 5H_2O$ ¹⁵⁾, $+ 3H_2O$ ²⁵⁾. Verfilzte, glän-

zende Nadeln, die bei 80° das Krystallwasser abgeben. In 100 Thln. der bei 20° gesättigten Lösung sind 23,62 und 23,69 Thle. wasserfreies Salz enthalten²⁾. Beim Erhitzen der wässrigen Lösung im Bohr auf 115° bis 120° entsteht Kohlensäure und Tribromäthylen. — Calciumsalz $(C_3Br_3O_2)_2 \cdot Ca + 3H_2O$ ¹⁾, $+ H_2O$ ²⁾. Seidenglänzende Nadeln, die bei 80° wasserfrei werden. — Silbersalz $C_3Br_3O_2 \cdot Ag$ ²⁾, aus der alkoholischen Säurelösung mit salpetersaurem Silber gefällt, krystallisirt in kleinen, sechsseitigen Blättchen.

Trijodacrylsäure $CJ_3:CJ.CO_2H$ ²⁾ erhält man bei zweistündigem Erwärmen einer ätherischen Jodpropargylsäurelösung mit Jod; hierauf wird das überschüssige Jod mit schwefliger Säure entfernt, der Aether verdunstet und der Rückstand aus siedendem Wasser umkrystallisirt.

Grosse, farblose Prismen, die sich am Licht roth färben; der Schmelzpunkt liegt bei 207°. Leicht löslich in Aether und Alkohol, sehr schwer löslich in siedendem und unlöslich in kaltem Wasser. L. W.

Propen syn. Propylen.

Propenbiuret syn. Allyltrigensäure s. unter Acrolein, Einwirkung von Cyansäure (Bd. I, S. 60).

Propeniak, Bezeichnung von Cahours für das von Cloëz durch Einwirkung von Ammoniak auf Aethylenbromid entstehende Triäthylendiamin (s. Bd. I, S. 147).

Propenyl nennt man das mit Allyl isomere ungesättigte Radical C_3H_5 ; vielfach wird diese Bezeichnung auch dem in fünf verschiedenen isomeren Modificationen auftretenden dreiwertigen Radical C_3H_5 beigelegt.

Propenylamidoxim s. unter Propan, Nitrosoderivate (S. 796).

Propenylbenzoëssäure $C_{10}H_{10}O_2 = C_3H_5 \cdot C_6H_4 \cdot COOH$ [C_3H_5 , wahrscheinlich $(CH_3)\overset{4}{C} = CH_2$] bildet sich beim Kochen von Oxypropylbenzoëssäure (s. Bd. IV, S. 1047) mit verdünnter Salzsäure¹⁾. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 160° bis 161°, in kaltem Wasser fast unlöslich, in heissem sehr schwer löslich. Natriumamalgam führt sie in Cuminsäure über. — Das Ammoniumsalz $C_{10}H_9O_2 \cdot NH_4$ bildet durchsichtige wasserfreie Tafeln. — Bariumsalz $(C_{10}H_9O_2)_2 Ba + H_2O$, weisse glänzende Blättchen. — Das Kupfersalz hat die Zusammensetzung $(C_{10}H_9O_2)_2 Cu + 7H_2O$. — Silbersalz $C_{10}H_9O_2 \cdot Ag$. — Der Methylester $C_{10}H_9O_2 \cdot CH_3$ bildet sich beim Einleiten von Salzsäuregas in die methylalkoholische Lösung der Oxypropylbenzoëssäure. Weisse Krystalle vom Schmelzpunkt 53°, Siedepunkt 254°. Möglicherweise identisch mit dieser Säure ist die von Czumpelik²⁾ durch Erhitzen der durch Einwirkung von Brom auf Cuminsäure in der Hitze entstehenden Bromcuminsäure erhaltene Allylbenzoëssäure $C_3H_5 \cdot C_6H_4 \cdot COOH$, deren Bariumsalz gleichfalls 1 Mol. Wasser enthält.

Beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure wird die Propenylbenzoëssäure in eine isomere Säure, Isopropenylbenzoëssäure, deren Schmelzpunkt gegen 255° bis 260° liegt, und in Wasser und Alkohol noch viel schwerer löslich ist, umgewandelt. Natriumamalgam wirkt auf diese Säure nicht mehr ein, dagegen wird sie durch starke Jodwasserstoffsäure und Phosphor bei 160° in Cuminsäure übergeführt. Brom wird nicht aufgenommen. — Das Ammoniumsalz $C_{10}H_9O_2(NH_4)$ bildet kugelige Aggregate von Prismen. — Das Bariumsalz hat auch 1 Mol. Wasser, unterscheidet sich jedoch im Aussehen. — Das Calciumsalz $2(C_{10}H_9O_2)_2 Ca + 3H_2O$ ist ein undeutlich krystallinischer Niederschlag. — Das Kupfersalz $(C_{10}H_9O_2)_2 Cu$ ist ein hellblauer, schwach krystallinischer Niederschlag. — Das Silbersalz $C_{10}H_9O_2 \cdot Ag$ ist ein weisser Niederschlag. — Der Methylester $C_{10}H_9O_2 \cdot CH_3$ schmilzt bei 83°, nicht unzersetzt destillirbar. — Der Aethylester und das Chlorid lassen sich nicht destilliren. C. H.

Propenylcarbinole. Als Isopropenylmethylcarbinol $C_4H_8O = (CH_3)(CH_2OH)C:CH_2$ bezeichnet Scheschukow³⁾ einen aus dem Chlorisobutyliden $(CH_3)(CH_2Cl)C:CH_2$ entstehenden ungesättigten Alkohol, der zwischen 112° bis 113,5° siedet, ein unbeständiges Dibromid $C_4H_8Br_2O$ und einen bei 120° siedenden Essigester bildet. Durch Jodwasserstoff wird er in Trimethylcarbyljodür verwandelt.

Propenylglycolsäure $C_5H_{10}O_3 = CH_3 \cdot CH = CH \cdot CH(OH) \cdot COOH$. Entsteht durch Anlagerung von Blausäure an Crotonaldehyd und Zersetzen des entstandenen Nitrils mit Salzsäure als brauner, in Wasser löslicher Syrup⁴⁾, verbindet sich mit Natrium und Brom. C. H.

¹⁾ R. Meyer u. Rosiecki, Ber. 1878, S. 1791, 2173; 1879, S. 1075. — ²⁾ Czumpelik, Ebend. 1870, S. 480. — ³⁾ Ber. 1884, Ref. S. 414. — ⁴⁾ Lobry de Bruyn, Bull. soc. chim. 42, p. 159; Ber. 1884, Ref. S. 478.

Propenylphenylamidomercaptan s. unter Thiophenole.

Propenylphenylendiamin, Propenylphenylenamidin s. Bd. V, S. 259.

Propenylsalicylsäure s. unter Salicylsäure.

Propenyltricarbonsäure, Methyläthylenyltricarbonsäure $C_6H_8O_6$
COOH

$= CH_2 \cdot CH \cdot CH(COOH)_2$, isomer mit Tricarallylsäure, entsteht bei der Einwirkung von α -Brompropionsäureester auf Natriummalonsäureester und Verseifen des entstandenen Triäthylesters mit Kalihydrat. Die freie Säure ist ein krystallinischer Körper, welcher unter Kohlensäureentwicklung bei 146° schmilzt und in gewöhnliche Brenzweinsäure übergeht. Sie ist sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, auch in Aether, aus dem man sie zur Reinigung unkrystallisiert. Beim Behandeln mit Bromwasser entsteht Kohlensäure, Brombrenzweinsäure und α -Bromcrotonsäure (Schmelzpunkt 107° bis 109°). Von ihren Salzen sind das Blei- und Silbersalz weisse Niederschläge; das Kupfersalz ein hellblauer Niederschlag; das Bariumsalz $(C_6H_8O_6)_2 Ba_3$ ein schwer löslicher, voluminöser Niederschlag. Das Calciumsalz fällt erst beim Kochen auf Zusatz von etwas Ammoniak.

Der Triäthyläther $C_6H_8O_6(C_2H_5)_3$ ist ein farbloses Oel von schwachem Geruch, siedet zwischen 269° bis 271° , unter 20 mm bei 178° bis 180° , spec. Gew. 1,092 bei 16° gegen Wasser von 15° , unlöslich in Wasser, leicht mischbar mit Alkohol und Aether. Beim Kochen mit Alkalien wird er verseift. Beim Kochen mit rauchender Salzsäure spaltet er sich jedoch in Kohlensäure und Brenzweinsäure¹⁾. Beim Stehen mit Natriumäthylat bildet sich die Verbindung $C_2H_5OOC \cdot CH(CH_3) \cdot CNa < \begin{matrix} COONa \\ COOC_2H_5 \end{matrix}$ ²⁾. Mit Natriumäthylat und Jodmethyl entsteht der

$\alpha\beta$ -Dimethyläthylenyltricarbonsäureester $\begin{matrix} COOC_2H_5 \\ | \\ (CH_3) \cdot CH \cdot C(CH_3)(COOC_2H_5)_2 \end{matrix}$ als farbloses, unter einem Druck von 125 mm bei 205° bis 215° siedendes Oel vom spec. Gew. 1,0745 bei 15° . Die durch Verseifen mit Kalihydrat daraus erhaltene $\alpha\beta$ -Dimethyläthylenyltricarbonsäure ist leicht löslich in Wasser und schmilzt unter stürmischer Kohlensäureentwicklung zwischen 156° und 158° . Ihr Bariumsalz $(C_7H_7O_6)_2 Ba_3$ ist ein amorpher weisser Niederschlag; ihr Calciumsalz $(C_7H_7O_6)_2 Ca_3$ ist feinpulverig, amorph, in Wasser ziemlich löslich. Das Spaltungsproduct ist symmetrische Dimethylbernsteinsäure³⁾.

Der Methyldiäthylester $C_6H_8O_6(C_2H_5)_2 CH_3$ entsteht aus Malonsäureäthylester und α -Chlorpropionsäuremethylester als farbloses Oel vom spec. Gew. 1,079 bei 15° (gegen Wasser von 4°), Siedepunkt 267° bis 268° . C. H.

Propeptone s. unter Peptone.

Prophetin s. unter Prophetin.

Prophetin, ein Glycosid, das sich nach Winckler⁴⁾ ausser in den Früchten von *Cucumis Prophetarum* L. noch in der ganzen Pflanze von *Ecbalium Elaterium* vorfindet. Der durch Abpressen der bezeichneten Früchte erhaltene Saft wird durch Aufkochen und ruhiges Stehen geklärt, dann abgedampft, der Rückstand mit Weingeist erschöpft und das weingeistige Extract nach Entfernung des Alkohols mit Aether behandelt, so lange dieser noch bitter schmeckende Substanz aufnimmt. Oder das Ecbalium wird nach dem Trocknen zerkleinert und nun mit Weingeist ausgekocht, der Weingeist, nachdem etwas Wasser zugefügt wurde, durch Destillation beseitigt und die jetzt erhaltene, von abgeschiedenem Harz getrennte Lösung nach einander mit Bleizucker und Bleiessig ausgefällt. Wird nun die resultierende Lösung vom überschüssigen Blei befreit, hierauf mit Gerbsäure ausgefällt und der erhaltene Niederschlag in weingeistiger Lösung mit Bleioxydhydrat geschüttelt, so scheidet sich dann beim freiwilligen Verdunsten der alkoholischen Lösung das Prophetin nach und nach als ein gelblichweisses Pulver ab, während Hydroelaterin und Elaterid (s. d. Art. Ecbalium, Bd. II, S. 1038) gelöst bleiben⁵⁾.

Das Prophetin ist ein gelblichweisses, sehr bitter schmeckendes Pulver, das sich wenig in Wasser löst, ziemlich leicht in Aether, und namentlich in Alkohol. Es enthält 64,80 bis 65,75 Proc. Kohlenstoff und 7,57 bis 8,48 Proc. Wasserstoff,

¹⁾ Bischoff, Ber. 13, S. 2164; 14, S. 615; 15, S. 1110; Ann. Chem. 214, S. 53. —

²⁾ Bischoff u. Rach, Ber. 1884, S. 2783. — ³⁾ Bischoff u. Rach, Ann. Chem. 234, S. 54. — ⁴⁾ Winckler, N. Jahrb. Pharm. 11, S. 31. — ⁵⁾ Walz, Ebend. 11, S. 178.

und entspricht vielleicht der Formel $C_{23}H_{36}O_7$. Beim Erhitzen mit verdünnter Salzsäure spaltet es sich in Glycose und Propphetin^{*)} (Prophetein), welches letztere ein Harz ist, das sich leicht in Aether löst und daraus bisweilen krystallisirt. Bei dieser Zersetzung wurde in einem Falle 19,5 Proc., in einem anderen 34 Proc. Glycose erhalten, was anzudeuten scheint, dass entweder die Zersetzung unvollkommen war, oder dass ausser dem Propphetin noch andere Producte entstehen.

O. H.

Propiolsäure syn. Propargylsäure, nur in Zusammensetzungen gebräuchlich, z. B. Phenylpropiolsäure.

Propion (Diäthylketon) $C_2H_5.CO.C_2H_5$. Wurde zuerst durch trockne Destillation von propionsaurem Baryt dargestellt¹⁾. Es bildet sich auch bei Einwirkung von Propionylchlorid auf Zinkäthyl in ätherischer Lösung²⁾; ferner wird es durch Einwirkung von Kohlenoxyd auf Natriumäthyl NaC_2H_5 in gelinder Wärme unter Freiwerden von Natrium erzeugt neben einigen anderen Verbindungen³⁾. Diäthylcarbinol geht bei gemässiger Oxydation zunächst in Diäthylketon über⁴⁾; ebenso wird Diäthoxalsäure $(C_2H_5)_2C(OH).CO_2H$ durch gelindes Erwärmen mit einem Chromsäuregemisch glatt zu Kohlensäure, Wasser und Diäthylketon oxydirt⁵⁾; dieselbe Säure liefert das Keton auch beim Erwärmen mit concentrirter Salzsäure auf 150°⁶⁾. Diäthylketon soll auch entstehen durch Auflösen von Bromamylen im gleichen Volumen Schwefelsäure und nachheriges Destilliren mit Wasser¹⁰⁾. — Das Diäthylketon ist eine dem gewöhnlichen Aceton ähnliche Flüssigkeit, welche bei 100° bis 101° siedet, bei 0° das spec. Gew. 0,829, bei 17,5° = 0,815⁷⁾, bei 20° = 0,813⁸⁾ hat. Durch Oxydation mit Chromsäuremischung erhält man Essigsäure und Propionsäure⁷⁾; die Reduction vermittelst Natriumamalgam giebt Diäthylcarbinol und das Pinakon $C_{10}H_{20}(OH)_2$; successive Behandlung mit Blausäure und mit Salzsäure liefert Diäthoxalsäure⁹⁾. Verbindung mit Natriumdisulfit $C_2H_5O.NaHSO_3$ bildet leicht lösliche, an der Luft langsam sich zersetzende Nadeln.

Kf.

Propionaldehyd (Propylaldehyd, Propionylhydrür) $C_3H_6O = C_3H_5.CHO$. Wird durch Oxydation des Propylalkohols erhalten¹⁾. Für die Darstellung empfiehlt es sich, in 100 g bis auf ca. 80° erhitzten Propylalkohols 0,5 l einer wässerigen Lösung, die 82 g $K_2Cr_2O_7$ und 109 g SO_4H_2 enthält, zufließen zu lassen. Der grösstentheils sofort überdestillirte Aldehyd wird rectificirt²⁾. Man kann auch 1 Thl. Alkohol mit 6,7 Thln. verdünnter Schwefelsäure (1 Thl. SO_4H_2 auf 5 Thle. Wasser) zusammenbringen und dazu die berechnete Chromsäuremenge, im doppelten Gewicht Wasser gelöst, allmählig zufließen lassen³⁾. Ferner entsteht Propionaldehyd durch trockne Destillation eines Gemisches von äquivalenten Mengen propionsauren und Ameisensauren Kalks⁴⁾. Zersetzt man Propylenchlorid mit Wasser, indem man in Einschmelzröhren je 1,2 g Chlorid mit 20 g Wasser auf 210° bis 220° erhitzt, so werden Aceton und Propionaldehyd erhalten⁵⁾. Propionaldehyd bildet sich ferner beim Erhitzen von Citradibrombrenzweinsäure oder Mesadibrombrenzweinsäure mit Alkalien oder mit Wasser⁶⁾. Der Propionaldehyd ist eine leicht bewegliche, flüchtige und erstickend riechende Flüssigkeit. Siedepunkt: 46°⁷⁾;

*) Walz, N. Jahrb. Pharm. 11, S. 178.

Propion: ¹⁾ Morley, Ann. Chem. 78, S. 187. — ²⁾ Freund, Ebend. 118, S. 9. — ³⁾ Wanklyn, Ebend. 140, S. 211. — ⁴⁾ Wagner u. Saytzeff, Ebend. 179, S. 322. — ⁵⁾ Chapman u. Smith, Zeitschr. Chem. 1867, S. 309. — ⁶⁾ Geuther u. Wackerroder, Ebend. S. 709. — ⁷⁾ Popoff, Ann. Chem. 161, S. 285. — ⁸⁾ Schmidt, Ber. 5, S. 599. — ⁹⁾ Freitag, J. pr. Chem. [2] 20, S. 382. — ¹⁰⁾ Bouchardat, JB. 1881, S. 389.

Propionaldehyd: ¹⁾ Chancel, Ann. Chem. 151, S. 301. — ²⁾ Lieben u. Zeisel, Monatsh. Chem. 4, S. 14. — ³⁾ Przybytek, J. russ. chem. Ges. 8, S. 335. — ⁴⁾ Linnemann, Ann. Chem. 161, S. 21, 64. — ⁵⁾ Friedrich, Ebend. 203, S. 355. — ⁶⁾ Krusemark, Ebend. 206, S. 4. — ⁷⁾ Pierre u. Puchot, Ebend. 155, S. 362; 163, S. 274. — ⁸⁾ Rossi, Ebend. 159, S. 80. — ⁹⁾ Perkin, Chem. Soc. J. 45, p. 476. — ¹⁰⁾ Brühl, Ann. Chem. 203, S. 13. — ¹¹⁾ Pribram u. Handl, Monatsh. Chem. 2, S. 674. — ¹²⁾ Waage, Ebend. 4, S. 708. — ¹³⁾ Alexejew, Ber. 10, S. 1739. — ¹⁴⁾ Girard, Ann. ch. phys. [6] 2, p. 23. — ¹⁵⁾ Schudel, Monatsh. Chem. 5, S. 247. — ¹⁶⁾ Geuther u. Cartmell, Ann. Chem. 112, S. 3. — ¹⁷⁾ Grimaux u. Adam, Bull. soc. chim. 36, p. 23, 136. — ¹⁸⁾ Krestnownikoff, J. russ. chem. Ges. 11, S. 249. — ¹⁹⁾ Taubert, JB. 1876, S. 479. — ²⁰⁾ Aronstein, Ann. Chem. Suppl. 3, S. 190, 285. — ²¹⁾ Henry, Ber. 7, S. 1112. — ²²⁾ Linnemann u. Penl, Ebend. 8, S. 1097. — ²³⁾ Grimaux u. Adam, Compt. rend. 92, p. 300. — ²⁴⁾ Hardy, JB. 1874, S. 305. — ²⁵⁾ Fossek, Monatsh. Chem. 5, S. 121. — ²⁶⁾ Petraczek, Ber. 1882, S. 2784.

48,1° bis 49,1° 4); 49,5° unter 740 mm Druck 5). Specif. Gewicht: bei 0° = 0,8327; bei 9,7° = 0,8192; bei 32,6° = 0,7898 7); bei 21° = 0,8074 4); bei 17° = 0,804 8); bei 15° = 0,80648; bei 25° = 0,79664 9); bei 20° = 0,8066 10); bei 0° = 0,8432 11). Der Propionaldehyd erfordert bei 20° zu seiner Auflösung 5 Volumtheile Wasser 4).

Mit concentrirter Natriumbisulfitlösung bildet der Propionaldehyd zunächst eine Emulsion, die nach kurzer Zeit sich in einen Krystallbrei der Bisulfitverbindung verwandelt. Aus dieser letzteren wird der Körper in völlig reinem Zustande nur durch Soda, dagegen nicht durch Kali oder Kaliumcarbonatlösung wieder abgeschieden.

Sättigt man eine wässrige, mit Salzsäure angesäuerte Propionaldehydlösung mit Schwefelwasserstoff, so erhält man eine auf Wasser schwimmende Flüssigkeit $C_3H_6O + C_2H_5S$, die durch weitere Einwirkung von Schwefelwasserstoff in ein schweres Oel übergeht, das den charakteristischen Geruch der Thioaldehyde besitzt 13). Beim 48stündigen Erhitzen mit 46 proc. Natriumacetatlösung auf 100° geht Propionaldehyd in Methyläthylacrolein über 2). Durch Einwirkung von Phosphortrichlorid und Zersetzen des Reactionsproductes mit Wasser liefert der Aldehyd eine phosphorhaltige, krystallisirende Säure; Schmelzpunkt 158° bis 160° 20).

Propionaldehydammoniak $C_3H_6O \cdot NH_3$ entsteht bei Einwirkung trocknen Ammoniaks auf gut gekühlten, mit Aether oder Ligroin vermischten Propionaldehyd als flockiger Niederschlag, der sich schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Wasserabspaltung und Bildung eines Oeles zersetzt. Beim Durchleiten von Kohlendioxyd wird dies ölige Zersetzungsproduct in eine bei 74° schmelzende, in Wasser unlösliche, aus Aether triklin krystallisirende Substanz $C_{15}H_{22}N_2$ übergeführt, welche beim Erhitzen mit verdünnten Säuren ausser Ammonsalzen Propionaldehyd, Methyläthylacrolein $C_6H_{10}O$ und Parvolin $C_6H_{12}N$ liefert. Parvolin wird am reichlichsten neben wenig Picolin C_6H_7N durch Erhitzen des aus Ammoniak und Propionaldehyd entstehenden Oels auf 230° im geschlossenen Rohr erhalten 19).

Propylaldoxim $C_3H_7NO = C_3H_5 \cdot CHNOH$ entsteht bei der Einwirkung von Hydroxylamin auf Propionaldehyd. Wasserhelle Flüssigkeit vom Siedepunkt 130° bis 132°. In Alkohol und Aether leicht löslich. In Wasser auch löslich, aber nicht in allen Verhältnissen mischbar 26).

Tetrahydroxypropyldenphosphoniumjodid $(C_3H_5O)_4P \cdot H_4J = (C_2H_5 \cdot CH \cdot OH)_3P \cdot J$ 14). Man mischt in einem Stöpselglase, das durch eine Kältemischung gut gekühlt wird, 12 g Propionaldehyd allmählig und unter Umschütteln mit 8 g Jodphosphonium. Durch Behandeln mit Aether und Umkrystallisiren aus siedendem Chloroform erhält man die Verbindung rein in weissen, mikroskopischen, rhomboëdrischen Lamellen. Nur in ganz reinem Zustande ist sie länger haltbar. Sie löst sich sehr leicht in Alkohol, wenig in Aether, aus letzterem schwierig krystallisirend. Von Wasser wird sie in der Kälte nicht gelöst und in der Wärme zersetzt unter Entweichen von Phosphorwasserstoff. Salpetersäure wirkt schon in der Kälte lebhaft oxydirend unter Freiwerden von Jod. Behandelt man das mit Aether gewaschene Einwirkungsproduct von Jodphosphonium auf Propionaldehyd mit der zur Eliminirung des Jods erforderlichen Menge Kalilauge, so entsteht das Trihydroxypropyldenphosphoniumhydrat $C_3H_3O_4P$, ein nicht krystallisirendes, syrupöses Liquidum, in kaltem Wasser mit saurer Reaction löslich, schwieriger in heissem; löslich in Alkohol und in Aether. Verkohlt beim Erhitzen unter Entweichen von Phosphorwasserstoff. Reducirt ammoniakalische Silberlösung; wird durch Kalilauge in Propionaldehyd, unterphosphorige Säure und Wasserstoff umgewandelt.

Propyldendipropyläther $C_9H_{20}O_2 = C_3H_5 \cdot CH(O \cdot C_3H_7)_2$. Ein Gemisch von 150 g Propionaldehyd, 300 g Propylalkohol und 75 g Essigsäure wird während 20 Stunden auf 100° erhitzt, alles unterhalb 110° Siedende abdestillirt, der Rückstand mit Kalilauge erwärmt und der Aether durch Fractioniren gereinigt. Flüssigkeit. Siedepunkt 165,6° unter 747 mm. Specif. Gewicht bei 0° = 0,8495 15).

β -Chlorpropionaldehyd (salzsaures Acrolein) $C_3H_5ClO = CH_2Cl \cdot CH_2 \cdot CHO$. Trocknes Salzsäuregas wird von wasserfreiem Aldehyd unter Wärmeentwicklung und Dickflüssigwerden absorbirt. Bei guter Kühlung tritt Wasserausscheidung und Trübwerden erst ganz am Ende der Operation ein. Man saugt vom festen Parachlorpropionaldehyd ab und reinigt durch Rectificiren. Unter 10 mm geht der Chlorpropionaldehyd bei 40° bis 50° über 16) 17). Ganz rein bildet er Nadeln. Schmelzpunkt 32° 16), 34,5° bis 35,5° 18). Unter gewöhnlichem Druck siedet er bei 125° bis 130° 17). Er löst sich leicht in Alkohol, nicht in Wasser auf. Durch wenig Salzsäure wird er polymerisirt. Beim Erhitzen mit festem Kalihydrat geht er in Metacrolein über. Er reducirt alkalische Kupferoxydlösung. Salpetersäure (1,4) oxydirt ihn zu β -Chlorpropionsäure 18). Phosphorpentachlorid liefert $CH_2Cl \cdot CH_2 \cdot CHCl_2$. Bei Einwirkung von Natriumalkoholat entsteht u. a. Hexacrolsäure

$C_8H_{24}O_8$ und eine ölige Säure $C_9H_{14}O_4$ ¹⁹⁾. Der Parachlorpropionaldehyd $(C_3H_5ClO)_x$ (s. oben) siedet unter 12 bis 15 mm bei 170° bis 175°. Destillation unter gewöhnlichem Druck regeneriert langsam β -Chlorpropionaldehyd. Gegen viele Reagentien beständig. Wasser giebt bei 120° Metacrolein und Salzsäure.

$\alpha\beta$ -Dichlorpropionaldehyd $C_3H_4Cl_2O = CH_2Cl \cdot CHCl \cdot CHO$. Beim Durchleiten von Chlor durch gut gekühltes Acrolein, als dicke weisse Flüssigkeit, die sich nicht destilliren lässt. Giebt mit Alkohol ein bei 150° bis 155° nicht ohne Zersetzung übergehendes Alkoholat $C_3H_4Cl_2O \cdot C_2H_6O$ ²⁰⁾.

$\alpha\beta$ -Dibrompropionaldehyd $C_3H_4Br_2O = CH_2Br \cdot CHBr \cdot CHO$. Aus Acrolein und Brom²⁰⁾ unter sehr guter Kühlung^{21) 22)}. Dickes Oel. Siedepunkt 79° bis 84° unter 5 bis 6 mm¹⁷⁾. Salpetersäure wirkt oxydierend unter Bildung von Dibrompropionsäure und Tribrompropionsäure²²⁾. Nach dem Sättigen der Substanz mit Chlorwasserstoffgas und mehrtägigem Stehenlassen bildet sich ein polymerer Dibrompropionaldehyd $(C_3H_4Br_2O)_n$; derselbe entsteht auch direct aus Metacrolein und Brom¹⁷⁾; er schmilzt langsam erhitzt bei 70°, rasch erhitzt bei 82° bis 84° und geht hierbei in eine amorphe Modification über²³⁾.

Propylbromal $C_3H_7Br_2O$. Das Propylbromalpropylalkoholat entsteht beim Behandeln von Propylalkohol mit Brom als eine schwach gelbliche Flüssigkeit²⁴⁾.

Propiocumarin, Propiocumarsäure s. unter Salicylaldehyd. *Kf.*

Propionamid, Propionanilid s. unter Propionsäure.

Propionamidin $C_3H_8N_2 = C_2H_5 \cdot C(NH)NH_2$ entsteht beim Einleiten von Salzsäuregas in eine Lösung von Cyanäthyl in einem gleichen Molekül Isobutylalkohol^{*)}. Beim Versetzen der Lösung mit alkoholischem Ammoniak und Verdunsten des Filtrates im Vacuum scheidet sich das chlorwasserstoffsaure Salz $C_3H_8N_2 \cdot HCl$ in langen zerfliesslichen Prismen ab, die bei 133° schmelzen, sehr leicht in Alkohol, dagegen unlöslich in Aether sind. Concentrirte Kalilauge scheidet daraus ein in Aether schwer lösliches Oel, wahrscheinlich das freie Amidin ab.

C. H.

Propionitril syn. Aethylcyanür s. Bd. I, S. 129.

Propionsäure (Metacetonsäure, Aethylcarbonsäure) $C_3H_4O_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. Die Propionsäure, das dritte Glied der Fett- oder Ameisensäurereihe $C_nH_{2n}O_2$, wurde zuerst 1844 von Gottlieb¹⁾ bei der Einwirkung von schmelzendem Kalihydrat auf Rohrzucker neben Ameisensäure und Essigsäure erhalten, sowie auch bei der entsprechenden Zersetzung von Stärke, Gummi und Mannit nachgewiesen, als Homologen der Ameisensäure charakterisirt und Metacetonsäure benannt, weil sie auch in reichlicher Menge bei der Oxydation des Metacetons (aus 1 Thl. Zucker und 3 Thln. Kalkerde) mit Chromsäuremischung gebildet wird. Bald darauf wies Redtenbacher²⁾ nach, dass sie auch beim Gähren des Glycerins mit wenig Hefe entsteht, und später wurde die Säure auch noch als Product der Einwirkung von Ozon auf Glycerin, bei Gegenwart von Alkali, beobachtet³⁾. Bald nach ihrer Entdeckung gelang es Frankland u. Kolbe⁴⁾, die Metacetonsäure synthetisch durch Behandlung des Cyanäthyls mit kochender wässriger Kalilauge oder verdünnter Schwefelsäure darzustellen.

^{*)} Klein, Ber. 1878, S. 1484.

Propionsäure: ¹⁾ Gottlieb, Ann. Chem. 52, S. 121. — ²⁾ Redtenbacher, Ebend. 57, S. 174. — ³⁾ Gorup-Besanez, Ebend. 125, S. 213. — ⁴⁾ Frankland u. Kolbe, Ebend. 65, S. 300. — ⁵⁾ Nöllner, Ebend. 38, S. 299. — ⁶⁾ Nicklès, Ebend. 61, S. 343. — ⁷⁾ Dumas, Malaguti u. Leblanc, Compt. rend. 25, p. 781. — ⁸⁾ Limpricht u. Uslar, Ann. Chem. 94, S. 323. — ⁹⁾ Wanklyn, Ebend. 107, S. 125. — ¹⁰⁾ Kolbe, Ebend. 113, S. 298. — ¹¹⁾ Hagemann, Ber. 4, S. 877. — ¹²⁾ Frölich, Ann. Chem. 202, S. 290. — ¹³⁾ van't Hoff, Ber. 6, S. 1107. — ¹⁴⁾ Linnemann, Ann. Chem. 125, S. 317. — ¹⁵⁾ Lautemann, Ebend. 113, S. 218. — ¹⁶⁾ Freund, J. pr. Chem. [2] 5, S. 446. — ¹⁷⁾ Strecker, Ann. Chem. 92, S. 80. — ¹⁸⁾ Fitz, Ber. 11, S. 1896; 12, S. 479; 17, S. 1190. — ¹⁹⁾ Wislicenus, Ann. Chem. 126, S. 229. — ²⁰⁾ Chiozza, Ebend. 86, S. 262. — ²¹⁾ Neubauer, Ebend. 106, S. 67. — ²²⁾ Seekamp, Ebend. 133, S. 253. — ²³⁾ Byk, J. pr. Chem. [2] 1, S. 21. — ²⁴⁾ Beckurts u. Otto, Ber. 10, S. 262; vergl. Linnemann, Ann. Chem. 148, S. 253. — ²⁵⁾ Pierre u. Puchot, Ann. ch. phys. [4] 28, p. 75. — ²⁶⁾ Béchamp, Ann. Chem. 130, S. 364. — ²⁷⁾ Barré, Compt. rend. 68, p. 1222. — ²⁸⁾ Linnemann, Ann. Chem. 160, S. 218. — ²⁹⁾ Petersson, J. pr. Chem. [2] 24, S. 295. — ³⁰⁾ Zander, Ann. Chem. 214, S. 174; 224, S. 62. — ³¹⁾ Pawlewski, Ber. 16, S. 2634. — ³²⁾ Wrightson, Ann. Chem. 90, S. 45. — ³³⁾ Fitz, Ber. 11, S. 1897; 13, S. 1312; 14, S. 1084. — ³⁴⁾ Sestini, Zeitschr. Chem.

1841 hatte Nöllner⁶⁾ bei der Gährung des Weinstein eine eigenthümliche Säure bemerkt, welche er, wegen der grossen Aehnlichkeit ihrer Eigenschaften mit denen der Essigsäure, Pseudoessigsäure nannte. Berzelius hielt dieselbe für ein Gemisch von Buttersäure und Essigsäure, Nicklès⁶⁾ für eine gepaarte Verbindung dieser beiden Säuren, und nannte sie hiernach Butteressigsäure; Dumas, Malaguti und Leblanc⁷⁾ erklärten sie für identisch mit der Metacetonsäure, obwohl diese letztere die Eigenschaft der Pseudoessigsäure, leicht in Essigsäure und Buttersäure zu zerfallen, keineswegs besass. Auf Grund dieser vermeintlichen Identificirung gaben die letztgenannten Autoren der Pseudoessigsäure von Nöllner und der Metacetonsäure von Gottlieb den gemeinschaftlichen Namen Propionsäure (erste fette Säure), weil sie in der Reihe $C_nH_{2n}O_2$ die erste Säure ist, die sich aus ihrer Lösung in Form einer Oelschicht abscheidet und mit den Alkalien fettig anzufühlende Salze bildet. Schliesslich constatirten dann Limpricht und Uslar⁸⁾ durch Untersuchung eines Nöllner'schen Präparates, dass die Pseudoessig- oder Butteressigsäure sich durch oft wiederholte fractionirte Destillation in ihre Componenten zerlegen lässt und mithin von der constant bei 140° siedenden Metacetonsäure wesentlich unterscheidet. Die Benennung „Propionsäure“ verblieb hierauf ausschliesslich dem dritten Gliede der Ameisensäurereihe.

- 1871, S. 34. — ³⁵⁾ Zepharovich, Wien. Acad. Ber. [2] 77, S. 614. — ³⁶⁾ Linne-
mann, Ann. Chem. 161, S. 31. — ³⁷⁾ Pribram u. Handl, Monatsh. Chem. 2, S. 684.
— ³⁸⁾ Schiff, Ann. Chem. 220, S. 110; 223, S. 78. — ³⁹⁾ Schumann, Pogg. Ann.
[2] 12, S. 41. — ⁴⁰⁾ Elsässer, Ann. Chem. 218, S. 313, 317, 326, 330. — ⁴¹⁾ Pierre u.
Puchot, Ebend. 163, S. 291, 271, 283. — ⁴²⁾ Naccari u. Pagliani, JB. 1882, S. 64. —
⁴³⁾ Linnemann, Ann. Chem. 161, S. 194. — ⁴⁴⁾ Perkin, Chem. Soc. J. 45, p. 505. —
⁴⁵⁾ Rübenkamp, Ann. Chem. 225, S. 284, 281, 276. — ⁴⁶⁾ Geuther, Ebend. 226, S. 225. —
⁴⁷⁾ Sestini, Bull. soc. chim. 11, p. 470, 468, 469. — ⁴⁸⁾ Brühl, Ann. Chem. 203, S. 14. —
⁴⁹⁾ Kaschirsky, J. russ. chem. Ges. 13, S. 81. — ⁵⁰⁾ Lobry, Rec. trav. chim. 3, p. 389.
— ⁵¹⁾ Limpricht u. Uslar, Ann. Chem. 94, S. 322. — ⁵²⁾ Perkin, JB. 1875, S. 520. —
⁵³⁾ Dumas, Malaguti u. Leblanc, Compt. rend. 25, p. 657. — ⁵⁴⁾ Sestini, Zeitschr.
Chem. 1871, S. 34; Ber. 4, S. 414. — ⁵⁵⁾ A. W. Hofmann, Ebend. 15, S. 981. —
⁵⁶⁾ Schröder, Ebend. 12, S. 562. — ⁵⁷⁾ A. W. Hofmann, Ebend. 15, S. 753. —
⁵⁸⁾ Brühl, Ebend. 9, S. 35. — ⁵⁹⁾ Mazzara, Gaz. chim. 12, p. 261. — ⁶⁰⁾ Wurtz,
Ann. Chem. 107, S. 194. — ⁶¹⁾ Lovén, J. pr. Chem. [2] 29, S. 367. — ⁶²⁾ Buchanan,
Ann. Chem. 148, S. 169. — ⁶³⁾ Ulrich, Ebend. 109, S. 268. — ⁶⁴⁾ Otto u. Beckurts,
Ber. 9, S. 1592. — ⁶⁵⁾ Linnemann, Ann. Chem. 163, S. 95. — ⁶⁶⁾ Richter, Zeitschr.
Chem. 1868, S. 451, 449. — ⁶⁷⁾ Beckurts u. Otto, Ber. 18, S. 226. — ⁶⁸⁾ Krestnow-
nikoff, J. russ. chem. Ges. 11, S. 248. — ⁶⁹⁾ Lippmann, Ann. Chem. 129, S. 85. —
⁷⁰⁾ Henry, J. pr. Chem. [2] 31, S. 126. — ⁷¹⁾ Klimenko, Ber. 3, S. 465; 7, S. 1405.
— ⁷²⁾ Beckurts u. Otto, Ebend. 11, S. 389. — ⁷³⁾ Beckurts u. Otto, Ebend. 9,
S. 1593. — ⁷⁴⁾ Beckurts u. Otto, Ebend. 9, S. 1877. — ⁷⁵⁾ Beckurts u. Otto,
Ebend. 10, S. 2037. — ⁷⁶⁾ Beckurts u. Otto, Ebend. 10, S. 264; 18, S. 228. —
⁷⁷⁾ Beckurts u. Otto, Ebend. 11, S. 388. — ⁷⁸⁾ Otto, Ann. Chem. 132, S. 184. —
⁷⁹⁾ Werigo u. Melikoff, Ber. 10, S. 1499. — ⁸⁰⁾ Werigo u. Okulitsch, Ann. Chem.
167, S. 49. — ⁸¹⁾ Werigo u. Werner, Ebend. 170, S. 163. — ⁸²⁾ Henry, Ber. 7,
S. 414. — ⁸³⁾ Werigo u. Melikoff, Ebend. 12, S. 178. — ⁸⁴⁾ Melikoff, J. russ. chem.
Ges. 13, S. 163. — ⁸⁵⁾ Werigo u. Tanatar, Ann. Chem. 174, S. 367. — ⁸⁶⁾ Mala-
guti, Ann. ch. phys. [3] 16, p. 67 ff. — ⁸⁷⁾ Friedel u. Machuca, Ann. Chem. 120,
S. 286. — ⁸⁸⁾ Kekulé, Ebend. 130, S. 16. — ⁸⁹⁾ Henry, Ebend. 156, S. 175. —
⁹⁰⁾ Bischoff, Ebend. 206, S. 319. — ⁹¹⁾ Schreiner, Ebend. 197, S. 13. — ⁹²⁾ Gottstein,
Ebend. 226, S. 31. — ⁹³⁾ Scherks, Monatsh. Chem. 2, S. 541. — ⁹⁴⁾ Friedel u.
Machuca, Ann. Chem. Suppl. 2, S. 72. — ⁹⁵⁾ Philippi u. Tollens, Ebend. 171,
S. 315, 337. — ⁹⁶⁾ K. Haushofer, Wien. Acad. Ber. 84, S. 547. — ⁹⁷⁾ Caspary u.
Tollens, Ann. Chem. 167, S. 256, 240. — ⁹⁸⁾ Linnemann, Ber. 8, S. 1097. —
⁹⁹⁾ Münder u. Tollens, Ann. Chem. 167, S. 222, 230. — ¹⁰⁰⁾ Tollens, Ber. 8,
S. 1448, 1452; JB. 1878, S. 693; 1881, S. 687. — ¹⁰¹⁾ Zotta, Ann. Chem. 192,
S. 102. — ¹⁰²⁾ Mauthner u. Suida, Monatsh. Chem. 2, S. 98 bis 121. — ¹⁰³⁾ Weger,
Ann. Chem. 221, S. 85. — ¹⁰⁴⁾ Cahours, Ann. ch. phys. [3] 19, p. 502. — ¹⁰⁵⁾ Michael
u. Norton, Am. Chem. J. 2, p. 18. — ¹⁰⁶⁾ Hill, Ebend. 3, p. 116. — ¹⁰⁷⁾ Hill u.
Andrews, Ebend. 4, p. 180. — ¹⁰⁸⁾ Linnemann u. Penl, Ber. 8, S. 1098. — ¹⁰⁹⁾ Hill
u. Mabery, Ebend. 14, S. 1679. — ¹¹⁰⁾ Mabery u. Robinson, Am. Chem. J. 5, p. 251
bis 255. — ¹¹¹⁾ Henry, Ber. 7, S. 757, 758. — ¹¹²⁾ Mabery u. Weber, Am. Chem. J.
4, p. 104. — ¹¹³⁾ Mabery, Ebend. 5, p. 255. — ¹¹⁴⁾ Hill u. Mabery, Ebend. 4,
p. 267. — ¹¹⁵⁾ Mabery u. Nicholson, Ebend. 6, p. 165. — ¹¹⁶⁾ Mabery, Ebend. 6,
p. 155. — ¹¹⁷⁾ Wichelhaus, Ann. Chem. 144, S. 352. — ¹¹⁸⁾ Beilstein, Ebend. 120,

Theoretisch interessante Bildungsweisen der Propionsäure sind namentlich die folgenden. Bei Einwirkung von Kohlendioxyd auf Aethylnatrium bildet sich Propionat⁹⁾; ebenso beim 18stündigen Erhitzen von fein granulirtem Zink und trockenem pulverigen Kaliumcarbonat mit einer Mischung von Jodäthyl und Aether auf 140° bis 170°¹⁰⁾. Kohlenoxyd verbindet sich mit alkoholfreiem Natriumäthylat, und zwar am besten bei 190°, neben Ameisensäure und Essigsäure, die offenbar durch Einwirkung von anwesendem Natriumhydroxyd auf das Natriumäthylat entstehen^{11) 12)}; Propionat bildet sich auch beim Erhitzen von oxalsaurem Kali mit Natriumäthylat¹³⁾. Acrylsäure wird durch Natriumamalgam in wässriger Lösung zu Propionsäure reducirt¹⁴⁾; ebenso Milchsäure durch Jodwasserstofflösung bei 140°¹⁵⁾, eine Reaction, welche auch für die Darstellung ausgearbeitet worden ist¹⁶⁾; auch bei der Gährung von Calciumlactat oder Calciummalat bildet sich Propionsäure unter dem Einfluss von kurzcyllindrischen Bacillen als Gährungsorgan^{17) 18)}; Pyrotraubensäure wird zu Propionsäure reducirt, wenn man sie mit Jodwasserstoff sättigt und auf 100° erhitzt¹⁹⁾. — Angelicasäure geht beim Schmelzen mit Kalihydrat in Propionsäure und Essigsäure über²⁰⁾; Propionsäure bildet sich neben Buttersäure, Oxalsäure und Kohlensäure bei der Oxydation von Valeriansäure mit Kaliumpermanganat²¹⁾; 5 proc. Bernsteinsäurelösung, mit 1 Proc. ihres Uransalzes versetzt und dem Sonnenlicht exponirt, zerfällt in Propionsäure und Kohlensäure²²⁾; Isobernsteinsäure zerfällt, wenn man sie über ihren Schmelzpunkt (130°) erhitzt, in Propionsäure und Kohlendioxyd²³⁾.

Für die Darstellung der Propionsäure war die oben genannte Synthese von Frankland und Kolbe von Bedeutung, solange es an Propylalkohol fehlte. Um Propionsäure aus Cyanäthyl zu gewinnen, erhitzt man 1 Gewthl. des letzteren mit 3 Thln. einer Mischung von 3 Vol. Schwefelsäure und 2 Vol. Wasser im Oelbade auf 100°, hebt die gebildete Säure ab und reinigt sie durch einmalige Rectification²⁴⁾. — Die bequemste Darstellungsmethode beruht auf der Oxydation des Propylalkohols. Man löst 400 g Kaliumdichromat in 1100 g Wasser und fügt 50 g Schwefelsäure hinzu; zu dieser Lösung lässt man unter fortwährendem Umschütteln eine Mischung von 500 g Wasser, 500 g Schwefelsäure und 122 g Propylalkohol zufließen, indem man für gute Abkühlung Sorge trägt; die in der Lösung erhaltene Propionsäure wird abdestillirt. Ausbeute 75 bis 76 Proc. des Propylalkohols. Man erhält die entwässerte Säure, indem man das Natronsalz mit Schwefelsäure (mit $\frac{1}{10}$ Wasser versetzt) zerlegt²⁵⁾.

In der Natur findet sich die Propionsäure im Saft des Fruchtfleisches von *Gingko biloba*, welches die homologen Fettsäuren bis zur Capronsäure aufwärts enthält²⁶⁾. Sie findet sich ferner im Schweiss; ebenso im Holzessig²⁷⁾. Der Theer aus Colophon enthält ziemlich viel Propionsäure neben wenig Essigsäure, Buttersäure und Baldriansäure¹²⁸⁾.

Die reine Propionsäure ist eine ätzende Flüssigkeit von stechendem Geruch, welche

- S. 230. — ¹¹⁹⁾ Erlenmeyer, *Ebend.* 191, S. 284. — ¹²⁰⁾ Wislicenus, *Ebend.* 166, S. 2. — ¹²¹⁾ Moldenhauer, *Ebend.* 131, S. 328. — ¹²²⁾ Beilstein, *Ebend.* 122, S. 372, 369. — ¹²³⁾ Wichelhaus, *Ber.* 1, S. 25. — ¹²⁴⁾ V. Meyer u. Züblin, *Ebend.* 11, S. 692. — ¹²⁵⁾ H. Gutknecht, *Ebend.* 13, S. 1116. — ¹²⁶⁾ V. Meyer u. Janny, *Ebend.* 15, S. 1525. — ¹²⁷⁾ Lewkowitsch, *J. pr. Chem.* [2] 20, S. 159. — ¹²⁸⁾ Benedikt, *Ann. Chem.* 184, S. 255. — ¹²⁹⁾ Renard, *Compt. rend.* 103, p. 157. — ¹³⁰⁾ Hellon u. Oppenheim, *Ber.* 10, S. 699. — ¹³¹⁾ Israel, *Ann. Chem.* 231, S. 197. — ¹³²⁾ Schulze, *J. pr. Chem.* (N. F.) 27, S. 512. — ¹³³⁾ Raupenstrauch, *Monatsh. Chem.* 6, S. 563. — ¹³⁴⁾ Mixer, *Ber.* 20, Ref. S. 208. — ¹³⁵⁾ Hantzsch u. Wohlbrück, *Ebend.* 20, S. 1320. — ¹³⁶⁾ Mabery, *Am. Chem. J.* 9, p. 1. — ¹³⁷⁾ Renard, *Compt. rend.* 104, p. 913. — ¹³⁸⁾ Otto, *Ann. Chem.* 233, S. 257. — ¹³⁹⁾ Hell, *Ber.* 14, S. 891. — ¹⁴⁰⁾ Volhard, *Ann. Chem.* 242, S. 163; vergl. auch Bischof, *Ann. Chem.* 214, S. 55. — ¹⁴¹⁾ Geuther, *Ann. Chem.* 239, S. 386. — ¹⁴²⁾ V. Meyer, *Ber.* 19, S. 3294. — ¹⁴³⁾ V. Meyer, *Ber.* 21, S. 24. — ¹⁴⁴⁾ A. W. Hofmann u. Buckton, *Ann. Chem.* 100, S. 151, 153. — ¹⁴⁵⁾ Kurbatow, *Ebend.* 173, S. 5. — ¹⁴⁶⁾ Rosenthal, *Ebend.* 233, S. 15 bis 38. — ¹⁴⁷⁾ Andreasch, *Monatsh. Chem.* 6, S. 821; 7, S. 158. — ¹⁴⁸⁾ Lindenberg, *J. pr. Chem.* [2] 12, S. 246. — ¹⁴⁹⁾ Brühl, *Ber.* 1876, S. 37. — ¹⁵⁰⁾ Du-villier, *Compt. rend.* 99, p. 1120; *Chem. Centr.* 1885, S. 117. — ¹⁵¹⁾ Tiemann u. Stephan, *Ber.* 1882, S. 2034. — ¹⁵²⁾ Kühn, *Ebend.* 1884, S. 2884. — ¹⁵³⁾ Schiff, *Ebend.* 1885, S. 490; vergl. 1884, S. 403, 1033. — ¹⁵⁴⁾ Baum, *Zeitschr. phys. Chem.* 9, S. 465; *Ber.* 1886, Ref. S. 307. — ¹⁵⁵⁾ Heintz, *Ann. Chem.* 160, S. 35; 165, S. 44. — ¹⁵⁶⁾ Erlenmeyer u. Passavant, *Ann. Chem.* 200, S. 120. — ¹⁵⁷⁾ Urech, *Ber.* 1873, S. 1115. — ¹⁵⁸⁾ Heintz, *Ann. Chem.* 156, S. 36. — ¹⁵⁹⁾ Engel, *Ber.* 1875, S. 1597 (Corresp.). — ¹⁶⁰⁾ Mulder, *Ber.* 1876, S. 1903. — ¹⁶¹⁾ Mulder, *Ebend.* 1875, S. 1266.

noch bei -21° flüssig ist²⁸⁾; in einer Kältemischung von Schnee und Chlorcalcium dagegen zur faserigen, seideglänzenden, asbestähnlichen Krystallmasse erstarrt, um bei -24° bis -23° wieder zu schmelzen²⁹⁾. Siedepunkt: $140,71^{\circ}$; $140,67^{\circ}$ ²⁸⁾; $140,9^{\circ}$ ³⁰⁾; spec. Gewicht: bei $0^{\circ} = 1,0168$ ³⁰⁾; bei $19^{\circ} = 0,9961$ ²⁸⁾. Ausdehnungscoefficient³⁰⁾: $V = 1 + 0,0010398 t + 0,0000015487 t^2 + 0,0000000043011 t^3$. Kritische Temperatur $339,9^{\circ}$ ³¹⁾.

Propionsäure-Salze (Propionate).

Fast alle Salze der Propionsäure³²⁾³³⁾²⁸⁾¹⁷⁾³⁴⁾ sind in Wasser löslich und zum grössten Theil daraus krystallisirbar. Aehnlich wie andere fettsäure Salze zeigen sie beim Aufwerfen auf Wasser eigenthümliche Rotationserscheinungen. Mit arseniger Säure geben sie beim Erhitzen den Geruch des Alkarsins.

Ammoniumsalz bildet sehr lange, zarte Prismen $C_3H_5O_2(NH_4)$, die sich leicht in Wasser und Alkohol, aber nicht in Aether lösen. An der Luft zerfliesst es. Beim längeren Stehen über Schwefelsäure, rascher beim Erhitzen auf 130° bis 150° (unter Destilliren) geht das neutrale Salz in ein saures über: $C_3H_5O_2(NH_4)$. $C_3H_5O_2$. Dies letztere krystallisirt in sechsseitigen Blättern, schmilzt bei 45° und ist in Wasser wie in Alkohol löslich³⁴⁾.

Bariumsalz $(C_3H_5O_2)_2Ba + H_2O$. Rhombische Blättchen, $a:b:c = 0,8807:1:0,9487$. Vorherrschend ∞P und $2P$, seltener $0P$ ³⁵⁾. 1 Thl. löst sich in 1,67 Thln. Wasser bei 17° ³⁶⁾. 100 Thle. Wasser lösen bei $12^{\circ} = 54,1$ Thle., bei $100^{\circ} = 87,6$ Thle. Salz. Dasselbe krystallisirt mit $6H_2O$ in glänzenden Nadeln¹³⁷⁾. Ein Doppelsalz mit Bariumacetat: $(C_2H_3O_2)_2Ba + 5(C_3H_5O_2)_2Ba$ bildet monokline Krystalle³⁵⁾. Aus einer Lösung von propionsaurem Baryt in sehr viel Propionsäure scheiden sich nach monatelangem Stehen über Schwefelsäure tafelförmige Krystalle des sauren Salzes $(C_3H_5O_2)_2Ba \cdot C_3H_5O_2 + 3H_2O$ ab; ebenso aus sauren Mutterlaugen des normalen Salzes. An der Luft verliert das saure Salz sehr langsam Wasser und Säure; es hinterbleibt schliesslich das neutrale wasserfreie Salz¹³⁴⁾.

Bleisalz $(C_3H_5O_2)_2Pb$ ist als neutrales Salz eine leicht lösliche, schwer krystallisirbare, beim Eintrocknen als Gummi zurückbleibende Substanz. Ein krystallisirbares basisches Salz $3(C_3H_5O_2)_2Pb \cdot 4PbO$ löst sich in 8 bis 10 Thln. Wasser von 14° , krystallisirt aber beim Erhitzen und Umrühren fast vollständig wieder aus. Man erhält es, indem man Propionsäure oder deren neutrales Bleisalz mit überschüssiger Bleiglätte und Wasser im Wasserbade zur Trockne bringt, den Rückstand mit kaltem Wasser behandelt und die klar filtrirte Lösung zum Sieden erhitzt oder eindampft, falls sie noch zu verdünnt ist. Hierauf beruht ein Trennungsvorverfahren der Propionsäure von Ameisensäure, Essigsäure, Buttersäure und Acrylsäure²⁸⁾. Mit Bleiglätte entstehen Nadelchen eines anderen basischen Salzes $(C_3H_5O_2)_2Pb \cdot PbO$. 100 Thle. Wasser lösen bei $20^{\circ} = 8,8$ Thle.; bei $85^{\circ} = 6,3$ Thle.¹³⁷⁾.

Calciumsalz $(C_3H_5O_2)_2Ca + H_2O$ krystallisirt beim Stehen der concentrirten Lösung über Schwefelsäure in farblosen, durchsichtigen, vereinigten Blättchen; beim freiwilligen Verdunsten in büschelförmig gruppirten, langen Prismen. Es ist löslich in 1,87 Thln. Wasser bei 17° ²⁸⁾. Das Doppelsalz $[(C_3H_5O_2)_2Ca]_2 + (C_3H_5O_2)_2Ba$ bildet reguläre Octaëder³³⁾. Das Doppelsalz $[(C_3H_5O_2)_2Ca]_2 + (C_3H_5O_2)_2Pb$ bildet tetragonale Pyramiden vom Axenverhältniss $1:1:0,9748$ ³³⁾. — Saures Calciumsalz $2[(C_3H_5O_2)_2Ca] \cdot C_3H_5O_2 + 5H_2O$ bildet lange Nadeln, die man bekommt wie das Barytsalz und die sich auch ähnlich verhalten; beim Erhitzen schmilzt es jedoch nicht, sondern erweicht und verkohlt¹³⁴⁾.

Chromoxydsalz $(C_3H_5O_2)_4Cr_2O$. Violette Masse¹³⁷⁾.

Eisenoxydsalz $(C_3H_5O_2)_6Fe_2$. Braune Masse¹³⁷⁾.

Kaliumsalz $C_3H_5O_2K$ scheidet sich beim Ubergiessen der eingeeengten wässrigen Lösung mit absolutem Alkohol in farblosen Blättern aus; aus der alkoholischen Lösung erhält man auf Zusatz von Aether perlgänzende Schuppen, die sich fettig anfühlen. Beim Erhitzen schmilzt das Salz ohne Zersetzung und erstarrt beim Erkalten zu einer blätterigen Krystallmasse. Das Salz zerfliesst an der Luft und krystallisirt wieder, je nach dem Feuchtigkeitszustande derselben¹⁷⁾.

$(C_3H_5O_2)_2K + H_2O$, zerfliesliche Blättchen. 100 Thle. Wasser lösen bei $16^{\circ} = 178$ Thle., bei $100^{\circ} = 309$ Thle. Salz; 100 Thle. Alkohol lösen bei $15^{\circ} = 22,2$ Thle., bei $78^{\circ} = 26,4$ Thle. Salz. — Das saure Kaliumsalz, ebenfalls zerfliesslich, giebt bei 100° noch keine Säure ab¹³⁷⁾.

Kobaltsalz $(C_3H_5O_2)_2Co + 3H_2O$. Krystallinische Krusten. Schmelzpunkt 250° . 100 Thle. Wasser von 11° lösen 33,5 Thle.¹³⁷⁾.

Kupfersalz $(C_3H_5O_2)_2Cu + H_2O$. In Wasser ziemlich leicht lösliche monokline Prismen¹⁷⁾³⁶⁾. $(C_3H_5O_2)_2Cu \cdot CuO + H_2O$ fahlblaue Fällung¹³⁷⁾.

Lithiumsalz $C_3H_5O_2 \cdot Li + H_2O$. Krystalle; zerfliesslich. 100 Thle. Wasser lösen bei $14^\circ = 66,4$ Thle., bei $100^\circ = 88,8$ Thle.; 100 Thle. Alkohol lösen bei $14^\circ = 5,1$ Thle., bei $78^\circ = 6,3$ Thle. Salz ¹³⁷).

Magnesiumsalz $(C_3H_5O_2)_2Mg + H_2O$, weisses Pulver ¹³⁷). Dies Salz giebt reguläre Krystalle eines Doppelsalzes: $4(C_3H_5O_2)_2Mg + 5(C_3H_5O_2)_2Pb + 12H_2O$; ein ähnliches Salz wird von Calcium und Blei gebildet ³³).

Natriumsalz $C_3H_5O_2Na + H_2O$. Löst sich in 30 bis 40 Thln. siedenden Alkohols, in 42 Thln. bei 20° ¹⁷). 100 Thle. Wasser lösen bei $15^\circ = 99,1$ Thle., bei $100^\circ = 187$ Thle. Salz; 100 Thle. Alkohol lösen bei $13^\circ = 4,4$ Thle., bei $78^\circ = 8,4$ Thle. Salz ¹³⁷).

Nickelsalz $(C_3H_5O_2)_2Ni + 2H_2O$. Grüne Masse ¹³⁷).

Quecksilberoxydsalz $(C_3H_5O_2)_2Hg$. Nadeln. Schmelzp. 110° ; 100 Thle. Wasser von 15° lösen 19,2 Thle. Salz. Durch heisses Wasser zersetzlich ¹³⁷).

Quecksilberoxydulsalz $(C_3H_5O_2)_2Hg_2$. Weiss, krystallinisch. Schmelzpunkt ca. 225° unter Zersetzung. Kochendes Wasser zersetzt das Salz. Dasselbe löst sich in Wasser zu 1,4 Proc. ¹³⁷).

Silbersalz $C_3H_5O_2Ag$ wird erhalten, wenn man zu der wässerigen, mässig concentrirten Lösung des Natriumsalzes so lange Silbernitrat zufügt, als noch ein Niederschlag entsteht, diesen mit der Lösung aufkocht und das Gelöste heiss abfiltrirt, worauf sich Silberpropionat beim Erkalten ausscheidet. Je nach der Concentration erhält man es bald in glänzenden Blätchen oder Blättern, bald in grossen, glänzenden, breiten Nadeln, also in wenig charakteristischen Formen. 1 Thl. Salz braucht bei $18^\circ = 119$ Thle. Wasser zur Lösung ²⁸). Für die Löslichkeit gilt die Formel:

$0,5238 + 0,0171938(t + 0,7) - 0,00007646(t - 0,7)^2 + 0,0000012501(t - 0,7)^3$ ¹³³). Es scheint ein Doppelsalz von essigsäurem und propionsäurem Silber zu geben.

Strontiumsalz $(C_3H_5O_2)_2Sr + 6H_2O$. Bildet prismatische Nadeln, die an der Luft $3H_2O$ verlieren. 100 Thle. Wasser lösen bei $12^\circ = 27$ Thle. ¹³⁷).

Strontium-Calciumdoppelsalz $[(C_3H_5O_2)_2Ca]_2 + (C_3H_5O_2)_2Sr$. Bildet tetragonale Pyramiden vom Axenverhältniss 1:1:0,9759 ³³). Ein saures Strontiumsalz $(C_3H_5O_2)_3Sr \cdot C_3H_5O_2 + 3\frac{1}{2}H_2O$ bildet lange dünne Krystalle, die von 67° bis 75° schmelzen und an der Luft Propionsäure verlieren ¹²⁴).

Thonerdesalz $(C_3H_5O_2)_4Al_2O_3$. Dies basische Salz wird als weisser Niederschlag beim Erhitzen einer Lösung von propionsäurem Thonerde gefällt ¹³⁷).

Zinksalz $(C_3H_5O_2)_2Zn + H_2O$. Nadeln. 100 Thle. Wasser lösen bei $15^\circ = 32$ Thle. Salz (wasserfrei, wie in allen vorstehenden Fällen); 100 Thle. Alkohol lösen bei $15^\circ = 2,8$ Thle., bei $78^\circ = 17,2$ Thle. Salz ¹³⁷).

Propionsäureester.

Methylester $C_3H_5O_2 \cdot CH_3$. Ist mehrfach untersucht worden ³⁷) ³⁸). Siedepunkt $79,9^\circ$ (760 mm) ³⁹). Spec. Gew.: bei $0^\circ = 0,93725$; bei $79,9^\circ = 0,8368$ ⁴⁰).

Aethylester $C_3H_5O_2 \cdot C_2H_5$. Die physikalischen Constanten sind öfter studirt worden ⁴¹) ³⁷) ³⁸) ⁴²). Siedepunkt $98,3^\circ$ (bei 760 mm) ³⁹). Specif. Gewicht: bei $0^\circ = 0,91238$; beim Siedepunkt = $0,79868$ ⁴⁰). Die Darstellung dieses Esters, wie auch des vorigen, geschieht durch Destillation von Propionsäure mit Schwefelsäure und dem betreffenden Alkohol. Durch Natrium wird der Propionsäure-Aethylester in Propionylpropionsäureester $(C_3H_5O)_2C_3H_4O_2 \cdot C_2H_5$ übergeführt. Siedep. 199° . Spec. Gew.: bei $15^\circ = 0,9870$ ¹⁸⁰) ¹³¹) ¹³⁵). Seinem Verhalten nach ist derselbe als Methyl-Propionyl-Essigäther $(CH_3)(CH_3 \cdot CH_2 \cdot CO)CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ aufzufassen ¹³²) ¹⁴¹).

Normalpropylester $C_3H_5O_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$. Siedep. $122,2^\circ$ (bei 760 mm) ³⁹). Spec. Gew.: bei $0^\circ = 0,90192$; beim Siedepunkt = $0,7720$ ⁴⁰). Auch sonst wiederholt untersucht ⁴¹) ³⁷) ³⁸).

Isopropylester $C_3H_5O_2 \cdot CH(CH_3)_2$. Siedep. 109° bis 111° (bei 749,7 mm). Specif. Gewicht bei $0^\circ = 0,8931$ ³⁷).

Normalbutylester $C_3H_5O_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$. Siedepunkt 146° (corr.). Specif. Gewicht bei $15^\circ = 0,8828$ ⁴³).

Isobutylester $C_3H_5O_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. Siedepunkt $136,8^\circ$ (bei 760 mm) ³⁹). Specif. Gewicht: bei $0^\circ = 0,8876$; beim Siedepunkt $0,74424$ ⁴⁰). Dieser Aether hat ebenfalls zu mehreren Messungen gedient ⁴¹) ³⁷) ³⁸) ³⁹).

Isomylester $C_3H_5O_2 \cdot C_5H_{11}$. Siedepunkt $160,2^\circ$ (bei 760 mm) ³⁹). Specif. Gewicht: bei $0^\circ = 0,88767$; beim Siedepunkt $0,73646$ ⁴⁰). Auf die Literatur betreffend die physikalischen Constanten sei hiermit verwiesen ³⁹).

Glycolester (Aethylenpropionat $(C_3H_5O_2)_2C_2H_4$. Flüssigkeit, die bei $210,5^\circ$ bis 212° (corr.) siedet. Spec. Gew.: bei $15^\circ = 1,0544$; bei $25^\circ = 1,04566$ ⁴⁴).

Aethylidendipropionat $(C_3H_5O_2)_2CH \cdot CH_3$. Wird durch Einwirkung von α -Chloräthylpropionat auf Silberpropionat erhalten, als aromatisch riechende Flüssigkeit, welche bei $192,2^{\circ}$ siedet. Specif. Gewicht bei $15^{\circ} = 1,020^{45)}$.

Aethylidenacetopropionat $(C_3H_5O_2)CH(C_2H_5O_2) \cdot CH_3$. Wird aus α -Chloräthylacetat und Silberpropionat dargestellt. Bei $178,7^{\circ}$ siedende Flüssigkeit. Specif. Gewicht bei $15^{\circ} = 1,046^{46)}$.

α -Chloräthylpropionat $C_3H_5O_2 \cdot CHCl \cdot CH_3$. Entsteht durch Vereinigung von Aldehyd mit Propionylchlorid bei 120° . An der Luft rauchende Flüssigkeit, die bei 135° siedet. Specif. Gewicht bei $15^{\circ} = 1,071^{46)}$.

Aethylidenoxypropionat $[(C_3H_5O_2)CH(CH_3)]_2O$. Bildet sich bei Einwirkung von Natriumpropionat auf Aethylidenoxychlorid. Bei 210° bis 215° siedende Flüssigkeit. Specif. Gewicht: bei $26^{\circ} = 1,027^{46)}$.

Weitere Derivate der Propionsäure.

Propionsäureanhydrid $(C_3H_5 \cdot CO)_2O$. Wird durch Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf Natriumpropionat dargestellt und bildet eine dem Essigsäureanhydrid ähnlich riechende, mit Wasser nicht mischbare Flüssigkeit. Siedepunkt: $165^{0,61)}$; 168° bis $169^{0,62)}$. Specif. Gewicht: bei $15^{\circ} = 1,0169^{62)}$.

Propionsäurechlorid (Propionylchlorid) $C_3H_5 \cdot COCl$. Wird durch Erwärmen von Propionsäure mit Phosphortrichlorid und nachfolgende Destillation gewonnen. An der Luft rauchendes, sich mit Wasser sofort zersetzendes Liquidum; liefert mit Alkoholen Propionsäureester u. s. f. Siedepunkt: $80^{\circ 47)}$; $77,8^{\circ}$ bis $78,3^{\circ}$ (unter $723,7$ mm)⁴⁸⁾. Specif. Gewicht: bei $20^{\circ} = 1,0646^{48)}$.

Propionsäurebromid (Propionylbromid) $C_3H_5 \cdot COBr$. Wird durch Erwärmen von Propionsäure mit Phosphortribromid erhalten. Sehr reactionsfähige, an der Luft rauchende Flüssigkeit. Siedepunkt: 96° bis $98^{\circ 47)}$; 104° bis $106^{\circ 49)}$; $103,5^{\circ}$ bis 104° (Thermometer in Dampf)⁵⁰⁾. Specif. Gewicht: bei $9,5^{\circ} = 1,52^{50)}$; bei $14^{\circ} = 1,465^{47)}$.

Propionsäurejodid (Propionyljodid) $C_3H_5 \cdot COJ$. Man fügt zu 11,1 Thln. Propionsäure 1,6 Thle. Phosphor und in kleinen Parthien 19,6 Thle. Jod hinzu, destillirt das Reactionsproduct, rectificirt über Phosphor und entfärbt durch Quecksilber. Bei 127° bis 128° siedende Flüssigkeit⁴⁷⁾.

Propionamid $C_3H_5 \cdot CO(NH_2)$. Das Propionamid⁵³⁾ lässt sich durch Einwirkung von wässriger Ammoniak auf Propionsäure-Aethylester erhalten⁵⁴⁾; vortheilhafter ist es, das Ammoniaksalz unter Druck zu erhitzen⁵⁵⁾; Ausbeute 55 Proc. der theoretischen (aus der angewendeten reinen Propionsäure), während die Darstellung aus dem Ester selbst beim Arbeiten im Grossen kaum mehr als 20 Proc. ergibt⁵⁶⁾. Propionamid lässt sich auch vortheilhaft durch mehrtägliches Digeriren von Propionsäure mit Rhodan ammonium erhalten¹²³⁾. Es bildet zerfließliche, in Wasser, Alkohol, Aether und Chloroform leicht lösliche Krystalle, schmilzt, aus Chloroform in Blättern erhalten, bei 75° bis 76° und lässt sich theilweise sublimiren⁵⁴⁾. Schmelzpunkt des aus Ammoniaksalz gewonnenen Präparates $77^{\circ 56)}$. Spec. Gew. $1,037$ bis $1,030^{56)}$. In ätherischer Lösung mit Chlorwasserstoff behandelt, giebt es eine Verbindung $(C_3H_5O \cdot NH_2)_2HCl$, die in prismatischen Nadeln krystallisirt, sich leicht in Wasser und Alkohol, aber sehr wenig in Aether löst. Quecksilberoxyd wird von einer wässrigen Propionamidlösung aufgenommen, und beim Verdunsten schießen quadratische Tafeln von $(C_3H_5O)_2N_2H_2Hg$ an, die sich wenig in kaltem, aber leicht in heissem Wasser lösen⁵⁴⁾.

Propionmonobromamid $C_3H_5O \cdot NHBr$ entsteht, wenn eine Mischung von 1 Mol. Propionamid und 1 Mol. Brom in der Kälte mit Alkali bis zum Gelbwerden der Flüssigkeit versetzt wird. Durch Ausschütteln mit Aether erhält man die Verbindung in flachen Nadeln, welche bei 80° schmelzen und sich unverändert aufbewahren lassen. In Alkohol lösen sie sich ebenfalls. Durch Alkalien wird dies Bromamid in Bromwasserstoff, Kohlensäure und Aethylamin (Ausbeute 80 Proc.)⁵⁷⁾ gespalten: $C_3H_5O \cdot NHBr + H_2O = HBr + CO_2 + C_2H_5 \cdot NH_2$.

Bromverbindung des Propionnatriumbromamids $C_3H_5O \cdot NNaBr$, $Br_2 \cdot H_2O$. Dieselbe wird aus 1 Mol. Propionamid, 2 Mol. Brom und 2 Mol. Natronhydrat durch Wechselwirkung bei niedriger Temperatur gewonnen; sie scheidet sich in Gestalt einer gelben, blätterigen Masse aus, welche abgesaugt und gepresst werden muss. Mit wenig Wasser in Berührung, löst sie sich auf; aus der Lösung krystallisirt alsbald das Dibromid, der Analogie nach $C_3H_5O \cdot NBr_2$, in röhlichen Nadeln aus, welche, in der Nähe von 100° schmelzend, trocken ziemlich beständig sind⁵⁷⁾.

Propionanilid $C_2H_5 \cdot CO \cdot NHC_6H_5$ wurde von Sestini⁵⁴⁾ durch Eintropfen von Propionylchlorid in gut gekühltes Anilin und Umkrystallisiren des Krystallbrieses aus heissem Wasser oder Alkohol erhalten. Glimmerartige Blättchen ohne

Geruch, schmilzt bei 92° und erstarrt strahlig krystallinisch. 100 Thle. Wasser von 24° lösen 0,42 Thl. siedendes Wasser viel mehr. In Alkohol und Aether ist es noch leichter löslich. Kf.

Substituirte Propionsäuren.

1. Amidopropionsäuren.

α -Amidopropionsäure s. unter Alanin (Bd. I, S. 205). Das Nitril dieser Säure, α -Amidopropionitril $\text{CH}_3\text{.CHNH}_2\text{.CN}$, bildet sich als erstes Product der Einwirkung von Mineralsäuren auf Aldehydammoniak und Blausäure¹⁸⁸). Farbloses Oel, das leicht unter Austritt von Ammoniak in Imidopropionitril übergeht. Das Platinchloriddoppelsalz $(\text{C}_3\text{H}_7\text{N}_2)_2\text{PtCl}_6$ krystallisirt in Nadeln.

α -Methylamidopropionsäure, Methylalanin $\text{C}_4\text{H}_9\text{NO}_2 = \text{CH}_3\text{.CH(NHCH}_3\text{).COOH}$ bildet sich beim Erhitzen von 15 Thln. α -Chlorpropionsäureäther mit 30 Thln. einer bei 15° gesättigten wässerigen Lösung von Methylamin auf 120° bis 130° ¹⁴⁹). Der Röhreninhalt wird nach dem Abdestilliren des Methylamins mit Wasser verdünnt und noch einige Zeit unter Zusatz von Baryhydrat gekocht, um alles Methylamin zu entfernen. Der überschüssige Baryt wird durch genaues Ausfällen mit Schwefelsäure beseitigt, das Filtrat, aus schwer krystallisirbarem, salzsaurem Salz bestehend, mit frisch gefälltem Silberoxyd behandelt, die durch Schwefelwasserstoff entilberte Lösung eingedampft und die sich abscheidenden Krystalle durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol gereinigt. Schöne, durchsichtige, rhombische Prismen oder büschelförmig vereinigte Nadeln, welche bei 280° unter Zersetzung schmelzen und beim Erhitzen auf dem Platinblech mit violetter Flamme verbrennen. Ziemlich leicht löslich in Wasser und heissem Alkohol, sehr schwer in kaltem, absolutem Alkohol, gar nicht in Aether. Ihre Lösung schmeckt süß und zeigt wesentlich basische Eigenschaften. Beim Erhitzen mit Natronkalk wird sie unter Bildung von Methylamin zersetzt¹⁴⁹).

Salzsaures Salz $\text{C}_4\text{H}_9\text{NO}_2\text{.HCl}$, leicht lösliche, zerfliessliche Krystalle vom Schmelzpunkt 110° , die sich nur in ganz reinen Lösungen bilden. — Das Platindoppelsalz $(\text{C}_4\text{H}_9\text{NO}_2\text{.HCl})_2\text{PtCl}_4$ krystallisirt leicht in grossen, honiggelben, triklinen Prismen, schwer löslich in kaltem Wasser, gar nicht in absolutem Alkohol. — Das salpetersaure Salz $\text{C}_4\text{H}_9\text{NO}_2\text{.HNO}_3$ krystallisirt gut in monoklinen, rhombischen Prismen, schmilzt bei 128° , ist in Wasser leicht, in Alkohol wenig löslich. — Das schwefelsaure Salz ist unkrystallisirbar. — Das Kupfersalz bildet sich beim Kochen einer wässerigen Lösung des Methylalanins mit Kupferoxyd. Die tiefblau gefärbte Lösung giebt beim Eindampfen tiefblau gefärbte rhombische Prismen, in Wasser leicht, in absolutem Alkohol nur wenig löslich.

Beim Stehenlassen concentrirter wässriger Lösungen von α -Methylamidopropionsäure und Cyanamid unter Zusatz einiger Tropfen Ammoniak scheiden sich Krystalle von

Homokreatin $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}_2 = \text{NH:C(NH}_2\text{).N(CH}_3\text{).CH(CH}_3\text{).COOH}$ (α -Methylguanidinpropionsäure) ab. Farblose, monokline, rhombische Prismen, in kaltem Wasser schwer, in heissem leicht löslich, in Alkohol fast unlöslich. Die wässrige Lösung besitzt einen bitteren Geschmack. — Das salzsaure Salz $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}_2\text{.HCl}$ krystallisirt in langen feinen Nadeln, leicht löslich in Wasser und Alkohol. Das Platinchloriddoppelsalz bildet Octäeder, das Zinkchloriddoppelsalz krystallisirt auch leicht¹⁴⁹).

α -Trimethylamidopropionsäure, Propiobetaïn $\text{CH}_3\text{.CH} \begin{smallmatrix} \text{N(CH}_3\text{)}_3 \\ \text{COO.} \end{smallmatrix}$

Das Chlorid dieser Säure $\text{CH}_3\text{.CH} \begin{smallmatrix} \text{N(CH}_3\text{)}_3\text{Cl} \\ \text{COOH} \end{smallmatrix}$ bildet sich bei der Einwirkung von Trimethylamin auf α -Chlorpropionsäureester im Wasserbad neben salzsaurem Trimethylamin¹⁶⁰). Durch Kochen mit Barytwasser wird die Säure frei gemacht, welche aus der Lösung, nachdem durch Fällen mit Schwefelsäure der Baryt, der Ueberschuss an letzterer durch Kochen mit Bleihydroxyd beseitigt ist, in äusserst zerfliesslichen Würfeln beim Verdunsten krystallisirt. In Alkohol sind sie auch leicht löslich, unlöslich dagegen in Aether. — Das Platinchloriddoppelsalz $(\text{C}_6\text{H}_{13}\text{NO}_2\text{.HCl})_2\text{PtCl}_4$ krystallisirt aus Wasser in prachtvollen morgenrothen, glänzenden, langen, breiten, zugespitzten Prismen, löslich in Wasser, wenig in Alkohol, gar nicht in Aether. — Das Goldchloriddoppelsalz $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{NO}_2\text{.HCl.AuCl}_3$ krystallisirt aus Wasser in zolllangen, goldglänzenden, goldgelben, breiten Nadeln, leicht löslich in Wasser und Alkohol. — Das salzsaure Salz bildet zerfliessliche Nadeln. — Das salpetersaure Salz ist auch

sehr hygroskopisch. — Das jodwasserstoffsäure Salz $C_3H_7NO_2 \cdot HJ$ bildet farblose, glänzende, centimeterlange Prismen, leicht zersetzlich am Licht, leicht löslich in Wasser und heissem Alkohol, in kaltem Wasser wenig, gar nicht in Aether.

α -Aethylamidopropionsäure, Aethylalanin $C_5H_{11}NO_2 + \frac{1}{2}H_2O = CH_3 \cdot CH(NH \cdot C_2H_5) \cdot COOH + \frac{1}{2}H_2O$. Bildet sich bei der Einwirkung von Aethylamin auf α -Brompropionsäure¹⁵¹. Nach acht- bis zehnstündigem Sieden am Rückflusskühler kocht man das Product mit überschüssigem Barytwasser, um das bromwasserstoffsäure Aethylamin zu zersetzen, fällt den Baryt genau mit Schwefelsäure, behandelt das Filtrat mit Silberoxyd, dann mit Schwefelwasserstoff, dampft zur Trockne ein und zieht mit Alkohol aus. Grosse monokline Krystalle von rhomboëdrischem Habitus (aus Wasser), welche über Schwefelsäure ihr Krystallwasser verlieren, oder kleine perlmutterglänzende Blättchen (aus Alkohol). Bei 25° löst sie sich in 2 Thln. Wasser und 50 Thln. Alkohol; beim vorsichtigen Erhitzen verflüchtigt sie sich ohne Schmelzung und Schwärzung.

Das chlorwasserstoffsäure Salz bildet ein Magma feiner Krystalle, in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich. — Das Platinchloriddoppelsalz ist sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, und wird durch Aether als Oel gefällt. Die wässrige Lösung giebt beim Verdunsten sehr feine, leicht zerfliessliche Nadeln. — Das Goldchloriddoppelsalz bildet grosse, prismatische, goldgelbe Krystalle. — Das Kupfersalz bildet kleine dunkelblaue Prismen, in Alkohol und Wasser leicht löslich.

α -Phenylamidopropionsäure, α -Anilidopropionsäure $C_9H_{11}NO_2 = CH_3 \cdot CH(NH \cdot C_6H_5) \cdot COOH$. Bildet sich beim Erhitzen ihres Amids mit Salzsäure und scheidet sich beim Neutralisiren mit Ammoniak als weisse Krystallmasse¹⁵² ab. Entsteht auch beim Verseifen des Anilidosuccinaminsäureäthylesters mit Natronlauge¹⁵³. Krystallisirt aus Wasser in farblosen Blättchen vom Schmelzpunkt 162°, die sich an der Luft hellroth färben. Leicht löslich in Alkohol, schwerer in Aether, Benzol und Chloroform; sublimirt unzersetzt. Das salzsaure Salz bildet kleine gekreuzte Prismen, wird durch Wasser zersetzt. Aus der ammoniakalischen Lösung fallen Bleinitrat, Silbernitrat, Zinksulfat, Quecksilberchlorid weisse Niederschläge. — Das Calcium- und Bariumsalz lassen sich durch Verdunsten ihrer Lösungen krystallisirt erhalten. Das Nitril dieser Säure $C_9H_{10}N_2 = CH_3 \cdot CH(NH \cdot C_6H_5) \cdot CN$ bildet sich beim Erwärmen der Lösung des Cyanhydrins des Acetaldehyds (durch Digestion von Acetaldehyd mit wässriger Blausäure zu erhalten) mit Anilin auf 100°. Weisse Blättchen (aus Benzol). Schmelzpunkt 92°, unlöslich in kaltem Wasser, leichter löslich in heissem Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform. Schwache Base, löst sich in concentrirter Salzsäure und wird aus dieser Lösung durch Wasser wieder unverändert gefällt. Beim Erhitzen der salzsauren Lösung wie auch beim längeren Kochen mit Wasser findet Entwicklung von Blausäure und Bildung von salzsaurem Anilin statt. Durch Auflösen in der zehnfachen Menge concentrirter Schwefelsäure wird sie in das Amid übergeführt.

Das α -Phenylamidopropionamid $C_9H_{12}N_2O = CH_3 \cdot CH(NH \cdot C_6H_5) \cdot CONH_2$ wird aus der Auflösung des Nitrils in concentrirter Schwefelsäure nach dem Verdünnen mit Wasser durch Ammoniak gefällt, und krystallisirt aus Alkohol in Blättchen, welche bei 141° bis 142° schmelzen. Es ist unlöslich in kaltem, leichter löslich in heissem Wasser, leicht in Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform. Beim Kochen mit Alkalien zersetzt es sich unter Anilinentwicklung, mit Salzsäure wird es in Anilidopropionsäure übergeführt.

α -p-Toluidopropionsäure $C_{10}H_{13}NO_2 = CH_3 \cdot CH(NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot COOH$. Entsteht in analoger Weise aus dem bei der Einwirkung von Tolidin auf Acetaldehydhydrocyanid sich bildenden Nitril¹⁵². Farblose, bei 152° schmelzende Blättchen, welche leicht Wasser anziehen und an der Luft gelb werden. Wenig löslich in kaltem, leichter in heissem Wasser, leicht löslich in Alkohol, schwierig in Aether. Unzersetzt sublimirbar. Ihre Lösung reagirt deutlich sauer, mit Säuren verbindet sie sich zu unbeständigen, durch Wasser zerlegbaren Salzen. — Das Bleisalz ist weiss amorph; das Silbersalz weiss und leicht zersetzbar; das Zinksalz voluminös; Kupfersalz, schöne, blaugrün gefärbte Blättchen.

α -p-Toluidopropionitril $CH_3 \cdot CH(NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot CN$. Farblose, bei 81° bis 82° schmelzende Blättchen, in kaltem Wasser fast unlöslich, in siedendem sehr schwer, leicht in Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform. Aus der Lösung in concentrirter Salzsäure wird es durch Wasser unverändert wieder abgeschieden. Beim Kochen bildet sich Blausäure und Tolidin.

α -p-Toluidopropionamid $CH_3 \cdot CH(NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot CONH_2$ krystallisirt aus verdünntem Alkohol in platten Nadeln. Schmelzpunkt 145°. Leicht löslich

in Alkohol, Aether und Benzol, schwierig in kaltem, leichter in siedendem Wasser. Beim Kochen mit Alkalien spaltet sich Toluidin ab.

α -o-Toluidopropionsäure $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4) \cdot \text{COOH}$. Weisse krystallinische Masse, weit leichter zersetzlich als die p-Säure.

α -o-Toluidopropionitril $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4) \cdot \text{CN}$ ist der Paraverbindung sehr ähnlich, es schmilzt bei 72° bis 73° . Beim vorsichtigen Eintragen in concentrirte Schwefelsäure entsteht

α -o-Toluidopropionamid $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4) \cdot \text{CONH}_2$, krystallisirt in mikroskopischen Nadeln vom Schmelzpunkt 123° , ist sonst dem Paratoluidopropionamid sehr ähnlich.

Benzoyl- α -amidopropionsäure, Benzoylalanin $\text{CH}_3 \cdot \text{CHNH}(\text{COC}_6\text{H}_5) \cdot \text{COOH}$ bildet sich bei der Einwirkung von Benzoylchlorid auf das mit einigen Tropfen Natronlauge versetzte Alanin. Krystallisirt aus Aether in weissen glänzenden Blättchen, leichter als Hippursäure, in Wasser und Alkohol löslich, schwer löslich in Aether, schmilzt bei 165° bis 166° unzerstört ¹³⁶.

Oxalyldiamidopropionsäureäthylester $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_6 = \text{C}_2\text{O}_2[\text{NH} \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5]_2$ bildet sich in zwei Modificationen beim Behandeln von Alanin mit Oxaläther und 5 bis 10 Proc. Alkohol neben einer amorphen Säure, welche durch Einleiten von Salzsäuregas in die alkoholische Lösung ebenfalls die beiden Ester liefert. Durch fractionirtes Krystallisiren zuerst aus Aether, dann aus Alkohol werden sie getrennt. Die in kleinerer Menge entstehende α -Modification bildet lange glänzende Nadeln vom Schmelzpunkt 152° bis 154° , in Alkohol und Aether schwerer löslich, wenig löslich in Wasser. Kochen mit Salzsäure zerlegt sie in Alkohol, Oxalsäure und Alanin. — Die β -Modification bildet blätterige, weniger glänzende, bei 125° bis 127° schmelzende Krystalle ¹³⁷.

Uramidopropionsäure, Lacturaminsäure, Methylhydantoinsäure $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{NHCONH}_2) \cdot \text{COOH}$; Lactylharnstoff, Methylhydantoin $\text{CH}_3 \cdot \text{CH} \begin{matrix} \text{CH} \cdot \text{NH} \\ \text{CO} \cdot \text{NH} \end{matrix} \text{CO}$ s. Bd. III, S. 611.

Phenyluramidopropionsäure, Methylphenylhydantoinsäure $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_3 = \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{COOH}$ bildet sich neben viel Carbamid bei der Einwirkung von Phenylcarbimid auf α -Amidopropionsäure. Das zunächst gebildete Hydantoin wird durch Kochen mit alkoholischem Kali in die Phenyluramidopropionsäure übergeführt. Krystallisirt aus heissem Wasser in glänzenden Schuppen; schmilzt unter Zersetzung bei 174° ; löst sich nicht in kaltem, leicht in heissem Wasser, sowie in Alkohol und Aether. Die Alkalisalze sind leicht löslich ¹³⁸.

Guanidopropionsäure, Alakreatin $(\text{NH})\text{C}(\text{NH}_2)\text{NH} \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{COOH}$ und Lactylguanidin, Alakreatinin $\text{CH}_3 \cdot \text{CH} \cdot \text{NH} \begin{matrix} \text{C} \cdot \text{NH}_2 \\ \text{CO} \cdot \text{NH} \end{matrix}$ s. Bd. III, S. 1144.

Diäthylidenlactamidsäure, Didenlactamsäure, Imidopropionsäure $\text{C}_4\text{H}_7\text{NO}_3 = \text{NH} \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{COOH}$; wurde von Heintz zufällig erhalten, als er bei der Darstellung von Alanin zuerst die Salzsäure und dann die Blausäure dem Aldehydammoniak hinzufügte. Nach Entfernung der Salzsäure durch Kochen mit Bleihydroxyd, des Bleies durch Schwefelwasserstoff und Concentration der Lösung wurde durch Alkohol das Alanin gefällt, während die alkoholische Mutterlauge entweder in das Kupfersalz, oder besser durch Eindampfen mit Zinkcarbonat in das schwer lösliche Zinksalz übergeführt und dieses nach dem Ausziehen mit Wasser durch Schwefelwasserstoff zersetzt wurde ¹³⁹. — Feine mikroskopische Nadeln; in Wasser leicht, in absolutem Alkohol nicht löslich.

Das saure Ammoniumsalz $\text{C}_4\text{H}_7\text{NO}_3 \cdot \text{NH}_4$ krystallisirt aus Alkohol in kleinen rechtwinkligen Tafeln, aus Aether-Alkohol in Nadeln; in Wasser leicht, in Alkohol schwer, in reinem Aether nicht löslich. — Das Bariumsalz bildet einen allmählig eintrocknenden Syrup. — Bleisalz $\text{C}_4\text{H}_7\text{NO}_3 \cdot \text{Pb}$, weisse undeutliche Krystallkrusten. — Das Cadmiumsalz $\text{C}_4\text{H}_7\text{NO}_3 \cdot \text{Cd} + \text{H}_2\text{O}$ scheidet sich beim Erhitzen der Lösung in mikroscopischen kurzen Nadeln ab; in kaltem Wasser viel leichter löslich als in heissem. — Kupfersalz $\text{C}_4\text{H}_7\text{NO}_3 \cdot \text{Cu} + \text{H}_2\text{O}$, blaue, undeutlich krystallinische Körnchen, zuweilen quadratische Tafeln. — Silbersalz $\text{C}_4\text{H}_7\text{NO}_3 \cdot \text{Ag}$, weisses Pulver, aus warmen Lösungen scheidet es sich in kleinen rhombischen Tafeln oder Nadeln vereinigt. — Zinksalz $\text{C}_4\text{H}_7\text{NO}_3 \cdot \text{Zn}$, Farblöse, mikroskopische, quadratische Tafeln, in Wasser schwer löslich.

Das salzsaure Salz $\text{C}_4\text{H}_7\text{NO}_3 \cdot \text{HCl}$ krystallisirt schwierig beim Verdünnen der Schwefelsäure in kleinen flachen Nadeln, die aus spitzen rhombischen Tafeln bestehen. — Das salpetersaure Salz scheidet sich aus der alkoholischen

Lösung auf Zusatz von Aether in halbkugelförmigen Krystallen aus, aus concentrisch gruppirten Nadeln bestehend.

Mit salpetriger Säure entsteht eine Nitrosoverbindung $C_6H_{10}N_2O_5 = N(NO)[CH(CH_3).COOH]_2$, welche, aus ihrem Calciumsalz durch Oxalsäure abgeschieden, beim Verdunsten zu einer festen Masse eintrocknet, die aus durch einander gewirrt mikroskopischen flachen Nadeln oder lang gestreckten rhombischen oder sechseckigen Tafeln besteht. — Das Calciumsalz $C_6H_8N_2O_5.Ca + 3H_2O$ krystallisirt aus Wasser.

α -Imidopropionitril $C_6H_8N_3 = NH[CH(CH_3).CN]$ entsteht bei der Einwirkung von Mineralsäuren auf die Lösung des Acetaldehydammoniaks in 20- bis 30 proc. Blausäure als Hauptproduct, oder bei der Einwirkung von Cyankalium auf Aldehydammoniak unter Injiciren von Salzsäure¹⁵⁹. Farblose, glänzende Nadeln des klinorhombischen Systems, schmilzt bei 68° und sublimirt bei langsamem Erhitzen in feinen Nadeln ohne Zersetzung. Leicht löslich in Alkohol und Aether, weniger in Wasser. Beim Einleiten von Salzsäuregas in die ätherische Lösung bildet sich ein weisser Niederschlag des salzsauren Salzes $C_6H_8N_3.HCl$, reichlich löslich in absolutem Alkohol, unlöslich in Aether. Beim Kochen mit verdünnter Salzsäure oder mit Barytwasser wird es in Imidopropionsäure übergeführt, welche als ein Syrup beschrieben wird, der bei 100° zu einem amorphen, hygroscopischen Pulver eintrocknet.

Das Bariumsalz $(C_6H_{10}NO_4)_2Ba$ ist ebenfalls amorph und zerfliesslich, und dasselbe ist beim Calciumsalz $(C_6H_{10}NO_4)_2Ca$ der Fall. Darnach weicht diese Imidopropionsäure wesentlich von der von Heintz beschriebenen Verbindung ab. — Nitrosoimidopropionitril $C_6H_8N_4O$ entsteht bei der Einwirkung der salpetrigen Säure als schwach gelb gefärbtes Oel, schwerer als Wasser und darin nicht löslich, in Alkohol und Aether dagegen leicht löslich¹⁶⁰.

α -Nitrilopropionsäure, Triäthylidenlactamidsäure ist noch nicht bekannt. Als deren Nitril muss das Hydrocyanalidin (s. Bd. I, S. 228) angesehen werden.

β -Amidopropionsäure, β -Alanin $NH_2CH_2.CH_2.COOH$ bildet sich beim Kochen von β -Jodpropionsäure mit Ammoniak neben β -Imidopropionsäure¹⁶⁰ ¹⁶², und wurde auch bei der Reduction der Cyanessigsäure mit Zink und Schwefelsäure erhalten¹⁶¹. Zu ihrer Darstellung lässt man nach Mulder zweckmässig 1 Thl. β -Jodpropionsäure und 20 Thle. concentrirtes Ammoniak einige Wochen stehen, dampft die Lösung mit Bleiglätte ein, zieht den Rückstand mit Wasser aus, entleert die Lösung mit Schwefelwasserstoff und dampft das Filtrat auf dem Wasserbad ein. Die im Exsiccator nach einiger Zeit erstarrte Masse wird zwischen Papier gepresst, in wenig Wasser gelöst und mit Alkohol fractionirt gefällt¹⁶².

Concentrisch strahlige Krystallmasse, beim langsamen Verdunsten der wässrigen Lösung farblose, durchsichtige, anscheinend schiefer rhombische Prismen, schmilzt gegen 180° unter Zersetzung in Ammoniak und Acrylsäure; sehr leicht löslich in Wasser, wenig in absolutem Alkohol, gar nicht in Aether. Die Lösung schmeckt süßlich. Das durch Kochen mit Kupferhydroxyd entstehende Kupfersalz $(C_6H_8NO_3)_2Cu + 5H_2O$ bildet grosse, dunkelblaue, rhombische Prismen mit gerader Endfläche und starker Abstumpfung der scharfen Seitenkante¹⁶⁰.

β -Guanidinpropionsäure $NH:C(NH_2).NHCH_2.CH_2.COOH$ entsteht analog der α -Säure beim Behandeln der β -Amidopropionsäure mit Cyanamid und wenig Ammoniak. Beim Stehen bildet sich bald eine Kruste gut geformter glänzender Krystalle¹⁶³. Zersetzt sich erst gegen 205° bis 210° in Guanidin und Acrylsäure (?). — Das salzsaure Salz $C_6H_9N_3O_2.HCl + H_2O$ krystallisirt aus viel Alkohol in sehr hygroscopischen Nadeln, die bei 130° bis 140° ihr Krystallwasser verlieren, über 140° sich zersetzen¹⁶².

β -Imidopropionsäure, Diäthylidenlactamidsäure $C_6H_{11}NO_4 = NH(CH_2).CH_2.COOH)_2$ bildet sich neben β -Alanin beim Kochen der β -Jodpropionsäure mit Ammoniak¹⁶⁰; bei der Einwirkung in der Kälte scheint dieselbe nicht zu entstehen¹⁶².

Zu ihrer Gewinnung wird das Product der Einwirkung des Ammoniaks auf β -Jodpropionsäure mit Bleioxyd gekocht, die Lösung des Bleisalzes mit Schwefelwasserstoff zersetzt und die Lösung mit Silberoxyd versetzt, bis die Farbe des Anfangs weissen Niederschlages in die des Silberoxyds übergeht, filtrirt dann ab, und zersetzt den Niederschlag mit Schwefelwasserstoff. Dicker, farbloser, langsam strahlig krystallinisch erstarrender Syrup. — Das saure Bleisalz $(C_6H_{10}NO_4)_2Pb$ bildet sehr kleine dünne Täfelchen. — Silbersalz $C_6H_9NO_4.Ag$, weisser, fast unlöslicher Niederschlag, giebt mit Silbernitrat ein Doppelsalz $C_6H_{10}NO_4.Ag.NO_3.Ag + 1\frac{1}{2}H_2O$, leichter lösliche farblose Krystalle¹⁶⁰. C. H.

2. Brompropionsäuren.

Monobrompropionsäuren. 1) α -Monobrompropionsäure $\text{CH}_3\text{CHBr}\cdot\text{CO}_2\text{H}$. Propionsäure wird mit Brom in Einschmelzröhren während einiger Stunden auf 120° bis 130° erhitzt. Bei der Destillation geht fast alles von 190° bis 210° über⁸⁷⁾. Wie die Bromirung organischer Säuren überhaupt sehr leicht mit rothem Phosphor und Brom gelingt¹³⁹⁾, so erhält man auch aus der Propionsäure dergestalt leicht das α -monobromirte Säurebromid, und hieraus die reine Säure durch Eintropfenlassen in wenig kochendes Wasser¹⁴⁰⁾. Die Säure entsteht auch, wenn man Milchsäure mit etwas mehr als dem gleichen Volumen kalt gesättigter Bromwasserstoffsäure in zugeschmolzenen Röhren zwei bis drei Tage im Wasserbad erhitzt. Das mit Aether extrahirte Product giebt bei der Rectification bei 202° bis 204° siedende Brompropionsäure. Siedepunkt $205,2^\circ$ (corr.); sie erstarrt in einem Kältegemisch bei -17° zu einer strahlig krystallinischen Masse. Reine α -Brompropionsäure bildet farblose, glänzende, prismatische Krystalle, welche bei $+24,5^\circ$ schmelzen¹⁴⁰⁾. Mit Natriumamalgam liefert sie leicht Propionsäure. Kocht man mit Zinkoxyd und dampft die filtrirte Flüssigkeit ein, so krystallisirt beim Erkalten gewöhnliches milchsaures Zinkoxyd aus. Erwärmt man einige Zeit mit einer alkoholischen Ammoniaklösung im Wasserbade, dann krystallisirt beim Erkalten Alanin⁸⁸⁾. Umgekehrt geht α -Brompropionsäure beim Erwärmen mit Silberoxyd (1 Mol.) und Wasser in Aethylidenmilchsäure über, deren Zinksalz leicht rein erhalten wird. Eine entsprechende Zersetzung erleidet die wässrige Lösung des Kalisalzes beim Stehenlassen, indem sich Milchsäure und Chlorkalium bilden⁷⁶⁾.

Aethylester $\text{C}_2\text{H}_5\text{BrO}_2\cdot\text{C}_2\text{H}_5$. Wird aus Milchsäureäthylester und Phosphorpentabromid erhalten und durch Rectificiren gereinigt⁸⁹⁾. Man stellt ihn auch durch Aetherificiren von roher Brompropionsäure und Fractioniren des Productes im verdünnten Raume dar⁹⁰⁾. Er bildet eine farblose, klare, leicht bewegliche Flüssigkeit von ätherartigem, stechendem Geruch; unlöslich in Wasser, vom spec. Gew. 1,396 bei 11° , unzersetzt bei 159° bis 160° (corr.) siedend⁸⁹⁾. Unter 160 mm siedet er unzersetzt bei 129° bis 132° ⁹⁰⁾; bei gewöhnlichem Druck bei 160° bis 165° , aber nicht ohne jede Zersetzung⁹¹⁾; siedet fast ohne Zersetzung bei 162° ⁹²⁾. Die Einwirkung von Zinkstaub verläuft ziemlich complicirt, unter Bildung von Kohlenoxyd, Aethylbromid, Aethylpropionat, Bromzink und wenig Dimethylbernsteinsäure). Mit molekularem Silber werden auch Aethylbromid und Aethylpropionat erhalten und daneben s-Dimethylbernsteinsäureester $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_4$ (C_2H_5)₂⁹³⁾.

α -Monobrompropionylbromid entsteht aus Propionylbromid und Brom bei 100° und siedet bei 154° bis 155° ⁴⁹⁾.

2) β -Monobrompropionsäure $\text{CH}_3\text{Br}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\text{H}$. Bildet sich aus β -Jodpropionsäure und Brom⁶⁹⁾ oder durch Erhitzen von Hydracrylsäure mit Bromwasserstofflösung vom spec. Gew. 1,49⁶⁷⁾. Die Säure bildet in Wasser äusserst leicht lösliche Krystalle vom Schmelzpunkt $61,5^\circ$ ⁶⁹⁾. Weder das Silbersalz, noch die Alkalisalze der Säure konnten frei von Bromid erhalten werden⁶⁷⁾.

Dibrompropionsäuren. 1) $\alpha\alpha$ -Dibrompropionsäure $\text{CH}_3\cdot\text{CBr}_2\cdot\text{CO}_2\text{H}$. Zur Darstellung werden 8 Thle. reine Propionsäure im Einschmelzrohr mit 18 Thln. Brom 24 Stunden lang auf 190° bis 220° erhitzt, und nach dem Auslassen des Bromwasserstoffs und Zusatz einer gleichen Menge Brom wieder bis zu möglichster Entfärbung erwärmt, wozu eine zwei Tage dauernde Erhitzung auf gegen 220° erforderlich ist. Das Product wird dann durch Erwärmen auf dem Wasserbade von Bromwasserstoff völlig befreit und nach dem Erstarren zur gelben Krystallmasse letztere auf Trichter unter eine Glocke neben einige Gefässe mit Wasser gebracht, wobei die Verunreinigungen Wasser anziehen und abtropfen⁸⁶⁾. Der Schmelzpunkt liegt dann bei 61° ⁸⁴⁾. Aus Wasser, worin sie sich sehr leicht löst, umkrystallisirt, schmilzt die Dibrompropionsäure bei 65° bis 70° ⁸⁵⁾. Sie siedet unter einem Druck von etwa 3 mm bei 110° ; wird dagegen bei der Destillation unter gewöhnlichem Luftdruck (bei 217°) stets etwas zersetzt⁸⁴⁾. Sie siedet unter geringer Zersetzung gegen 221° ⁸⁵⁾. Die Säure krystallisirt in tafelförmigen, seltener pyramidalen, farblosen Krystallen des rhombischen Systems. $a:b:c = 0,9926:1:1,0064$ ⁸⁶⁾. Durch Zink und Schwefelsäure wird Propionsäure regenerirt. Die Salze können bei 60° bis 80° ohne Zersetzung getrocknet werden. Längeres Erwärmen mit einem Ueberschuss von alkoholischem Kali liefert α -Bromacrylsäure. Verhältnissmässig unbeständig und deshalb nicht ohne Zersetzung lufttrocken zu erhalten ist das Silbersalz; beim Kochen mit Wasser wird dasselbe in ein Gemenge von α -Dibrompropionsäure und Pyrotraubensäure umgewandelt, welche sich leicht vermittelst der Zinksalze trennen lassen. Bei Einwirkung gleicher Moleküle α -Dibrompro-

pionsäure und Silbercarbonat in Wasser unter gelindem Erwärmen resultirt eine Lösung von Pyrotraubensäure neben abgeschiedenem Chlorsilber ⁶⁷⁾.

Ammoniumsalz $\alpha\text{-C}_3\text{H}_5\text{Br}_2\text{O}_2 \cdot \text{NH}_4 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$. Perlmutterglänzende Blättchen. — Bariumsalz $\alpha\text{-(C}_3\text{H}_5\text{Br}_2\text{O}_2)_2\text{Ba} + 9\text{H}_2\text{O}$. Scheidet sich beim Erkalten der warmen Lösung in strahlenförmig verbundenen, seidenglänzenden Nadeln ab, welche in Wasser und Alkohol löslich sind. — Calciumsalz $\alpha\text{-(C}_3\text{H}_5\text{Br}_2\text{O}_2)_2\text{Ca} + 2\text{H}_2\text{O}$. Dem vorigen sehr ähnlich. — Kaliumsalz $\alpha\text{-C}_3\text{H}_5\text{Br}_2\text{O}_2 \cdot \text{K} + \text{H}_2\text{O}$. Schöne, rechtwinkelige Prismen, welche sich aus Alkohol mehrfach unzer setzt umkrystallisiren lassen. — Das Natriumsalz $\alpha\text{-C}_3\text{H}_5\text{Br}_2\text{O}_2 \cdot \text{Na}$ krystallisirt aus Alkohol in derben Krystallblättern. — Strontiumsalz $\alpha\text{-(C}_3\text{H}_5\text{Br}_2\text{O}_2)_2\text{Sr} + 6\text{H}_2\text{O}$. In strahlenförmigen, aus sehr feinen Nadeln zusammengesetzten Büscheln. In Wasser und Alkohol leicht löslich, wie die anderen alkalischen Erdsalze über Schwefelsäure verwitternd ⁹⁵⁾.

Methylester $\alpha\text{-C}_3\text{H}_5\text{Br}_2\text{O}_2 \cdot \text{CH}_3$. Ein fast unzer setzt bei 175° bis 179° siedendes Liquidum von campherartigem Geruch und dem spec. Gew. 1,9043 bei 0° und 1,8973 bei 12° .

Aethylester $\alpha\text{-C}_3\text{H}_5\text{Br}_2\text{O}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$. Siedet bei 190° bis 191° unzer setzt. Spec. Gew.: bei $0^\circ = 1,7728$; bei $12^\circ = 1,7536$.

Propylester $\alpha\text{-C}_3\text{H}_5\text{Br}_2\text{O}_2 \cdot \text{C}_3\text{H}_7$. Siedet bei 200° bis 204° unter geringer Zersetzung. Spec. Gew.: bei $0^\circ = 1,6842$; bei $12^\circ = 1,6632$.

Isobutylester $\alpha\text{-C}_3\text{H}_5\text{Br}_2\text{O}_2 \cdot \text{C}_4\text{H}_9$. Siedet unter nicht unbedeutender Zersetzung und Dunkelfärbung bei 213° bis 218° . Spec. Gew.: bei $0^\circ = 1,6008$; bei $12^\circ = 1,5778$ ⁹⁶⁾.

2) $\alpha\beta$ -Dibrompropionsäure $\text{CH}_3\text{Br} \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CO}_2\text{H}$. Entsteht, wenn man die α -Säure in α -Monobromacrylsäure überführt und diese mit ihrem drei- bis vierfachen Gewicht rauchender Bromwasserstoffsäure einige Stunden im zugeschmolzenen Rohr auf 100° erhitzt. Dasselbe Endresultat tritt beim achttägigen Erhitzen von 6 Thln. α -Dibrompropionsäure mit 4 Thln. rauchender Bromwasserstoffsäure auf 100° ein ⁹⁶⁾. Sie bildet sich ferner durch Vereinigung von Acrylsäure mit Brom ⁹⁷⁾, Salpetersäure führt Acroleinbromid ⁹⁸⁾ und Dibrompropylalkohol (aus Allylalkohol und Brom) ⁹⁹⁾ in $\alpha\beta$ -Dibrompropionsäure über. Das letztere Verfahren liefert die beste Ausbeute unter folgenden Bedingungen: Man bringt in eine Retorte 50 g Dibrompropylalkohol und 100 g Salpetersäure von 1,47 bis 1,48 spec. Gew., und erhitzt im Wasserbade mit lose angefügter Vorlage sehr allmähig bis zum Sieden des Bades. Die Einwirkung ist in der Kälte wenig energisch, beim Erhitzen muss man dagegen behutsam sein. Je nach der Zeitdauer des Abdampfens (1 bis 2 Tage) bleibt in der Retorte ein Oel mit wässriger Flüssigkeit überdeckt, oder eine einzige Flüssigkeit, welche beim Erkalten beträchtliche Mengen weisser Krystalle der gewünschten Säure abscheidet. Dieselben erhält man auch durch wiederholtes Waschen des Oels mit wenig Wasser (zur Entfernung von Oxalsäure), Abtropfenlassen und Auspressen. Dies wird bis zur Erreichung eines constanten Schmelzpunktes (62° bis 64°) fortgesetzt.

Die krystallisirte $\alpha\beta$ -Dibrompropionsäure tritt in zwei Modificationen auf: einer „stabilen Form“ vom Schmelzpunkt 64° aus Schwefelkohlenstoff in Tafelchen des monosymmetrischen Systems, welche einen rhombischen Habitus und schief aufgesetzte Seitenflächen haben; und einer „labilen Form“ vom Schmelzpunkt 51° , welche am leichtesten durch Erhitzen der stabilen über ihren Schmelzpunkt erhalten wird, weniger leicht aus der salpetersauren Lösung und ebenfalls im monosymmetrischen System, vierseitige Säulchen mit einer Endfläche bildend, krystallisirt. Diese letzteren Krystalle werden im Sonnenlichte weiss und undurchsichtig, indem sie sich in die Modification vom Schmelzp. 64° verwandeln ¹⁰⁰⁾. $\alpha\beta$ -Dibrompropionsäure siedet bei 227° , indem sie sich dabei theilweise zer setzt ⁹⁴⁾. Von der Säure lösen sich bei 11° in 1 Thl. Wasser 19,45 Thle; sie wird aus dieser Lösung durch Salze, z. B. Chlorcalcium, ferner durch Salpetersäure abgeschieden. 1 Thl. Aether von 10° löst 3,04 Thle.; auch Alkohol löst leicht. Ihr Geruch erinnert an den der Propionsäure; auf die Epidermis wirkt sie stark ätzend ⁹⁹⁾. Durch granulirt Zink und verdünnte Schwefelsäure wird sie in Acrylsäure übergeführt ⁹⁷⁾; desgl. beim Erwärmen mit einer Lösung von Jodkalium ¹⁰¹⁾. $\frac{1}{2}$ Mol. Silbercarbonat in wässriger Lösung liefert syrupförmige Brommilchsäure ⁸⁷⁾.

Die Salze sind höchst unbeständig und scheiden leicht Bromkalium ab, in Folge wovon sich z. B. das Kaliumsalz und Bariumsalz nicht rein erhalten liessen ⁹⁹⁾. Beim Kochen des Kaliumsalzes mit alkoholischem Kali entweicht Acetylen ¹⁰²⁾.

Ammoniumsalz $\alpha\beta\text{-C}_3\text{H}_5\text{Br}_2\text{O}_2 \cdot \text{NH}_4$. Blättchen, durch Neutralisation einer alkoholischen Säurelösung mit alkoholischem Ammoniak. — Calciumsalz $\alpha\beta\text{-(C}_3\text{H}_5\text{Br}_2\text{O}_2)_2\text{Ca} + \text{H}_2\text{O}$ bildet seidenglänzende Nadeln. — Silbersalz $\alpha\beta\text{-C}_3\text{H}_5\text{Br}_2\text{O}_2 \cdot \text{Ag}$, mikroskopische Blättchen, liefert beim Erwärmen mit Wasser

α -Bromäthylenmilchsäure; wird durch überschüssiges feuchtes Silberoxyd in Glycerinsäure übergeführt¹⁰²). — Strontiumsalz $\alpha\beta$ -($C_3H_5Br_2O_2$)₂ Sr + 6 H₂O. Lange, biegsame Nadeln, ebenfalls sehr zersetzlich⁹⁹).

Methylester $\alpha\beta$ -C₃H₃Br₂O₂.CH₃. Bei 203° (unter 745 mm) siedende, wenig ölige, obstartig riechende Flüssigkeit⁹³). Siedepunkt 205,8° (unter 760 mm, corr.). Spec. Gew. bei 0° = 1,9777. Ausdehnung $V_t = 1 + 0,0_88898t + 0,0_815041t^2 + 0,0_841201t^3$ 103).

Aethylester $\alpha\beta$ -C₃H₃Br₂O₂.C₂H₅. Bei 211° bis 214° (unter 746 mm) siedende, schwach obstartig riechende Flüssigkeit. Spec. Gew.: bei 0° = 1,796; bei 15° = 1,777⁹⁸). Siedep. 214,6° (unter 760 mm, corr.). Spec. Gew. bei 0° = 1,8279. Ausdehnung $V_t = 1 + 0,0_399128t + 0,0_810801t^2 + 0,0_874009t^3$ 103).

Normalpropylester $\alpha\beta$ -C₃H₃Br₂O₂.C₃H₇. Siedep. 233° (corr.). Spec. Gew. bei 0° = 1,7014. $V_t = 1 + 0,0_393976t - 0,0_828435t^2 + 0,0_853020t^3$ 103).

Allylester $\alpha\beta$ -C₃H₃Br₂O₂.C₃H₅. Siedepunkt 215° bis 220° bei 746,5 mm. Unangenehm riechende Flüssigkeit vom spec. Gew. 1,843 bei 0°; 1,818 bei 20°.

3) Eine Dibrompropionsäure unter dem Namen „Bromitonsäure“ soll durch Einwirkung von Brom auf eine alkalische Lösung von itaconsäurem oder citraconsäurem Kali entstehen. Aus Aether krystallisiert dieselbe in Nadeln, ist sublimierbar und in heissem Wasser ziemlich löslich¹⁰⁴).

Tribrompropionsäuren. 1) Eine Säure C₃H₃Br₃O₂ entsteht beim Vermischen der Lösung von α -Monobromacrylsäure in Schwefelkohlenstoff mit der berechneten Brommenge. Sie bildet lange, farblose, monosymmetrische Prismen ($a:b:c = 1,836:1:0,3151$; $\beta = 86^\circ 0'$; beobachtete Formen: 100, 010, 101, 110), schmilzt bei 95° und ist erheblich löslich in Wasser, unter welchem sie schmilzt, sehr leicht löslich in Weingeist, Aether, Benzol, Schwefelkohlenstoff. In warmer Schwefelsäure löst sie sich ohne Veränderung auf¹⁰²). Der Schmelzpunkt liegt bei 92° 105).

Bariumsalz (C₃H₂Br₃O₂)₂ Ba + 5 H₂O. Durch Sättigen der warmen alkoholischen Säurelösung mit Bariumcarbonat dargestellt, bildet sehr leicht verwitternde Nadelbüschel, die beim Kochen mit Wasser, leichter noch beim Erhitzen mit Wasser auf 130°, in CO₂, Brombarium und unsymmetrisches Dibromäthylen zerfallen¹⁰²).

2) Die vorstehende Tribrompropionsäure geht beim Erhitzen mit 2 Mol. alkoholischen Kali unter Abspaltung von Bromwasserstoff in β -Dibromacrylsäure (Schmelzpunkt 85,5° bis 86°) über. Erhitzt man diese letztere mit sehr concentrirter Bromwasserstofflösung auf 100°, so addirt sich BrH, und es entsteht eine von der ursprünglichen verschiedene Tribrompropionsäure C₃H₃Br₃O₂. Dieselbe schmilzt, aus Schwefelkohlenstoff und Ligroin umkrystallisiert, bei 118° und löst sich sehr leicht in Alkohol und Aether, etwas weniger in Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Ligroin und Benzol. Sie bildet rectanguläre Tafeln.

Calciumsalz (C₃H₂Br₃O₂)₂ Ca + 2 H₂O. Nadeln, die schon in wässriger Lösung Bromwasserstoff abspalten. — Silbersalz C₃H₂Br₃O₂.Ag. Aus rhombischen Blättchen bestehender Niederschlag¹⁰⁶ 107).

3) Tribrompropionsäure C₃H₃Br₃O₂. Entsteht neben viel Oxalsäure, wenn man überschüssige Salpetersäure (spec. Gew. 1,42) auf Acroleinbromid einwirken lässt, als eine aus Benzol umkrystallisirbare, bei 93° schmelzende Substanz¹⁰⁸).

Tetrabrompropionsäure C₃H₂Br₄O₂. β -Dibromacrylsäure geht, wenn man sie mit Brom 1 bis 2 Stunden im Einschnmelzrohr auf 100° erhitzt, oder wenn man zu ihrer Lösung in Chloroform 1 Mol. Brom hinzufügt und stehen lässt, in Tetrabrompropionsäure über, welche bei 125° bis 126° (125°; 118° bis 120°) schmilzt. Sie krystallisiert in farblosen Tafelchen oder Prismen des triklinen Systems. Durch Wasser und Basen wird sie sehr leicht in Kohlensäure, Bromwasserstoff und Tribromäthylen (Siedep. 163° bis 164°) zerlegt. Mit weingeistiger Kalilauge auf 60° erwärmt, geht sie zum Theil in Tribromacrylsäure C₃HBr₃O₂ (Schmelzp. 177°) über.

Bariumsalz (C₃HBr₄O₂)₂ Ba + 1/2 H₂O stellt flache, sehr wasserlösliche Prismen dar und zerfällt durch siedendes Wasser in Brombarium, Kohlensäure und Tribromäthylen. — Calciumsalz (C₃HBr₄O₂)₂ Ca + H₂O. Mikroskopische Prismen, die sich in Wasser weniger lösen als das Bariumsalz. — Kaliumsalz C₃HBr₄O₂.K + 2 H₂O. Nadeln, welche ihr Krystallwasser über Schwefelsäure verlieren¹⁰² 109) 110).

3. Chlorpropionsäuren.

Monochlorpropionsäuren. 1) α -Monochlorpropionsäure CH₃.CHCl. CO₂H. Man lässt 1 Mol. möglichst entwässerte Milchsäure zu 2 Mol. Phosphor-

pentachlorid fließen und erwärmt gelinde⁶⁸). Giesst man das rohe Chlorid in Wasser und schüttelt die Lösung mit Aether aus, so erhält man Chlorpropionsäure⁶⁹). Am besten gelingt deren Darstellung, wenn man je 17 g trockenst, fein gepulverten milchsauren Kalk und 40 g Phosphorpentachlorid möglichst schnell durch Schütteln in einem Kolben mischt, welcher dann sofort mit einem aufsteigenden Kühler verbunden wird. Nach Beendigung der Reaction destillirt man im Schwefelsäurebade ab. Die Verarbeitung grösserer Mengen auf einmal giebt eine schlechte Ausbeute. Das Destillat, Chlorpropionylchlorid, wird unter Abkühlung mit Wasser zersetzt; wobei ein Ueberschuss desselben über die theoretische Menge sorgfältig zu vermeiden ist, und hierauf die Chlorpropionsäure abdestillirt und rectificirt. Ausbeute 60 bis 70 Proc. der berechneten^{61) 60)}. Die α -Monochlorpropionsäure ist eine farblose Flüssigkeit, deren Geruch an Essigsäure und Buttersäure erinnert, in Wasser in jedem Verhältnisse löslich, ebenso in Alkohol und Aether. Siedepunkt 186°. Spec. Gew. 1,28 bei 0°⁶²⁾. Durch Zink und Salzsäure wird sie zu Propionsäure reducirt⁶³⁾. Das Silbersalz ist weit löslicher in Wasser, als das propionsaure Silber; es krystallisirt in schönen, farblosen, quadratischen Prismen und wird am Licht wenig geschwärzt, zersetzt sich dagegen beim Kochen der wässrigen Lösung. Beim Kochen der wässrigen Salzlösungen für sich oder mit Basen entsteht Milchsäure resp. deren Salze.

Methylester $C_3H_7ClO_2 \cdot CH_3$. Siedepunkt 132,5°. Specif. Gewicht bei 40° = 1,075.

Aethylester $C_3H_7ClO_2 \cdot C_2H_5$. Siedepunkt 146°⁶⁴⁾. Spec. Gewicht: bei 0° = 1,097⁶⁰⁾; bei 20° = 1,0869⁴⁸⁾.

Der Aethylester wird am bequemsten durch Eintragen des rohen Chlorpropionylchlorids in absolutem Alkohol dargestellt. Mit alkoholhaltigem Natriumalkoholat giebt er Milchäthyläthersäureester $C_3H_7(O \cdot C_2H_5)_2O_2 \cdot C_2H_5$; daneben entsteht bei Verwendung von trockenem Alkoholat Homoitaconsäureester $C_6H_8O_4(C_2H_5)_2$.

α -Chlorpropionylchlorid $CH_3 \cdot CHCl \cdot COCl$ (s. oben) ist ein oberhalb 140° nicht unzersetzt destillirendes Liquidum, das sich auch beim Aufbewahren unter Abgabe von Salzsäure und Schwärzung zersetzt^{65) 60) 63)}.

α -Chlorpropionsäureamid $CH_3 \cdot CHCl \cdot CONH_2$ hinterbleibt beim Verdunsten einer wässrigen Lösung des Aethylesters in concentrirtem Ammoniak in Form glänzender, weisser Schüppchen, die sich leicht in Wasser und Weingeist, schwer in Benzol und Petroleumäther lösen und bei 80° schmelzen. Durch Phosphorsäureanhydrid wird es in das bei 121° bis 122° siedende Nitril übergeführt⁶⁴⁾.

2) β -Monochlorpropionsäure $CH_2Cl \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. Bildet sich durch directe Vereinigung von Acrylsäure mit Chlorwasserstoff, wenn man diese Säure oder ihr Natronsalz mit concentrirter Salzsäure unter Druck auf 130° erhitzt⁶⁶⁾. β -Jodpropionsäure geht beim Kochen mit Chlorwasser in β -Chlorpropionsäure über⁶⁶⁾, ebenso Hydracrylsäure $CH_2(OH) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$, wenn man dieselbe während einiger Stunden mit rauchender Salzsäure auf 120° erhitzt⁶⁷⁾. Die Oxydation von Acroleinchlorhydrat liefert β -Chlorpropionsäure⁶⁸⁾. Dieselbe entsteht auch bei Einwirkung von Wasser auf das durch directe Synthese darstellbare β -Chlorpropionylchlorid (s. unten)⁶⁹⁾. Die β -Chlorpropionsäure krystallisirt in Blättern; Schmelzpunkt: 40,5°⁶⁶⁾, 41,5°⁶⁷⁾. Siedepunkt: 203° bis 205°⁷⁰⁾. In Alkohol und Wasser ist sie leicht löslich; bei der Destillation spaltet sie Salzsäure ab; die Salzlösungen zersetzen sich schon bei gewöhnlicher Temperatur.

Methylester $C_3H_7ClO_2 \cdot CH_3$. Bei 156° siedende Flüssigkeit⁷⁰⁾.

Aethylester $C_3H_7ClO_2 \cdot C_2H_5$. Bei 162° siedende Flüssigkeit. Spec. Gew. 1,116⁷⁰⁾.

Chloräthylester $C_3H_7ClO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2Cl$. Bildet sich aus β -Chlorpropionylchlorid und Glycolchlorhydrin. Flüssigkeit. Siedepunkt 210° bis 215°. Specif. Gewicht bei 8° = 1,282⁷⁰⁾.

β -Chlorpropionylchlorid $CH_2Cl \cdot CH_2 \cdot COCl$. Man leitet trocknes Aethylen gas im Sonnenlicht in eine mit Phosgen gas gefüllte Flasche; hierbei findet directe Vereinigung der beiden Gase statt⁶⁹⁾. Das Chlorid entsteht auch bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf β -Chlorpropionsäure⁷⁰⁾. Siedep. 143° bis 145°.

Dichlorpropionsäuren. 1) $\alpha\alpha$ -Dichlorpropionsäure $CH_3 \cdot CCl_2 \cdot CO_2H$. Das Chlorid der Säure wird aus Brenztraubensäure und Phosphorpentachlorid als eine bei 105° bis 115° siedende Flüssigkeit erhalten^{71) 72)}. Zur Darstellung der Säure erwärmt man 1 Thl. des Nitrils, durch Chloriren von Propionnitril erhalten, mit 2 bis 3 Thln. einer Mischung aus gleichen Volumina concentrirter Schwefelsäure und Wasser am Rückflusskühler auf ungefähr 120°^{73) 74)}. Die α -Dichlorpropionsäure bildet eine in Wasser leicht lösliche Flüssigkeit, die beim längeren Stehen unter 0° zu einer blätterigen Krystallmasse erstarrt, die oberhalb 15° wieder

schmilzt und bei 185° bis 190° siedet^{74) 75)}. Sowohl für sich, als auch mit Wasserdämpfen ist sie fast unzersetzlich flüchtig. Durch Zink und verdünnte Schwefelsäure wird sie zu Propionsäure reducirt. Beim Kochen der Säure mit Barytwasser und beim Erwärmen mit dem gleichen Gewichte Wasser auf 120° bis 150° wird Brenztraubensäure gebildet. Alkoholisches Kali liefert α -Chloracrylsäure.

Die α -Dichlorpropionsäure bildet gut krystallisierende Salze⁷⁴⁾.

Ammoniumsalz $C_3H_5Cl_2O_2(NH_4)$. Dünne, weisse, fettglänzende Blättchen. — Bariumsalz $(C_3H_5Cl_2O_2)_2Ba + H_2O$. Glashelle, rhombische Tafeln, die bei 80° ihr Krystallwasser verlieren. Wird durch Kochen mit Alkohol zersetzt. — Calciumsalz $(C_3H_5Cl_2O_2)_2Ca + 3H_2O$. Weisse, garbenartig vereinigte Nadeln von Glasglanz bis Seidenglanz. Relativ sehr beständig. — Kaliumsalz $C_3H_5Cl_2O_2K + 6H_2O$. Glänzende Nadeln oder Büschel, die schon bei 60° bis 70° zersetzt werden. — Silbersalz $C_3H_5Cl_2O_2Ag$. Durch Fällung einer concentrirten wässrigen Lösung der Säure mit Silbersalz. In Wasser schwer lösliche, weisse Nadeln. Das trockne Salz zersetzt sich sehr bald schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Abspaltung von Chlorsilber heftig bei 60°. Beim Erwärmen mit Wasser zerfällt es in Brenztraubensäure, α -Dichlorpropionsäure und Chlorsilber⁷⁶⁾. — Zinksalz $(C_3H_5Cl_2O_2)_2Zn + H_2O$. Durchscheinende, dem Zinkvitriol ähnliche Nadeln, welche bei 60° das Wasser verlieren und sich bei 80° zersetzen.

Methylester $C_3H_5Cl_2O_2 \cdot CH_3$. Farblose, obstartig riechende Flüssigkeit. Siedepunkt 143° bis 144°⁷⁴⁾.

Aethylester $C_3H_5Cl_2O_2 \cdot C_2H_5$. Aus dem Producte der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Brenztraubensäure und Alkohol, als eine unter geringer Zersetzung bei 160° siedende Flüssigkeit. Durch Sättigen eines Gemenges von Säure und Alkohol mit Chlorwasserstoff. Aus dem Nitril mit Alkohol und Salzsäure. Siedepunkt 156° bis 157°. Specif. Gewicht bei 0° = 1,2493. Beim Kochen mit frisch gefälltem Silberoxyd wird der Ester zu Essigsäure und Kohlensäure oxydirt. Beim Behandeln mit Zink und Salzsäure in weingeistiger Lösung geht er leicht in Propionsäureester über^{71) 74)}.

Isobutylester $C_3H_5Cl_2O_2 \cdot C_4H_9$. Angenehm ananasartig riechende Flüssigkeit, die bei 183° bis 185° nicht völlig unzersetzt siedet⁷⁴⁾.

Allylester $C_3H_5Cl_2O_2 \cdot C_3H_5$. Flüssigkeit von obstartigem, zugleich an Allylverbindungen erinnernden Geruch. Siedet bei ca. 176° bis 178° unter Austritt von Chlorwasserstoff und Zersetzung^{71) 74)}.

Das Chlorid der α -Dichlorpropionsäure, α -Dichlorpropionylchlorid $CH_3 \cdot CCl_2 \cdot COCl$, wird erhalten durch Einwirkung von 2 Mol. Phosphortrichlorür auf 3 Mol. Säure als ein zwischen 105° bis 115° siedendes Oel⁷⁷⁾. Bei Anwendung von weniger Phosphortrichlorür entsteht Dichlorpropionsäureanhydrid $(CH_3 \cdot CCl_2 \cdot CO)_2O$ ⁷⁷⁾ als eine bei 190° bis 192° siedende, stechend riechende Flüssigkeit.

α -Dichlorpropionamid $CH_3 \cdot CCl_2 \cdot CONH_2$. Bildet sich nach etwa 30 stündigem Zusammenstehen des Aethylesters mit verdünntem Ammoniak als weisse Krystallmasse, in Alkohol sehr leicht, in Wasser schwerer löslich. Schwacher Weingeist hinterlässt beim Verdunsten grosse rechtwinkelige Blätter. Schmelzpunkt 116°. Schon unterhalb dieser Temperatur sublimirt die Substanz aus einem offenen Gefässe weg⁷¹⁾. Das Amid entsteht auch bei Einwirkung von Ammoniak auf α -Dichlorpropionylchlorid⁷⁷⁾. Die Quecksilberverbindung $2(C_3H_5Cl_2O \cdot NH_2)HgO$ bildet kleine Nadeln⁷⁸⁾.

2) $\alpha\beta$ -Dichlorpropionsäure $CH_2Cl \cdot CHCl \cdot CO_2H$. Die Darstellung der Dichlorpropionsäure aus ihrem Ester und durch Zersetzen des Glycerinsäure-Chloranhydrids mit Wasser gelingt nicht. Lässt man das Chloranhydrid an feuchter Luft zerfliessen, so resultirt eine zähe Masse, die nach dem Lösen in Wasser und Wiederextrahiren mit Aether einen nicht krystallisirenden Syrup bildet. Die Darstellung der Säure gelingt dagegen leicht, wenn man das Chloranhydrid der Glycerinsäure zunächst durch Kochen mit alkoholischer Kalilösung in α -Chloracrylsäure verwandelt, und die aus dem Kaliumsalz abgeschiedene, bei 64° bis 65° schmelzende Säure mit Salzsäure in zugeschmolzenen Glasröhren auf 100° erwärmt^{79) 80) 81)}. Dichlorpropionsäure erhält man auch bei der Oxydation des Dichlorhydrins⁸²⁾. Durch dreitägiges Erhitzen von Glycerinsäure mit dem vier- bis fünffachen Volumen bei 0° gesättigter Salzsäure im Einschmelzrohr entsteht Dichlorpropionsäure⁸³⁾, dabei bildet sich zuerst die α -Chlormilchsäure als Zwischenproduct⁸⁴⁾. Die $\alpha\beta$ -Dichlorpropionsäure bildet eine krystallinische Masse, bestehend aus kleinen, weissen Nadeln; Schmelzpunkt 50°. Sie siedet unter einem Druck von 762 mm bei 210°, indem sie theilweise Zersetzung erleidet. Basen führen sie unter Chlorwasserstoffentziehung in α -Chloracrylsäure über.

Aethylester $C_3H_5Cl_2O_2 \cdot C_2H_5$. Der Ester entsteht, wenn man 1 Mol. Glycerinsäure mit 3 Mol. Phosphorpentachlorid mischt, nach dem Abdestilliren

des Oxychlorids noch 1 Stunde auf 125° erhitzt und das Reactionsproduct in Alkohol einträgt⁸¹⁾. Siedepunkt 183° bis 184° ⁷⁹⁾. Specif. Gewicht bei $20^{\circ} = 1,2461$ ⁴⁸⁾. Kocht man das Einwirkungsproduct von Cyankalium mit Alkali, so erhält man Fumarsäure und inactive Aepfelsäure⁸⁵⁾.

3) $\beta\beta$ -Dichlorpropionsäure $\text{CHCl}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$. Man erhitzt zu deren Darstellung β -Monochloracrylsäure (aus Chloralid) zu je 2 g mit 10 cem 40 proc. Salzsäure im geschlossenen Rohr 35 bis 40 Stunden auf 80° bis 85° . Der dunkelbraune Röhreninhalt wird mit Benzol erschöpft und dieses bei gewöhnlicher Temperatur verdunstet. Der erstarrte Rückstand giebt, in Wasser gelöst und mit Thierkohle entfärbt, nach längerem Stehen über Schwefelsäure derbe, prismatische, farblose Krystalle von β -Dichlorpropionsäure, die bei 56° schmelzen. Die Säure löst sich leicht in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform und Wasser. Durch alkoholisches Kali wird sie in β -Chloracrylsäure übergeführt¹³⁸⁾.

Aethylester $\text{C}_3\text{H}_5\text{Cl}_2\text{O}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$. Siedet zwischen 171° und 175° . Bildet ein farbloses, leicht flüssiges, angenehm obstartig riechendes Liquidum, welches nur wenig schwerer als Wasser ist.

β -Dichlorpropionamid $\text{C}_3\text{H}_5\text{Cl}_2\text{O} \cdot \text{NH}_2$. Durch anhaltendes Schütteln des Aethylesters mit starkem wässerigen Ammoniak. Krystallisiert aus Chloroform in nadelförmigen Krystallen, ist leicht in Wasser und Alkohol, etwas schwerer in Chloroform löslich. Schmelzpunkt 140° ¹³⁸⁾.

Trichlorpropionsäure $\text{C}_3\text{H}_3\text{Cl}_3\text{O}_2$ scheint beim Behandeln von Perchlorbernsteinsäureester mit concentrirter Kalilauge zu entstehen. Schmelzpunkt 60° . Das Silbersalz $\text{C}_3\text{H}_2\text{Cl}_3\text{O}_2 \cdot \text{Ag}$ bildet Nadeln⁸⁶⁾.

Chlorbrompropionsäuren.

Chlorbrompropionsäure $\text{C}_3\text{H}_4\text{ClBrO}_2$. Durch Addition von unterbromiger Säure an Chlorallyl erhält man ein bei 197° (uncorr.) siedendes Chlorbromhydrin $\text{C}_3\text{H}_5\text{Cl}(\text{OH})\text{Br}$, das bei der Oxydation mit Salpetersäure nach einander ein Chlorbromnitrin ($\text{C}_3\text{H}_5\text{ClBr}(\text{NO}_2)$) und eine Chlorbrompropionsäure $\text{C}_3\text{H}_4\text{ClBrO}_2$ liefert, wovon letztere bei 37° schmilzt und bei 215° siedet. Eine in physikalischer Beziehung ähnliche Chlorbrompropionsäure, welche gegen 210° bis 215° unter geringer Zersetzung siedet und gegen 37° zu schmelzen scheint, entsteht durch Oxydation des Chlorbromhydrins $\text{C}_3\text{H}_5\text{Cl}(\text{OH})\text{Br}$ ¹¹¹⁾.

Chlortribrompropionsäure $\text{C}_3\text{H}_3\text{ClBr}_3\text{O}_2$. Die Säure wird durch Hinzufügen von Brom zu Chlorbromacrylsäure (Schmelzp. 70° ; aus Brompropionsäure und Chlorwasserstoff) dargestellt und durch Auspressen und Umkrystallisiren aus Schwefelkohlenstoff gereinigt. Sie löst sich leicht in Alkohol und Aether, sowie in heissem Schwefelkohlenstoff und Chloroform; und krystallisiert aus den beiden letzteren Lösungsmitteln in triklinen Prismen vom Schmelzpunkt 102° bis 103° . Beim Erwärmen mit Barytwasser liefert sie Kohlensäure, Brombarium und Chlordibromäthylen (da beim Einleiten der Producte in Bromwasser Chlortetrabromäthan entsteht). Kaltes Barytwasser giebt β -Chlordibromacrylsäure. Wenn man noch die Aehnlichkeit zwischen Chlorbromacrylsäure (dem Ausgangsmaterial für die Chlortribrompropionsäure) und β -Dibromacrylsäure berücksichtigt, wird man der ersteren die Formel $\text{CBrCl} \cdot \text{CH} \cdot \text{CO}_2\text{H}$, und der Chlortribrompropionsäure diejenige $\text{CBr}_2\text{Cl} \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CO}_2\text{H}$ geben können. — Silberlösung scheidet sofort Chlorsilber ab.

Bariumsalz $(\text{C}_3\text{HClBr}_3\text{O}_2)_2\text{Ba}$. Dünne, schiefe Prismen, in Wasser von 20° zu 18,74 Proc. löslich. — Calciumsalz $(\text{C}_3\text{HClBr}_3\text{O}_2)_2\text{Ca}$. Büschelförmig vereinigte Nadeln. — Kaliumsalz $\text{C}_3\text{HClBr}_3\text{O}_2 \cdot \text{K} + \text{H}_2\text{O}$. Leicht löslich in Wasser, rhombische Prismen, über Schwefelsäure verwitternd^{112) 113)}.

Dichlordibrompropionsäuren $\text{C}_3\text{H}_2\text{Cl}_2\text{Br}_2\text{O}_2$.

1) α -Dichlordibrompropionsäure. Man erwärmt reine, bei 85° bis 86° schmelzende α -Dichloracrylsäure mit 1 Mol. Brom einige Zeit auf 100° , presst das Reactionsproduct ab und krystallisiert einige Male aus Schwefelkohlenstoff und schliesslich aus Chloroform um. Die Säure löst sich leicht in Wasser, Alkohol und in Aether, etwas schwerer in Schwefelkohlenstoff, Chloroform oder Benzol. Sie krystallisiert in gut ausgebildeten, bei 94° bis 95° schmelzenden triklinen Prismen ($a:b:c = 1,023:1:1,052$).

Bariumsalz $(\text{C}_3\text{HCl}_2\text{Br}_2\text{O}_2)_2\text{Ba}$. Leicht löslich; wird durch freiwilliges Verdunsten der wässerigen Lösung in langen Nadeln erhalten. — Silbersalz $\text{C}_3\text{HCl}_2\text{Br}_2\text{O}_2 \cdot \text{Ag}$. Fällt auf Zusatz von Silbernitrat zu der wässerigen Säurelösung in flachen, gezackten Nadeln aus, die sich leicht beim Erwärmen zersetzen¹¹⁴⁾.

2) β -Dichlordibrompropionsäure $\text{CClBr}_2 \cdot \text{CHCl} \cdot \text{CO}_2\text{H}$. Man leitet einen kräftigen Chlorstrom in reine, geschmolzene β -Dibromacrylsäure bei 100°

und im directen Sonnenlicht ein, bis die Masse bei derselben Temperatur wieder fest wird, und krystallisirt das gut abgepresste Product aus Schwefelkohlenstoff und später aus Chloroform um. Diese β -Dichlordibrompropionsäure löst sich leicht in Wasser, Alkohol und Aether, etwas schwerer in Schwefelkohlenstoff, Benzol oder Chloroform. Sie krystallisirt in gut ausgebildeten, bei 118° bis 120° schmelzenden monoklinen Prismen ($a:b:c = 2,393:1:1,731$)¹¹⁴⁾. Schmelzp. 100° ¹¹⁵⁾.

Bariumsalz $(C_3HCl_2Br_2O_2)_2Ba + 2H_2O$. In Wasser leicht lösliche Nadeln, welche nach dem Trocknen an der Luft über Schwefelsäure noch 2 Mol. Wasser verlieren. Es liefert beim Erwärmen seiner wässrigen Lösung Kohlensäure, Brombarium und ein Dibromchloräthylen. — Calciumsalz $(C_3HCl_2Br_2O_2)_2Ca + \frac{1}{2}H_2O$. Nadeln. — Kaliumsalz $C_3HCl_2Br_2O_2 \cdot K$, enthält 2 Mol. Krystallwasser. — Silbersalz $C_3HCl_2Br_2O_2 \cdot Ag$. Wird in dicken Nadeln ausgefällt, die sich beim Erwärmen leicht zersetzen¹¹⁴⁾ 115).

Bromtrichlorpropionsäure $C_3H_2Cl_3BrO_2$. Man leitet unter Abkühlung und im directen Sonnenlichte Chlor in eine Lösung von Chlorbromacrylsäure in Chloroform. Aus ihrer warmen Lösung in Schwefelkohlenstoff krystallisirt die Säure in rhombischen Prismen, Schmelzpunkt 83° bis 84° . Sie löst sich wenig in Wasser, leicht in Aether, Alkohol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff. Bei Einwirkung von Alkalihydraten geht sie in Trichloracrylsäure über¹⁸⁶⁾.

Calciumsalz $(C_3HCl_3BrO_2)_2Ca$. Schiefe Prismen. — Kaliumsalz $C_3HCl_3BrO_2 \cdot K + 2H_2O$. Rhombische Blätter.

Bromtetrachlorpropionsäure $CCl_2Br \cdot CCl_2 \cdot CO_2H$. Bei mehrstündigem Einleiten von Chlor in eine Lösung von Brompropionsäure in Chloroform scheidet sich diese Säure als krystallinische Masse aus, welche sich wenig in kaltem Schwefelkohlenstoff und Chloroform löst, bei 225° schmilzt und höchst unbeständige Salze giebt¹¹⁶⁾.

4. Jodpropionsäuren.

1) α -Monojodpropionsäure $C_3H_5JO_2 = CH_3 \cdot CHJ \cdot CO_2H$. Durch Digeriren von Milchsäure im syrupdicken Zustande mit 1 Aeq. Zweifach-Jodphosphor; dickes, in reinem Wasser kaum lösliches Oel, hierdurch deutlich verschieden von der schön krystallisirenden β -Jodpropionsäure¹¹⁷⁾.

2) β -Monojodpropionsäure $C_3H_5JO_2 = CH_2J \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. Glycerinsäure wird mit wenig Wasser und ihrem doppelten Gewichte Jodphosphor vermischt und die bald eintretende heftige Reaction durch Abkühlen gemässigt. Der Kolbeninhalt erstarrt beim Erkalten zu einer krystallinischen Masse, die durch ein- bis zweimaliges Krystallisiren aus heissem Wasser gereinigt wird. Je nach der grösseren oder geringeren Concentration der Lösung erhält man stark perlmutterglänzende Schuppen oder grosse, glasglänzende Krystallblätter; die Mutterlauge hinterlässt bei langsamer Verdunstung über Schwefelsäure grosse, scharf ausgebildete Krystalle¹¹⁸⁾. Es erscheint zweckmässig, nach Beendigung der ersten heftigen Reaction zur Hervorrufung einer zweiten, weniger heftigen zu erhitzen, und das Product mit Ligroin oder Schwefelkohlenstoff auszuschütteln¹¹⁹⁾. Nach V. Meyer¹⁴²⁾ 143) lässt sich vortheilhaft der bei der Oxydation des Glycerins erhaltene, von Salpetersäure befreite Syrup direct zur Ueberführung in β -Jodpropionsäure verwenden. Man bringt den Syrup mit Wasser auf ein spec. Gew. von 1,26 und bringt die Lösung in Menge von 30 ccm mit Jodphosphor zusammen, der aus je 50 g Phosphor und 6,5 g gelbem Phosphor bereitet ist.

Zur Darstellung aus acrylsäurem Natrium wird 1 g dieses Salzes mit 6 ccm destillirt gesättigter Jodwasserstoffsäure im zugeschmolzenen Glasrohre 3 Stunden auf 130° erhitzt, der Röhreninhalt in Aether aufgenommen und aus wenig heissem Wasser umkrystallisirt¹²⁰⁾. Schmelzpunkt: 82° ¹¹⁸⁾; 83° bis 84° ¹²⁰⁾. Die β -Jodpropionsäure wird durch Natriumamalgam in wässriger Lösung zu Propionsäure reducirt¹²¹⁾. Sie liefert Acrylsäure, wenn man die concentrirte Lösung des Bleisalzes im Oelbad auf 150° bis 200° erhitzt¹²²⁾. Auf die wässrige Lösung der Säure wirkt Silbernitratlösung sofort unter Abscheidung von Jodsilber ein; durch Einwirkung von Silberoxyd oder Silbercarbonat und Wasser wird sie in Hydracrylsäure übergeführt¹²³⁾ 67). Fein zertheiltes Silber führt sie in Adipinsäure $C_6H_{10}O_4$ über. Die Ester der Jodpropionsäure werden aus der letzteren durch Erwärmen mit Alkoholen und wenig Schwefelsäure erhalten.

β -Jodpropionsäures Methyl $C_3H_4JO_2 \cdot CH_3$. Flüssigkeit. Siedepunkt 188° . Spec. Gew. 1,8408⁷⁰⁾.

β -Jodpropionsäures Aethyl $C_3H_4JO_2 \cdot C_2H_5$. Flüssigkeit. Siedep. 200° . Spec. Gew. 1,707⁷⁰⁾ 123).

β -Jodpropionamid $\text{CH}_3\text{J} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}(\text{NH}_2)$. In Wasser leicht lösliche Tafeln Schmelzpunkt 100° ⁷⁰⁾.

5. Nitrosopropionsäure.

α -Nitrosopropionsäure $\text{C}_3\text{H}_5\text{NO}_3 = \text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{NO}) \cdot \text{CO}_2\text{H}$. Zur Darstellung lässt man die mit Kali übersättigte Lösung des Esters (s. u.) 2 bis 3 Tage stehen, wobei dessen Verseifung stattfindet. Hierauf wird entweder mit Schwefelsäure übersättigt und mehrmals mit Aether extrahirt ¹²⁴⁾, oder, was bequemer ist, mit Salpetersäure genau neutralisirt, durch Silberlösung das Silbersalz der Nitrosopropionsäure ausgefällt und nach dem Abfiltriren und Auswaschen mit (nicht überschüssiger) verdünnter Salzsäure zersetzt. Aus der in gelinder Wärme eingedunsteten Lösung erhält man die freie Säure ¹²⁵⁾. Zu deren Darstellung kann man ferner die wässrige Lösung von Brenztraubensäure mit überschüssiger Sodalösung vermischen und die Flüssigkeit unter Kühlung mit Hydroxylaminlösung versetzen. Nach eintägigem Stehen wird zunächst ein indifferentes Nebenproduct mit Aether extrahirt, angesäuert und nun die Nitrosopropionsäure mit viel Aether ausgeschüttelt ¹²⁶⁾. Dieselbe bildet kleine, körnige, weisse Krystalle, ist weder schmelzbar noch flüchtig, und zersetzt sich plötzlich bei 177° unter heftiger Gasentwicklung und Aufkochen. Mit Phenol und Schwefelsäure giebt sie keine Farbenreaction. Sie löst sich in Alkalien farblos und zersetzt kohlensaure Salze. In Aether ist sie sehr schwer, in Wasser und Alkohol leicht löslich. Durch ihre Reduction erhält man Alanin $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{NH}_2) \cdot \text{CO}_2\text{H}$ (s. Bd. I, S. 205). Die Oxydation mit Chamäleon in alkalischer Lösung liefert Aethylnitrosäure ¹²⁵⁾.

Bariumsalz $(\text{C}_3\text{H}_4\text{NO}_3)_2\text{Ba}$. In Wasser wenig lösliche, prismatische Körner. — Kaliumsalz $\text{C}_3\text{H}_4\text{NO}_3\text{K} + \text{H}_2\text{O}$. In Wasser leicht lösliche, grosse, perlmutterglänzende Blätter. Hinterlässt schon bei 105° bis 110° fast reine Pottasche. — Kupfersalz $(\text{C}_3\text{H}_4\text{NO}_3)_2\text{Cu}$. Wird erst bei 110° wasserfrei; krystallisirt aus der tiefgrünen, wässrigen Lösung in blaugrünen Krusten. — Silbersalz $\text{C}_3\text{H}_4\text{NO}_3\text{Ag}$. In Wasser unlösliches, wenig lichtempfindliches, weisses Pulver.

α -Nitrosopropionsäureäthylester $\text{C}_3\text{H}_4\text{NO}_3 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$. 2 Thle. Kali werden in 3 Thln. Wasser gelöst, die Flüssigkeit mit ziemlich viel Alkohol versetzt, so dass eine klare Lösung entsteht, dann 5 Thle. Methylacetessigester hinzugefügt; man verdünnt stark mit Wasser und setzt die äquivalente Menge Kaliumnitrit in wässriger Lösung zu, säuert mit Schwefelsäure an und macht wieder alkalisch. Hierauf schüttelt man den unangegriffenen Methylacetessigester mit Aether aus, säuert aufs Neue an und extrahirt mehrmals mit Aether, nach dessen Abdestillation und langsamer völliger Verdunstung der α -Nitrosopropionsäureäthylester in centimeterlangen, durchsichtigen Prismen zurückbleibt. (Ausbeute etwa 2,5 g aus 15 g Methylacetessigester). Er schmilzt bei 94° und siedet unter geringer Zersetzung bei 233° (corr.). Mit Phenol und Schwefelsäure giebt er keine Farbenreaction. Er löst sich leicht in Alkohol und Aether, auch aus warmem Wasser lässt er sich umkrystallisiren. Beim Kochen mit verdünnter Kalilauge, oder beim mehrtägigen Stehenlassen damit wird er verseift.

6. Nitropropionsäure.

β -Nitropropionsäure $\text{C}_3\text{H}_5\text{NO}_4 = \text{CH}_2(\text{NO}_2) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$. Beim Schütteln einer Lösung von β -Jodpropionsäure mit allmählig zuzufügendem gepulverten Silbernitrit unter beständigem Kühlen bildet sich das Silbersalz der β -Nitropropionsäure. Man versetzt mit Salzsäure, filtrirt und zieht mit Aether aus. In Wasser, Alkohol und Aether ist die freie Säure sehr löslich; sie krystallisirt aus warmem Chloroform beim Erkalten in weissen, perlmutterglänzenden Schüppchen. Schmelzpunkt 66° bis 67° . Die Salze werden beim Verdunsten der wässrigen Lösung meist als gummiartige Massen erhalten. Durch Zinn und Salzsäure wird sie in β -Alanin übergeführt.

Der β -Nitropropionsäureester wird als eine bei 161° bis 165° siedende, ätherisch riechende Flüssigkeit erhalten, wenn man Silbernitrit auf β -Jodpropionsäureester einwirken lässt ¹²⁷⁾.

Tribromdinitropropionsäure $\text{C}_3\text{HBr}_3\text{N}_2\text{O}_6 = \text{CBr}_3 \cdot \text{C}(\text{NO}_2)_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$. Entsteht beim Zusammenbringen von Tribromphloroglucin (5 g) mit 30 ccm Salpetersäure (1,4); nach 12stündigem Stehen werden die ausgeschiedenen Krystalle abfiltrirt und mit Salpetersäure gewaschen. Die Säure bildet in kaltem Wasser und Säuren unlösliche Krystalle, ist dagegen in Alkohol und Aether äusserst leicht löslich. Sie wird durch Wasser schon in der Kälte, rascher in der Wärme in Brompikrin, Oxalsäure und Stickoxydul zersetzt. Mit Natriumamalgam giebt sie Blausäure, Oxalsäure und Methylamin. Die Salze sind sehr unbeständig ¹²⁸⁾.

7. Sulfopropionsäuren, Propionsulfonsäuren.

α -Sulfopropionsäure $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{SO}_3\text{H}) \cdot \text{CO}_2\text{H}$. Entsteht durch Behandeln von Propionitril oder Propionsäureamid mit rauchender Schwefelsäure¹⁴⁶). Ebenso durch Einwirkung von $1\frac{1}{2}$ Thln. Chlorsulfonsäure SO_3HCl auf 1 Thl. Propionsäure oder durch Kochen von α -Chlorpropionsäure mit Ammoniumsulfid¹⁴⁶). Die freie Säure bildet einen dicken Syrup, in Wasser und Alkohol äusserst löslich. Die Salze¹⁴⁶)¹⁴⁷) sind in Wasser leicht, in Alkohol nicht oder kaum löslich.

Ammoniumsalz $\text{C}_3\text{H}_4\text{SO}_6(\text{NH}_4)_2 + \text{H}_2\text{O}$. Spiesse. — Bariumsalz $\text{C}_3\text{H}_4\text{SO}_6\text{Ba} + 2\text{H}_2\text{O}$. Glänzende Schuppen, schwer löslich in Alkohol. — Cadmiumsalz $\text{C}_3\text{H}_4\text{SO}_6\text{Cd} + 2\text{H}_2\text{O}$. Körnig krystallinisch. — Calciumsalz $\text{C}_3\text{H}_4\text{SO}_6\text{Ca} + 2\text{H}_2\text{O}$. Wird durch Weingeist aus der wässerigen Lösung gefällt. — Kaliumsalz $\text{C}_3\text{H}_4\text{SO}_6\text{K}_2 + \text{H}_2\text{O}$. Krystallkörner. — Silbersalz $\text{C}_3\text{H}_4\text{SO}_6\text{Ag}_2$. Kleine Nadeln.

β -Sulfopropionsäure $\text{CH}_2(\text{SO}_3\text{H}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$. Das aus 33 Thln. β -Jodpropionsäure resultierende Ammoniumsalz wird in wässriger Lösung mit 25 Thln. Ammoniumsulfid während einiger Stunden gekocht, worauf man durch Baryt ins Barytsalz überführt und durch Eindampfen zum Krystallisiren bringt. Die freie Säure schmilzt bei 68° bis 69° , ist sehr hygroskopisch und auch in Alkohol ziemlich löslich. — Erhitzt man die Lösung von acrylsaurem Ammoniak mit saurem Ammoniumsulfid mehrere Stunden, kocht hiernach mit Baryt, so entsteht ausschliesslich β -sulfopropionsaurer Baryt. Acrolein verbindet sich mit Natriumbisulfid unter starker Erwärmung, und man erhält nach einigen Tagen farblose Prismen $\text{CH}_2(\text{SO}_3\text{Na}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{OH})(\text{SO}_3\text{Na}) + 4\text{H}_2\text{O}$, welche bei der Oxydation mit ammoniakalischer Silberlösung β -Sulfopropionsäure liefern¹⁴⁶). Dieselbe Säure erhält man auch, wenn man β -Jodpropionsäure durch Sulfoharnstoff bei Gegenwart von Wasser und bei 100° in Imido-carbamin- β -thiomilchsäure $(\text{NH})(\text{NH}_2)\text{C} \cdot \text{S} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H} + 2\text{H}_2\text{O}$ (Schmelzpunkt 175° bis 176°) überführt und diese Verbindung durch Kaliumchlorat und Salzsäure (oder durch Brom) oxydirt¹⁴⁷). Der Diäthyläther der β -Sulfopropionsäure ist ein nicht ohne Zersetzung destillirendes Oel. Das mit Phosphorpentachlorid erhaltene Chlorid ist eine ölige, in der Kälte erstarrende Masse, welche bei der Reduction mit Zinn und Salzsäure in β -Thiomilchsäure übergeht.

Neutrales Ammoniumsalz $\text{C}_3\text{H}_4\text{SO}_6(\text{NH}_4)_2 + 4\text{H}_2\text{O}$. Strahlig krystallinisch. — Saures Ammoniumsalz $\text{C}_3\text{H}_5\text{SO}_6(\text{NH}_4)$. Prismen¹⁴⁶). — Neutrales Bariumsalz $\text{C}_3\text{H}_4\text{SO}_6\text{Ba} + 5\text{H}_2\text{O}$, fettglänzende Blättchen¹⁴⁷). Löst sich in ca. 12 Thln. heissem Wasser und in 154,3 Thln. Wasser von 17° (berechnet auf wasserfreies Salz)¹⁴⁶). — Saures Bariumsalz $(\text{C}_3\text{H}_5\text{SO}_6)_2 \cdot \text{Ba} + 3\text{H}_2\text{O}$. Fläche, drusenförmig gruppirte Prismen¹⁴). — Bleisalz $\text{C}_3\text{H}_4\text{SO}_6\text{Pb}$. Körnige Krystalle. — Cadmiumsalz $\text{C}_3\text{H}_4\text{SO}_6\text{Cd} + \text{H}_2\text{O}$. Kurze Prismen, wasserfrei bei 130° . — Calciumsalz $\text{C}_3\text{H}_4\text{SO}_6\text{Ca} + \text{H}_2\text{O}$. Kleine Krystalle, noch bei 230° nicht völlig wasserfrei. — $\text{C}_3\text{H}_4\text{SO}_6\text{Ca} + 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$. — Neutrales Kaliumsalz $\text{C}_3\text{H}_4\text{SO}_6\text{K} + \text{H}_2\text{O}$. Prismen, wasserfrei bei 150° . — Saures Kaliumsalz $\text{C}_3\text{H}_5\text{SO}_6\text{K} + \text{H}_2\text{O}$. Nadeln, noch nicht völlig wasserfrei bei 200° . — Kupfersalz $\text{C}_3\text{H}_4\text{SO}_6\text{Cu}$. Bildet grüne Nadelchen. — Magnesiumsalz $\text{C}_3\text{H}_4\text{SO}_6\text{Mg} + 4\text{H}_2\text{O}$. Prismen. — Mangansalz $\text{C}_3\text{H}_4\text{SO}_6\text{Mn} + 4\text{H}_2\text{O}$. Krystallinische Masse. — Natriumsalz $\text{C}_3\text{H}_4\text{SO}_6\text{Na}_2 + \text{H}_2\text{O}$. Undeutlich krystallinische Masse; wasserfrei bei 250° . — Neutrales Silbersalz $\text{C}_3\text{H}_4\text{SO}_6\text{Ag}_2 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$. Grosse Tafeln. — Saures Silbersalz $\text{C}_3\text{H}_5\text{SO}_6\text{Ag} + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$. Compacte Krystalle. — Strontiumsalz $\text{C}_3\text{H}_4\text{SO}_6\text{Sr} + 5\text{H}_2\text{O}$. Derbe Prismen. — Zinksalz $\text{C}_3\text{H}_4\text{SO}_6\text{Zn} + 4\text{H}_2\text{O}$. Krystallinische Masse¹⁴⁶). Kf.

Propionyl nennt man das Radical $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \overset{|}{\text{CO}}$, das in der Propionsäure und den beim Ersatz ihrer Hydroxylgruppe durch andere Radicale entstandenen Verbindungen angenommen wird.

Propionylacetophenon $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_2 = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_3\text{H}_7$ bildet sich bei der Einwirkung von Acetophenon auf das mit Eis gekühlte Gemisch von Propionsäureäther und Natriumäthylat^{*)}. Flüssigkeit vom specif. Gewicht 1,081 bei 15° ; Siedepunkt unter gewöhnlichem Druck 276° bis 277° ; unter 30 bis 31 mm Druck 170° bis 171° . C. H.

Propionylacrylsäure s. unter Propionylpropionsäure.

*) Claisen u. Stylos, Ber. 1887, S. 2181.

Propionylameisensäure $C_4H_6O_3 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot COOH$ entsteht beim Behandeln von Propionylcyanid mit Salzsäure^{*)}. Man versetzt das gut abgekühlte Cyanid zunächst mit der 1 Mol. Wasser entsprechenden Menge höchst concentrirter Salzsäure, wartet bis das Gemisch erstarrt ist, und erwärmt die erhaltene krystallinische Masse mit verdünnter Salzsäure (1,10 spec. Gew.) eine Stunde. Durch Ausschütteln mit Aether wird ein Gemisch von Propionylameisensäure mit Propionsäure erhalten, welche letztere durch Fractioniren im Vacuum und Stehen über Natronkalk leicht entfernt werden kann. Auch durch Spaltung des Methyl-oxalessigesters beim Kochen mit verdünnter wässriger Schwefelsäure entsteht dieselbe^{**)}: $C_2H_5OOC \cdot CO \cdot CH(CH_3) \cdot COOC_2H_5 + 2H_2O = CO_2 + CH_3 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot COOH + 2C_2H_5OH$.

Farbloses, etwas dickflüssiges Liquidum von eigenthümlichem, der Brenztraubensäure ähnlichem, lang anhaftendem Geruch, mit Wasser, Alkohol und Aether mischbar, destillirt unter 25 mm Druck unzersetzt bei 74° bis 78°. Spec. Gew. 1,200 bei 17,5°.

Natriumamalgam führt sie in α -Oxybuttersäure über.

Ihre Salze sind grösstentheils in Wasser leicht löslich. — Das Bariumsalz $(C_4H_5O_3)_2Ba + H_2O$ bildet kleine flache Prismen oder Blättchen, anscheinend rhombische Täfelchen, in kaltem Wasser schwierig löslich. — Das Bleisalz ist ein weisser Niederschlag. — Das Silbersalz $C_4H_5O_3Ag$ krystallisirt in glatten, bald concentrisch, bald federförmig gruppirten Nadeln, in kaltem Wasser nur mässig, leicht in heissem löslich; zersetzt sich beim Kochen unter Abscheidung von metallischem Silber. — Das Quecksilberoxydulsalz ist ein weisser, aus mikroskopischen Nadelchen bestehender Niederschlag. Ferrosulfat bewirkt eine hellviolette, Ferrichlorid eine dunkel braunrothe Färbung.

Das Amid $C_4H_5O \cdot CONH_2$ entsteht beim vorsichtigen Behandeln des Cyanids mit rauchender Salzsäure und Umkrystallisiren der erstarrten Masse aus Aether in hübschen flachen Prismen, die bei 116° bis 117° schmelzen, leicht in Wasser und Alkohol, schwerer in Aether löslich sind.

Das Nitril, Propionylcyanid $C_4H_5O \cdot CN$ bildet sich neben dem polymeren Dipropionylcyanid, Blausäure und anderen Producten bei längerem Erhitzen des Propionylchlorids mit Cyansilber auf 100°. Farblose, leichte, dem Acetylcyamid ähnlich riechende, bei 108° bis 110° siedende Flüssigkeit, die sich beim Aufbewahren gelb färbt und sich rasch in Propionsäure und Blausäure zersetzt.

Dipropionylidicyanid $(C_4H_5O \cdot CN)_2$ wird aus den höher siedenden Destillaten durch öfteres Fractioniren abgeschieden. Farblose, dickliche, bei 210° bis 213° siedende Flüssigkeit von eigenthümlich lauchartigem, und zugleich an Benzoeäther erinnernden Geruch. C. H.

Propionylbromid, Propionylchlorid, Propionyljodid s. unter Propionsäure (S. 819).

Propionylcyanid s. unter Propionylameisensäure.

Propionylmalonsäure. Der Aethylester dieser Säure $(C_2H_5OOC)_2CH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_3$ bildet sich bei der Einwirkung von Propionylchlorid auf Natriummalonsäureester als farblose, bei 239° bis 242° (uncorr.) siedende Flüssigkeit^{***)}. C. H.

Propionylpropionsäure, Propiopropionsäure, Methylpropionyl-essigsäure. Der Aethylester $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH(CH_3)COOC_2H_5$ bildet sich bei der Einwirkung von Natrium auf Propionsäureester¹⁾ (s. Bd. V, S. 818). Für die Gewinnung ist es nicht nöthig, die Einwirkung des Metalles successive vorzunehmen²⁾. Bei Anwendung von fein granulirtem, hirsekornartigem Natrium geht bei etwa zweistündigem Erwärmen auf dem Wasserbade fast die ganze Menge in Lösung, so dass der Process glatter verläuft als die Bildung des Acetessigesters³⁾. Die Ausbeute beträgt etwa 30 Proc. der berechneten.

Farblose Flüssigkeit von aromatischem Geruch. Siedepunkt 199°. Spec. Gew. 0,987 bei 15°. Concentrirtes Ammoniak bildet unter Wasseraustritt ein in Wasser unlösliches, öliges, nicht krystallisirendes Amid $C_6H_{11}NO_3$, das mit Säuren oder bei der Destillation wieder in Propiopropionsäureäther übergeht und eine weisse, kry-

^{*)} Claisen u. Moritz, Ber. 1880, S. 2121. — ^{**)} W. Wislicenus u. Arnold, Ber. 1887, S. 3395. — ^{***)} Lang, Ber. 1887, S. 1326.

Propionylpropionsäure: ¹⁾ Oppenheim u. Hellon, Ber. 10, S. 699. — ²⁾ Israel, Ann. Chem. 231, S. 197. — ³⁾ Hantzsch u. Wohlbrück, Ber. 1887, S. 1320. Bezügl. der Constitution vergl. auch Geuther, Ann. Chem. 239, S. 386.

stallinische, bei 75° schmelzende, in Wasser lösliche Verbindung $C_8H_{11}NO_3 = C_8H_{11}O_3 + NH_3 - C_2H_5O$. — Natriumhydroxyd giebt Diäthylketon. Natriumäthylat zersetzt in Propionsäureäther. Andere Alkoholate geben entsprechend Aether der Propionsäure neben dem ständigen Auftreten des Propionsäureäthylesters. Alkohole allein zersetzen ihn nicht, jedoch vollständig, wenn nur eine kleine Menge Natriumalkoholat zugegen ist²⁾. Durch Natriumamalgam wird er in α -Methyl- β -Oxyvaleriansäure $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH(CH_3) \cdot COOH$, einen unkrystallisirbaren Syrup, übergeführt³⁾, deren Natriumsalz $C_6H_{11}O_3 \cdot Na$ in kleinen, luftbeständigen Blättchen erhalten werden kann. Die meisten übrigen Salze der Oxyssäure sind leicht löslich. Blei-, Nickel-, Cadmium- und Quecksilberoxydsalze geben mit der Lösung des Natriumsalzes keine Fällung. Quecksilberoxydulnitrat giebt eine weisse, allmählig grau werdende, Kupfersulfat eine apfelgrüne Fällung. Durch Erhitzen mit Jodphosphor und etwas Wasser wird die Oxyssäure in die entsprechende Fettsäure, Methylpropylessigsäure $(C_2H_5)(CH_3)CH \cdot COOH$, übergeführt³⁾.

Das Monobromsubstitutionsproduct des Propiopropionsäureesters $C_8H_{13}BrO_3$ ist eine röthlichgelbe, die Augen stark zu Thränen reizende, stechend riechende Flüssigkeit vom spec. Gew. 1,337 bei 15°. Natrium verwandelt es in eine zähe, dunkle Masse³⁾. Durch Erhitzen auf 100° verwandelt es sich in Propionylacrylsäure $C_6H_5O_3 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CCH_3$, eine krystallinische Masse,
 $COOH$

welche, aus Wasser umkrystallisirt, farblose Tafeln vom Schmelzpunkt 106° bis 108° bildet³⁾.

Dibrompropiopropionsäureester $C_8H_{13}Br_2O_3$ entsteht bei Zusatz der doppelten Menge Brom zu der ätherischen Lösung des Esters. Gelblich gefärbte, stark reizende, stechend riechende Flüssigkeit vom specif. Gewicht 1,611 bei 15°. Die Einwirkung des Natriums führte gleichfalls zu keinen fassbaren Producten³⁾. Alkoholisches Ammoniak wirkt unter Bildung von Bromammonium und einer dicken, gelblichweissen, allmählig fest werdenden Masse $C_8H_{15}NO_4 = C_8H_{12}(OH)(NH_2)O_3$ (?) ein²⁾.

Salpetrige Säure zersetzt den Propiopropionsäureester im Sinne der monoalkylirten Acetessigester unter Bildung von α -Oximidopropionsäureester $CH_3 \cdot N(OH) \cdot COOC_2H_5$ ³⁾.

Aethylpropiopropionsäureester $C_{10}H_{18}O_3 = C_2H_5 \cdot CO \cdot (C_2H_5)(CH_3)COOC_2H_5$ bildet sich bei der Einwirkung von Jodäthyl und Natrium auf die Benzollösung des Propiopropionsäureesters. Flüssigkeit von eigenartigem, aromatischem, an Pfefferminze erinnernden Geruch. Siedepunkt 205° bis 207°. Spec. Gew. 0,966 bei 15°²⁾. C. H.

Propiophenon syn. Aethylphenylketon s. Bd. V, S. 215.

Propiophenoncarbonsäure s. unter Phtalid (Bd. V, S. 514).

Propiopinakon s. Bd. V, S. 607.

Propiothienon s. unter Thiophen.

Propoxylamine, Amidopropylalkohole entstehen durch Einwirkung des Ammoniaks oder Aminbasen auf Propylenhydrine.

Derivate des Normalpropylalkohols.

Diäthylamidopropylalkohol, Diäthyltrimethylenalkin $C_7H_{17}NO = N(C_2H_5)_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$ bildet sich bei der Einwirkung von wasserfreiem Diäthylamin auf Trimethylenchlorhydrin¹⁾. Farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit, die sich leicht mit Wasser mischt. Specif. Gewicht 0,9199 bezogen auf Wasser von 4°. Siedepunkt 189,5°. Das Platindoppelsalz krystallisirt in orangerothen Prismen, die in Wasser sehr leicht löslich sind. — Das Goldsalz krystallisirt aus concentrirter Salzsäure in ineinander geschobenen derben Blättchen. Das Pikrat stellt schöne lange, leicht lösliche Nadeln dar. — Das durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf die ätherische Lösung entstehende Benzoylalkleinplatinchlorid bildet rothgelbe Krystallnadeln, die in salzsäurehaltigem Wasser nach und nach löslich sind¹⁾.

Propoxylamine: ¹⁾ Berend, Ber. 1884, S. 510. — ²⁾ Liebermann u. Paal, Ber. 1883, S. 531. — ³⁾ Ladenburg, Ber. 1881, S. 2407. — ⁴⁾ Morley, Compt. rend. 91, p. 333; JB. 1880, S. 523; Ber. 1880, S. 1805. — ⁵⁾ Reboul, Bull. soc. chim. 42, p. 261; JB. 1883, S. 641.

Tetraäthylamidopropylalkohol, Tetraäthylallylalkin $C_{11}H_{26}N_2O = N(C_2H_5)_2 \cdot CH_2 \cdot CHN(C_2H_5)_2 \cdot CH_2OH$ entsteht aus α -Dichlorhydrin (Allylalkoholchlorid) und Diäthylamin und Zersetzen des salzsauren Salzes mit Kalihydrat¹⁾. Farblose, lichtbrechende Flüssigkeit vom spec. Gew. 0,9002 bezogen auf Wasser von 4°. Siedep. 234,5°. Das Platinchloriddoppelsalz $C_{11}H_{26}N_2O \cdot H_2PtCl_6$ krystallisiert in zolllangen, derben Prismen. Das Goldsalz $C_{11}H_{26}N_2O \cdot 2HAuCl_4$ bildet feine Nadeln. Das Benzoylalkäinplatinchlorid $C_{11}H_{26}N_2O(C_7H_5O)$. H_2PtCl_6 ist ein feines orangegelbes Pulver¹⁾.

Derivate des Isopropylalkohols.

β -Amidoisopropylalkohol, Propoxylamin $C_3H_7NO = CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CH_2NH_2$. Diese und besonders die alkylirten Oxybasen bilden sich bei zwei- bis dreitägigem Erwärmen von Allylamin bezw. Alkylallylamin mit der $3\frac{1}{2}$ -fachen Menge concentrirter Schwefelsäure auf 130° bis 140°. Man verdünnt mit Wasser, übersättigt mit Alkali und destillirt mit Wasserdämpfen. Am genauesten untersucht ist das

Oxypropylpropylamin $C_6H_{15}NO = CH_3 \cdot CHOH \cdot CH_2NHC_2H_5$, welches durch entsprechende Behandlung von Propylallylamin sich bildet. Schöne Nadeln, welche bei 30° schmelzen. Siedep. 174° bis 177°. Spec. Gew. (flüssig) 0,9018 bei 18°.

Platinchloriddoppelsalz $(C_6H_{15}NO)_2H_2PtCl_6 + 2H_2O$ krystallisiert aus Wasser in verwitternden Würzchen²⁾.

Oxypropyldipropylamin $C_9H_{21}NO = CH_3 \cdot CHOH \cdot CH_2N(C_2H_5)_2$, aus Dipropylallylamin und concentrirter Schwefelsäure. Das Platinsalz $(C_9H_{21}NO)_2 \cdot H_2PtCl_6$ ist wasserfrei²⁾.

Oxypropyläthylamin $C_5H_{13}NO = CH_3 \cdot CHOH \cdot CH_2NHC_2H_5$ siedet gegen 160°. — Das Platinsalz $(C_5H_{13}NO)_2 \cdot H_2PtCl_6 + 2H_2O$ ist äusserst leicht löslich²⁾.

Oxypropyldiäthylamin, Diäthylpropylalkin $C_7H_{17}NO = CH_3 \cdot CHOH \cdot CH_2N(C_2H_5)_2$. Das salzsaure Salz bildet sich auch beim Erwärmen von Propylenchlorhydrin mit Diäthylamin³⁾. Die freie Base siedet gegen 158° bis 159°³⁾. Das Platinsalz $(C_7H_{17}NO)_2 \cdot H_2PtCl_6$ ist leicht löslich und krystallisiert gut^{2) 3)}.

Oxypropyldimethylamin, Dimethylpropylalkin $C_5H_{13}NO = CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CH_2N(CH_3)_2$ bildet sich aus Propylenchlorhydrin und Dimethylamin³⁾. Siedet bei 124,5° bis 126,5°³⁾. Beim Erwärmen mit Natrium findet energisch Wasserstoffentwicklung statt. Das Platinsalz $(C_5H_{13}NO)_2 \cdot H_2PtCl_6$ bildet leicht lösliche, hübsche Prismen³⁾, aus Alkohol feine Nadeln⁴⁾.

Oxypropyltrimethylammoniumoxydhydrat, Propylneurin $C_6H_{17}NO_3 = CH_3 \cdot CHOH \cdot CH_2N(CH_3)_3OH$. Das Chlorid $CH_3 \cdot CHOH \cdot CH_2N(CH_3)_3Cl$ entsteht beim Erwärmen von Propylenchlorhydrin mit Trimethylamin, in Form farbloser, äusserst zerfliesslicher Krystalle. Die freie Base ist ein stark alkalischer Syrup, der bei der trocknen Destillation in Propylenylglycol und Trimethylamin zerfällt. Das Platinsalz $(C_6H_{16}NOCl)_2PtCl_4$ krystallisiert aus verdünntem Alkohol in federartigen Blättchen⁴⁾.

Oxypropylisoamylamin $C_8H_{19}NO = CH_3 \cdot CHOH \cdot CH_2NHC_4H_9$, aus Allylisoamylamin und Schwefelsäure²⁾. Erstarrt in einer Kältemischung zu asbestähnlichen Nadeln, die einige Grade über 0° schmelzen; siedet gegen 200°; ist unlöslich in Wasser²⁾.

Diamidoisopropylalkohol, Diamidohydrin s. Bd. III, S. 428.

Tetramethyl- und Tetraäthylamidohydrin sind neuerdings auch von Berend¹⁾ aus symmetrischem Dichlorhydrin und Dimethyl- bezw. Diäthylamin dargestellt worden. Das letztere bildet sich nach Reboul⁵⁾ aus Epichlorhydrin und Diäthylamin.

C. H.

Propylacetal $CH_3 \cdot CH(OC_2H_5)_2$ wurde von Girard⁶⁾ durch Einleiten von nicht entzündlichem Phosphorwasserstoff in ein Gemisch von Aldehyd und Propylalkohol dargestellt. Farblose, bei 146° bis 148° siedende Flüssigkeit vom specif. Gewicht 0,825 bei 22,5°.

C. H.

Propylacetessigester $C_9H_{16}O_3 = CH_3 \cdot CO \cdot CH(C_2H_5) \cdot COOC_2H_5$ entsteht aus Natriumacetessigester und Propyljodid als farblose Flüssigkeit vom Siedepunkt 208° bis 209°. Spec. Gew. 0,9805 bei 0°. Färbt sich mit Eisenchlorid blass rothviolett.

Isopropylacetessigester s. Bd. III, S. 139.

C. H.

²⁾ Compt. rend. 91, p. 629; Ber. 1880, S. 2232.

Propylacetylen s. unter Pentine (Bd. IV, S. 1176). Durch längeres Erwärmen des Propylacetylens mit alkoholischem Kali auf 170° entsteht das isomere Aethylmethylenacetylen. Das Isopropylacetylen giebt bei der gleichen Behandlung Dimethylallylen ($\text{CH}_3)_2\text{C}:\text{C}:\text{CH}_3$ *).

Propyläthenyltricarbonsäure $\text{CH}_3\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}(\text{COOH})_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{COOH}$ entsteht beim Behandeln von Aethenyltricarbonsäureester mit Natriumäthylat und Propyljodür und Verseifen des bei 280° unter theilweiser Zersetzung siedenden Triäthylesters $\text{C}_8\text{H}_5\text{O}_6(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ (spec. Gew. 1,052 bei 15°, bezogen auf Wasser von 13°). Feine Nadeln vom Schmelzpunkt 148°, ist leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Zerfällt bei längerem Erhitzen in Kohlensäure und Propylbernsteinsäure ¹⁾.

Isopropyläthenyltricarbonsäure $(\text{CH}_3)_2\text{CH}\cdot\text{C}(\text{COOH})_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{COOH}$ entsteht analog mittelst Isopropyljodid. Die freie Säure schmilzt bei 145° und zerfällt dabei in Kohlensäure und Isopropylbernsteinsäure ²⁾. C. H.

Propyläther. 1) Normalpropyläther (Propyloxyd) $(\text{CH}_3\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2)_2\text{O}$. Derselbe entsteht leicht bei Einwirkung von Propyljodür auf Natrium- oder Kaliumpropylat. Es ist nicht nöthig, das Alkalimetall selbst in dem Aether aufzulösen; vielmehr genügt es, den in den Aether umzuwandelnden Alkohol auf gepulvertes Aetzkali zu gießen, das Propyljodür zuzusetzen und das kurze Zeit unter Rückfluss erhitze Gemisch der Destillation zu unterwerfen ¹⁾. Der Aether wird auch erhalten beim Zusammenbringen von 1 Aeq. Propyljodid, 2 Aeq. Eisessig und 1 Aeq. Silber- oder Quecksilberoxyd; der zugleich entstandene Propylalkohol wird vom Propyläther durch Abdestilliren über Chlorcalcium getrennt ²⁾. Man kann zur Darstellung ferner Propylalkohol mit Schwefelsäure auf 135° erhitzen ³⁾. Der nach der erstgenannten Methode dargestellte Propyläther siedet constant bei 90,7° und bildet eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit von angenehmem Geruch ¹⁾. Der mittelst Schwefelsäure erhaltene hat den Siedepunkt 82° bis 84° ³⁾. Spec. Gew. bei 21,2° = 0,7443 ⁴⁾.

2) Isopropyläther (Isopropyloxyd) $[(\text{CH}_3)_2\text{CH}]_2\text{O}$. Wird erhalten durch Einwirkung von Silberoxyd und Wasser auf Isopropyljodid ⁵⁾, und bildet ein nach Pfefferminzöl riechendes Liquidum vom Siedepunkt 68,5° bis 69° und dem spec. Gew. 0,7247 bei 20,8° ⁴⁾.

3) Propylmethyläther (Propylmethyloxyd) $\text{C}_3\text{H}_7\cdot\text{O}\cdot\text{CH}_3$. Die mit dem gewöhnlichen Aethyläther isomere Substanz wird dargestellt durch Einwirkung von Jodmethyl auf Propylalkohol bei Gegenwart von Aetzkali; Siedepunkt 49° bis 52° ¹⁾.

Ein bei 185° siedender Dibrompropylmethyläther (Methyldibromhydrin) $\text{CH}_2\text{Br}\cdot\text{CHBr}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{O}\cdot\text{CH}_3$ bildet sich durch directe Vereinigung von Brom mit Methyldibromhydrin ⁶⁾; mit Chlorjod verbindet sich dasselbe zu Chlorjodpropylmethyläther $\text{C}_2\text{H}_5\text{ClJ}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{O}\cdot\text{CH}_3$, welcher gegen 195° bis 196° siedet ⁷⁾.

4) Propyläthyläther (Propyläthylloxyd) $\text{C}_3\text{H}_7\cdot\text{O}\cdot\text{C}_2\text{H}_5$. Wurde bereitet durch Erhitzen eines Gemisches von Propylalkohol, Aethylalkohol und Schwefelsäure ⁸⁾. Ferner aus Natriumalkoholat und Normalpropylbromid. Siedepunkt 63° bis 64° unter 748 mm ⁸⁾. Kritische Temperatur 233,4° ⁹⁾.

Der Dibrompropyläthyläther $\text{CH}_2\text{Br}\cdot\text{CHBr}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{O}\cdot\text{C}_2\text{H}_5$ entsteht durch Vereinigung von Brom mit Aethylallyloxyd und siedet bei 193° bis 195° ¹⁰⁾. Aus Aethylbromid und Epichlorhydrin wird bei 200° ein Chlorbrompropyläthyläther $\text{C}_2\text{H}_5\text{ClBr}\cdot\text{O}\cdot\text{C}_2\text{H}_5$ erhalten, der bei 186° bis 188° siedet ¹¹⁾.

5) Isopropyläthyläther (Isopropyläthylloxyd) $(\text{CH}_3)_2\text{CH}\cdot\text{O}\cdot\text{C}_2\text{H}_5$. Man erhitzt ein Gemenge von 2 Vol. Triäthylamin, 1 Vol. Isopropyljodid und 4 Vol. absolutem Alkohol auf 150°. Siedep. des Aethers 47° bis 48° ¹²⁾. Der Aether entsteht auch bei Einwirkung von Isopropyljodid auf Cyankalium in alkoholischer

* Faworsky, Ber. 1887, Ref. S. 782.

Propyläthenyltricarbonsäure: ¹⁾ Waltz, Ann. Chem. 214, S. 58. — ²⁾ Hjelt, Ber. 1883, S. 2622.

Propyläther: ¹⁾ Chancel, Ann. Chem. 151, S. 304. — ²⁾ Linnemann, Ebend. 161, S. 36. — ³⁾ Norton u. Prescott, Am. Chem. J. 6, p. 243. — ⁴⁾ Zander, Ann. Chem. 214, S. 163, 164. — ⁵⁾ Erlenmeyer, Ebend. 126, S. 306. — ⁶⁾ Henry, Ber. 5, S. 455. — ⁷⁾ Silva, Ebend. 8, S. 1469. — ⁸⁾ Brühl, Ann. Chem. 200, S. 177. — ⁹⁾ Pawlewski, Ber. 16, S. 2634. — ¹⁰⁾ Markownikoff, Zeitschr. Chem. 1865, S. 554. — ¹¹⁾ Reboul u. Lourenço, Ann. Chem. 119, S. 238. — ¹²⁾ Reboul, Compt. rend. 92, p. 1422, 1464. — ¹³⁾ Markownikoff, Ann. Chem. 138, S. 374.

Lösung als Nebenproduct, welches bei 54° bis 55° siedet und bei 0° das spec. Gew. 0,7447 hat. Wird durch sehr verdünnte Schwefelsäure bei 150° verseift¹³⁾.

6) Propylisoamyläther (Propylamyloxyd) $C_3H_7 \cdot O \cdot C_5H_{11}$ siedet nach Chancel¹⁾ bei 125° bis 130°. Kft.

Propylätherschwefelsäure. Propylschwefelsäure $C_3H_7 \cdot SO_3H$ wird aus Propylalkohol und Schwefelsäure erhalten. Das Kalisalz bildet feine, in Wasser leicht lösliche Nadeln¹⁾ 2).

Dipropylsulfat, wohl $(C_3H_7)_2SO_4$, entsteht bei Einwirkung von 1 Aeq. Sulfuryloxychlorid auf 2 Aeq. Propylalkohol, als neutral reagirende, dunkle Flüssigkeit von syrupartiger Consistenz. Löslich in Alkohol, unlöslich in Aether, Benzin und Chloroform. Durch Wasser wird die Substanz zersetzt, unter Bildung von Propylschwefelsäure³⁾. Kft.

Propyläthylen syn. norm. Amylen s. Bd. I, S. 430 und Bd. IV, S. 864.

Propylal syn. Propylidendipropyläther s. unter Propionaldehyd (Bd. V, S. 813).

Propylaldehyd syn. Propionaldehyd s. d. Art. (S. 812).

Propylaldoxim s. unter Propionaldehyd (Bd. V, S. 813).

Propylalkohol C_3H_7O . Derselbe bildet das dritte Glied der Holzgeistreihe und existirt in zwei isomeren Modificationen, dem Normalpropylalkohol $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$ und dem Isopropylalkohol $CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CH_3$, welches die einzigen von der Theorie vorhergesehenen Modificationen sind.

1) Normalpropylalkohol (Propylalkohol, Aethylcarbinol, Propyloxydhydrat) $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$. Wurde 1853 von Chancel¹⁾ im Fuselöl des Branntweins aus Weintrestern aufgefunden und zutreffend charakterisirt; später wurde er dann noch von Anderen im Fuselöl des Rohspiritus wahrgenommen, aus welchem er sich in grösserer Menge erhalten lässt^{2) 3) 4) 5) 6)}. Die Synthese des Propylalkohols wurde vom Aethylalkohol aus durch das Chlorid, Cyanid, Calciumpropionat, Propionaldehyd hindurch ausgeführt⁷⁾. Erhitzt man Allylalkohol mit seinem gleichen Gewicht trocknen Kalihydrats im Oelbad auf 100° und zuletzt 150°, so wird ein Theil des Alkohols in complicirter Reaction oxydirt unter Elimination von Wasserstoff, der theilweise entweicht, theilweise den noch vorhandenen Allylalkohol zu Propylalkohol reducirt⁸⁾. Wenn man synthetisches Propionitril in Propionsäureanhydrid umwandelt und dieses durch Natriumamalgam reducirt, erhält man Propylalkohol⁹⁾. Bei der Glyceringährung durch Spaltpilze entsteht Propylalkohol in sehr geringer Menge¹⁰⁾. Lässt man ein Gemisch von Propionsäure und Propionylchlorid tropfenweise auf Natriumamalgam fallen, so bildet sich Propylpropionat, durch dessen Verseifung man Propylalkohol erhält¹¹⁾. Leitet man Jodwasserstoffgas bis zur Sättigung in Epichlorhydrin, so entsteht unter starker Wärmeentwicklung und unter Jodausscheidung Normalpropylchlorid neben wenig Jodid¹²⁾.

Der Propylalkohol ist in seinen äusseren Eigenschaften, der Beweglichkeit, dem Geruch und Geschmack, dem Aethylalkohol sehr ähnlich. Mit Wasser mischt er sich in jedem Verhältniss, löst sich dagegen nicht in einer kalten, concentrirten

Propylätherschwefelsäure: 1) Chancel, JB. 1853, S. 504. — 2) Schmitt, Zeitschr. Chem. 1870, S. 578. — 3) Mazurowska, J. pr. Chem. [2] 13, S. 162.

Propylalkohol: 1) Chancel, Compt. rend. 37, p. 410. — 2) Krämer u. Pinner, Ber. 3, S. 77. — 3) Pierre u. Puchot, Compt. rend. 66, p. 302. — 4) Fittig, Zeitschr. Chem. 1868, S. 44. — 5) Rabateau, Compt. rend. 86, p. 500. — 6) Linnemann, Ann. Chem. 160, S. 231. — 7) Rossi, Compt. rend. 70, p. 129. — 8) Tollens, Ann. Chem. 159, S. 92. — 9) Linnemann, Ebend. 148, S. 251; 161, S. 18. — 10) Fittig, Ber. 13, S. 1311. — 11) Saytzeff, Zeitschr. Chem. [2] 6, S. 107. — 12) Silva, Compt. rend. 93, p. 418. — 13) Zander, Ann. Chem. 214, S. 154. — 14) Brühl, Ebend. 203, S. 268. — 15) Schiff, Ebend. 220, S. 101, 331. — 16) Pribram u. Handl, Monatsh. Chem. 2, S. 664. — 17) Konowaloff, Pogg. Ann. [2] 14, S. 41. — 18) Nadeschdin, J. russ. chem. Ges. [2] 14, S. 539. — 19) Brühl, Ann. Chem. 200, S. 439; 203, S. 1; Ber. 13, S. 1520. — 20) Pierre u. Puchot, Ber. 5, S. 218. — 21) Destrem, Ann. ch. phys. [5] 27, p. 15, 32. — 22) Gladstone u. Tribe, Chem. Soc. J. 39, p. 4. — 23) Klimenko, Ber. 9, S. 1604. — 24) Lieben, Ann. Chem. Suppl. 7, S. 230. — 25) Hardy, Ebend. 7, S. 1547. — 26) Jahn, Ber. 13, S. 988. — 27) Le Bel u. Greene, Am. Chem. J. 2, p. 28. — 28) Zander, Ann. Chem. 224, S. 79. — 29) Friedel, Ebend. 124, S. 327. — 30) Linne-

Chlorcalciumlösung und wird ebenso durch Potasche aus seinen wässrigen Lösungen abgeschieden. Der Siedepunkt liegt bei $97,41^{\circ}$ (corr.)⁹⁾. Das spec. Gewicht beträgt: bei $0^{\circ} = 0,8177$ ²⁰⁾; bei $15^{\circ} = 0,8066$ ⁹⁾; bei $17^{\circ} = 0,8069$ ¹²⁾; bei $20^{\circ} = 0,8044$ ¹⁴⁾; bei $97,1^{\circ} = 0,7366$ ¹⁵⁾. Ausdehnungscoefficient¹³⁾:

$$V = 1 + 0,00077430t + 0,0000049689t^2 - 0,00000014069t^3.$$

Ueber die specif. Zähigkeit des Propylalkohols¹⁶⁾, sowie über die Siedepunkte bei verschiedenen Drucken resp. die Dampftensionen bei verschiedenen Temperaturen liegen Messungen vor¹⁷⁾; ebenso über das specif. Brechungsvermögen¹⁸⁾. Die kritische Temperatur liegt bei $254,10^{\circ}$ ¹⁸⁾. Das einzige Hydrat des Propylalkohols, welches ohne Zerlegung und bei constanter Temperatur siedet, besitzt keine einfache Zusammensetzung. Siedepunkt $88,3^{\circ}$ mit 29,4 Proc. Wasser = $C_3H_8O + 2,78 H_2O$. Kochsalz entzieht ihm $1,6 H_2O$ ²⁰⁾.

Beim einstündigen Erhitzen mit Bariumoxyd auf 130° giebt der Propylalkohol das Bariumalkoholat ($C_3H_7O_2$)₂Ba, als ein Anfangs weisses, aber sich an der Luft rasch bräunendes und leicht zersetzliches Pulver. Mit Aetzkalk bildet sich, etwas weniger leicht, Calciumpropylalkoholat ($C_3H_7O_2$)₂Ca²¹⁾. In der Hitze zersetzt sich das Bariumpropylalkoholat unter Bildung von Bariumcarbonat, Aethylen, Propylen, Sumpfgas und Wasserstoff. Das Calciumpropylalkoholat liefert bei der trocknen Destillation Calciumcarbonat, Diäthylketon, Propylen, Sumpfgas und Wasserstoff²¹⁾. Aluminiumpropylalkoholat hat den Schmelzpunkt 60° und das spec. Gew. 1,026 bei 4° ²²⁾.

Durch Oxydation mit Chromsäure wird der Propylalkohol, wie alle normalprimären Alkohole, successive in Propionaldehyd und Propionsäure übergeführt. Complicirter verläuft die Reaction mit Salpetersäure, indem sich hierbei Kohlendioxyd, Oxalsäure und Propylacetat bilden²³⁾. Mit Jod und Kalilauge liefert der Propylalkohol Jodoform²⁴⁾. Mit Brom eine Verbindung von Propylbromal mit Propylalkohol und daneben Propylbromid²⁵⁾. Propylalkohol (und ebenso Isopropylalkohol) giebt mit nicht bis zum Glühen erhitztem Zinkstaub Propylen²⁶⁾. Dasselbe Gas entsteht neben Propionaldehyd und öligen Producten, wenn man Propylalkohol auf stark erhitztes Chlorzink fließen lässt²⁷⁾.

2) Isopropylalkohol (secundärer Propylalkohol, Dimethylcarbinol, Pseudopropylalkohol). Derselbe ist zuerst von Friedel im Jahre 1862 dargestellt worden, nachdem seine Existenz von Kolbe bereits mehrere Jahre vorher auf Grund theoretischer Betrachtungen wahrscheinlich gemacht worden war. Er bildet sich, wenn Natriumamalgam einige Tage lang auf ein Gemisch von Aceton und Wasser einwirkt²⁸⁾; durch dieselben Agentien wird ausser dem Aceton namentlich auch Propylenoxyd zu Isopropylalkohol reducirt³⁰⁾. Aus Propylaminchlorhydrat und Silbernitrit wird neben primärem auch secundärer Propylalkohol erhalten, was sich aus dem Freiwerden von Propylen erklärt, welches sich nachher wieder mit Wasser verbindet; salpetrigsaures Isopropylamin dagegen wird beim Kochen seiner wässrigen Lösung in Isopropylalkohol allein übergeführt³¹⁾³²⁾³³⁾. Zinkmethyl und Aethylglycoljodhydrin geben nicht normalen, sondern Isopropylalkohol³⁴⁾. Man erhält den secundären Propylalkohol auch, wenn man Schwefelsäure mit Propylen sättigt, die so erhaltene Lösung mit Wasser verdünnt und destillirt. Aus dem Destillate scheidet sich auf Zusatz von Kaliumcarbonat der Alkohol ab³⁵⁾. In den Producten der Butter- und Milchsäuregährung etc. ist derselbe dagegen nicht enthalten³⁶⁾. — Zur Darstellung des Isopropylalkohols wird ein Gemenge von 1 Vol. Aceton mit 5 Vol. Wasser bis zur Schichtenbildung der Lösung mit Natriumamalgam behandelt, abdestillirt, nach Wasserzusatz wiederum Amalgam eingetragen u. s. f., bis man an der reichlichen Entwicklung von Wasserstoff das Ende der Reaction wahrnimmt³⁷⁾. — Man erhitzt zur Darstellung 1 Thl. Isopropyljodid mit 10 Thln. Wasser und einem Ueberschuss von Bleioxydhydrat in einem Kolben unter Rückfluss im Wasserbad³⁸⁾; oder man führt die Umwandlung des Jodids in den Alkohol durch etwa 70 stündiges Erhitzen des ersteren mit der 15fachen Wassermenge auf 100° aus³⁹⁾. Der Isopropylalkohol ist eine farblose, alkoholisch riechende, aber etwas an Aceton erinnernde Flüssigkeit, brennt mit fast farbloser Flamme; er ist in Wasser in jedem Verhältniss löslich

mann, *Ebend.* 140, S. 178. — ³¹⁾ Siersch, *Ebend.* 144, S. 138; 148, S. 263. — ³²⁾ Linne-mann, *Ebend.* 161, S. 44. — ³³⁾ V. Meyer u. Forster, *Ber.* 9, S. 536. — ³⁴⁾ Butlerow u. Ossokin, *Ann. Chem.* 145, S. 257. — ³⁵⁾ Berthelot, *Ann. ch. phys.* [3] 43, p. 399. — ³⁶⁾ Bouchardat, *Ber.* 7, S. 657. — ³⁷⁾ Linnemann, *Ann. Chem.* 136, S. 38. — ³⁸⁾ Flawitzky, *Ebend.* 175, S. 380. — ³⁹⁾ Niederist, *Ebend.* 186, S. 391. — ⁴⁰⁾ Brühl, *Ebend.* 203, S. 12. — ⁴¹⁾ Pawlewsky, *Ber.* 16, S. 2635. — ⁴²⁾ Duclaux, *Ann. ch. phys.* [5] 13, p. 90. — ⁴³⁾ Erlenmeyer, *Ann. Chem.* 126, S. 308.

und daraus durch Zusatz von Kaliumcarbonat abscheidbar. In einer Chlorcalciumlösung löst er sich in der Wärme weniger als in der Kälte³⁵⁾. Siedepunkt: 81° bis 82°³⁵⁾; 82,85° (corr.)⁴⁰⁾; 82,7° bis 82,9° (Thermometer in Dampf)¹³⁾. Spec. Gew.: bei 16° = 0,7876⁴⁰⁾; bei 17° = 0,7861¹³⁾; bei 20° = 0,7887⁴⁰⁾; bei 81,3° = 0,7329¹⁵⁾. Ausdehnungskoeffizient¹³⁾:

$$V = 1 + 0,0010326t + 0,00000055810t^2 + 0,000000029236t^3.$$

Specif. Zähigkeit vergl.¹⁶⁾. Kritische Temperatur 234° bis 235°¹⁸⁾ 41). Der Gehalt einer wässrigen Lösung von Isopropylalkohol lässt sich aus dem specif. Gewicht bestimmen⁴²⁾. Spec. Gew. der wässrigen Lösung bei 15°: 0,9984 = 5 Vol.-Proc. an Isopropylalkohol. Ebenso: Spec. Gew. 0,9868 = 10 Proc.; 0,9787 = 18,2 Proc.; 0,9605 = 30 Proc.; 0,9477 = 40 Proc.; 0,9064 = 60 Proc.; 0,8584 = 80 Proc.; 0,7970 = 100 Proc. Mit Chlorcalcium vereinigt sich der Isopropylalkohol zu einer krystallisirenden Verbindung. Oxydirende Agentien führen ihn in Aceton über. Mit Brom bildet sich Aceton, Isopropylbromid etc. Es sind mehrere Hydrate des Isopropylalkohols beobachtet worden: $3C_3H_8O + 2H_2O$. Dieses Hydrat wird erhalten, wenn man die wässrige Lösung des Isopropylalkohols aus dem Wasserbade destillirt. Es siedet unter 738 mm bei 78° bis 80° und besitzt bei 15° das spec. Gew. 0,832³⁷⁾. $2C_3H_8O + H_2O$. Ein Hydrat vom Siedepunkt 80°, welches beim unvollständigen Entwässern vermittelt Kaliumcarbonat entsteht⁴³⁾. $3C_3H_8O + H_2O$. Dieses Hydrat resultirt beim Entwässern von Isopropylalkohol mit Kupfersulfat; Siedepunkt 81°; spec. Gew. bei 15° = 0,800³⁷⁾. Kft.

Propylamin. 1) Normales Propylamin $C_3H_7N = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2(NH_2)$. Wurde zuerst erhalten bei der Reduction von Cyanäthyl (Siedep. 96°) mittelst Zink und verdünnter Schwefelsäure. Man lässt den Zinkvitriol nach dem Einengen grösstentheils auskrystallisiren, scheidet den Rest durch Weingeistzusatz und schliesslich nach dem Hinzufügen von essigsaurem Natron durch Schwefelwasserstoff aus. Das Filtrat vom Schwefelzink wird durch Natronlauge zersetzt und die übergeliebende Base in Salzsäure aufgefangen. Vom Salmiak wird das salzsaure Propylamin durch Alkohol getrennt¹⁾. Cyanäthyl lässt sich leicht durch Natrium in alkoholischer Lösung in Propylamin verwandeln¹⁷⁾. Nebenher entstehen auch secundäre und tertiäre Amine, wenn man Nitrile reducirt²⁴⁾. Propylamin lässt sich auch darstellen durch Ueberführung von Propyljodid in Propylcyanat und Cyanurat und Zersetzung dieses Aethers mittelst Kalihydrat²⁾. Oder man scheidet aus dem Producte der Einwirkung von normalem Propyljodid auf alkoholisches Ammoniak die Basen ab und bereitet aus deren unter 78° siedender Fraction mittelst Oxaläthers Dipropylloxamid (Schmelzp. 161,5°), welches durch die Behandlung mit Kali, bei Gegenwart eines gleichen Gewichtes Alkohol, Propylamin liefert¹⁹⁾. Propylchlorid liefert mit einer äquivalenten Menge von wässrigem Ammoniak nur etwa $\frac{1}{6}$ primäre Base, neben secundärem und tertiärem Amin²⁰⁾. — Eine gute Darstellungsmethode beruht auf der Zersetzung des Buttersäureamids durch Brom in alkalischer Lösung. Man lässt die Mischung von 1 Mol. Normalbuttersäureamid mit 1 Mol. Brom in einen Ueberschuss von auf 60° erwärmter, 10 proc. Alkalilösung einfliessen und destillirt³⁾. — Das freie Propylamin, aus dem Chlorhydrat mit überschüssigem festen Aetzkali erhalten, ist ein wasserhelles, stark lichtbrechendes, dünnflüssiges Liquidum von stark ammoniakalischem Geruch und mit leuchtender Flamme brennbar. Siedepunkt: 49,7°¹⁾; 49° bis 50°²⁾; 47° bis 48°³⁾. Spec. Gew.: bei 0° = 0,7283; bei 21° = 0,7134²⁾. Die wässrige Lösung des Propylamins fällt die Lösungen des Eisenoxyds, Kupferoxyds, Bleioxyds, der Thonerde, des Nickel-, Kobalt- und Quecksilberoxyds, ohne dass der Niederschlag im Ueberschuss sich löst; darin löst sich jedoch der Silber-

Propylamin: 1) Mendius, Ann. Chem. 121, S. 133. — 2) Silva, JB. 1869, S. 666. — 3) A. W. Hofmann, Ber. 15, S. 769. — 4) Topsoë, JB. 1883, S. 621. — 5) Siersch, Ann. Chem. 144, S. 138. — 6) Linnemann, Ebend. 161, S. 44. — 7) V. Meyer u. Forster, Ber. 9, S. 536. — 8) Chapman u. Thorp, Ann. Chem. 142, S. 176. — 9) Pinner, Ebend. 179, S. 55. — 10) Henry, Ber. 8, S. 399. — 11) Römer, Ebend. 6, S. 1101, 786. — 12) Gautier, Ann. Chem. 149, S. 157. — 13) Siersch, Ebend. 148, S. 263. — 14) A. W. Hofmann, Ber. 15, S. 768. — 15) Duvillier u. Buisine, Ann. ch. phys. [5] 23, p. 304. — 16) Pinner, Ber. 16, S. 1654; I, S. 1660. — 17) Ladenburg, Ber. 19, S. 783. — 18) Tafel, Ebend. 19, S. 1926. — 19) Vincent, Compt. rend. 103, p. 108. — 20) Vincent, Bull. soc. chim. 46, p. 287. — 21) Pinner, Ber. 17, S. 178. — 22) V. Meyer u. Warrington, Ebend. 20, S. 505. — 23) Goldschmidt, Ebend. 20, S. 728. — 24) Pisanello, Ebend. 20, Ref. S. 202. — 25) Malbot, Compt. rend. 104, p. 998.

Lösungen erzeugte Niederschlag ¹⁾. Auch der Thonerdeniederschlag löst sich im Ueberschuss von Propylamin wieder auf ²⁾.

Salzsaures Propylamin (Propylaminchlorhydrat) $C_3H_7 \cdot NH_2 \cdot HCl$. Zerfliessliches Salz; wenig über 100° schmilzt es zu einem klaren Oel, das nach dem Erkalten krystallinisch erstarrt; vorsichtig stärker erhitzt, sublimirt es unzersetzt. Aus einer heissen, sehr concentrirten alkoholischen Lösung krystallisirt es in grossen, dünnen, quadratischen Tafeln ¹⁾.

Schwefelsaures Propylamin ist ebenfalls sehr zerfliesslich ¹⁾.

Platindoppelsalz $(C_3H_7 \cdot NH_2 \cdot HCl)_2 PtCl_4$. Niederschlag von dunkel goldgelben, glänzenden Blättchen, in heissem Wasser und Alkohol ziemlich leicht löslich; in Aether völlig unlöslich. Schiesst aus Wasser beim allmäligen Erkalten einer gesättigten Lösung in grossen, nach einer Richtung verlängerten Tafeln des klinorhombischen Systems an ¹⁾. Axen: 1,6536 : 1,4135; $\beta = 75^\circ 33,5'$ ⁴⁾.

Propylamingoldchlorid $C_3H_7 \cdot NH_2 \cdot HCl \cdot AuCl_3$. Krystallisirt klinorhombisch. Axen: 2,9405 : 1,1493; $\beta = 74^\circ 34,5'$ ⁴⁾.

Propylaminquecksilberchlorid. 1) $C_3H_7 \cdot NH_2 \cdot HCl \cdot 2HgCl_2$. Hexagonal. Axen: 1:0,5324. 2) $C_3H_7 \cdot NH_2 \cdot HCl \cdot 5HgCl_2$. Hexagonal-rhomboëdrisch. Axen: 1:1,029 ⁴⁾.

Salpetrigsaures Propylamin liefert neben Nitrosodipropylamin (s. u.) Isopropylalkohol ⁵⁾ ⁶⁾. Beim Kochen des salpetrigsauren Propylamins mit Wasser entstehen Normalpropylalkohol — Propylen — Isopropylalkohol ⁷⁾.

Dreiprocentige Chromsäurelösung führt das Propylamin bei 100° in Propionsäure über ⁸⁾.

Trichlorpropylamin $C_3H_5Cl_3N = C_3H_4Cl_3 \cdot NH_2$. Unzersetzt destillirende Flüssigkeit; das Chlorhydrat bildet in Alkohol leicht lösliche Blätter; das in Wasser und Alkohol leicht lösliche Platindoppelsalz rhombische Blättchen ⁹⁾.

Dibrompropylamin $C_3H_7Br_2N = CH_2Br \cdot CHBr \cdot CH_2(NH_2)$. Das Chlorhydrat entsteht durch directe Vereinigung von salzsaurem Allylamin in wässriger Lösung mit Brom, und krystallisirt aus Wasser in feinen Nadeln, aus Alkohol in schön ausgebildeten Prismen. Das Platinsalz $(C_3H_5Br_2 \cdot NH_2 \cdot HCl)_2 PtCl_4$ krystallisirt in schönen rothen Tafeln. Die freie Base ist ein in Wasser wenig lösliches Oel, welches beim Trocknen über Schwefelsäure verharzt ¹⁰⁾.

Chlorjodpropylaminchlorhydrat $C_3H_5ClJ \cdot NH_2 \cdot HCl$. Entsteht durch Verbindung von Chlorjod mit wässrigem salzsauren Allylamin. Harzige, nicht krystallisirende Masse. Das Platinsalz $(C_3H_5ClJ \cdot NH_2 \cdot HCl)_2 PtCl_4$ krystallisirt aus warmem Wasser in schönen gelbrothen Platten ¹⁰⁾.

Normales Dipropylamin $(CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2)_2 NH$. Das zwischen 78° und 156° siedende Basengemisch aus normalem Propyljodid und alkoholischem Ammoniak wird mit Salzsäure gesättigt, bei 105° getrocknet, mit 1 Thl. concentrirter Natriumnitrillösung vermischt, erhitzt und im luftverdünnten Raume destillirt. Das erhaltene gelbliche Oel, Nitrosodipropylamin und Tripropylamin, wird genau mit Schwefelsäure neutralisirt und im luftverdünnten Raume destillirt, wobei das Nitrosodipropylamin übergeht; dasselbe ist von hellgelber Farbe, riecht heuähnlich und ist in Wasser unlöslich; Siedepunkt $205,9^\circ$ (corr.) unter 0,758 m; spec. Gewicht bei $0^\circ = 0,931$. Durch mehrstündiges Erwärmen mit concentrirter Salzsäure geht der Nitrosokörper in salzsaures Dipropylamin über; dasselbe ist eine ammoniakalisch riechende, brennbare Flüssigkeit; Siedepunkt $97,5^\circ$ (corr.) unter 0,757 m; spec. Gew. bei $0^\circ = 0,756$. In Wasser von 23° lösen sich 4,88 Proc.; die Löslichkeit nimmt rasch ab ¹⁹⁾. Das Dipropylamin giebt mit den Salzen des Mg, Be, Zr, Fe, Cr, Mn, Co, Ni, Ur, Zn, Cd, Sn (Oxydul), Sb (Oxyd), Bi, Pb, Cu, Hg und Pd Niederschläge, unlöslich im Ueberschuss des Reagens; löslich in einem solchen sind die Niederschläge mit Al, Sn (Oxyd), Sb (Säure), Ag, Au; keinen Niederschlag geben Platinsalze ²⁰⁾.

Nitrosodipropylamin $C_6H_{14}N_2O = (C_3H_7)_2N(NO)$. Aus Propylaminnitril. In Wasser schwer lösliche Flüssigkeit. Siedepunkt 200° bis 205° . Spec. Gew. bei $14^\circ = 0,924$ ⁵⁾ ⁶⁾.

Normales Tripropylamin $(CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2)_3 N$. Man erhitzt Tetrapropylammonoxydhydrat, fängt das neben Wasser und Propylen übergehende Tripropylamin in Salzsäure auf und zerlegt das Chlorhydrat mit Natronlauge. Die aufschwimmende Base wird mit Kalihydrat getrocknet ¹¹⁾. Die Gewinnung s. auch oben unter Dipropylamin. Farblose, schwach ammoniakalisch riechende Flüssigkeit, brennt mit leuchtender Flamme; Siedepunkt 144° bis 146° ¹¹⁾, $156,4^\circ$ (corr.) unter 0,757 m; spec. Gew. bei $0^\circ = 0,771$; Löslichkeit in Wasser sehr gering: bei 20° nur 0,6 Proc. ¹⁹⁾.

Tetrapropylammoniumjodid $(C_3H_7)_4 NJ$. Man digerirt alkoholisches Am-

moniak mit Jodpropyl bei 100° , setzt die entstandenen Amine durch Natronlauge in Freiheit und mischt von Neuem mit Jodpropyl. Der Ueberschuss desselben und etwaige freie Amine werden mit Wasser abdestillirt. Das im Rückstande verbliebene Jodid bildet, aus Wasser oder Alkohol umkrystallisirt, schöne Prismen von weisser Farbe. Giebt nach Entfernung des Jods mit Chlorsilber und Zusatz von Platinchlorid einen aus rothen Krystallen bestehenden Niederschlag $[(C_3H_7)_3NCl]_2PtCl_4$. Mit feuchtem Silberoxyd wird Tetrapropylammoniumoxydhydrat in Freiheit gesetzt. Zerfliessliche Masse, zieht Kohlendioxyd aus der Luft an, fällt Metalllösungen. Zerfällt bei höherer Temperatur in Propylen, Tripropylamin und Wasser ¹¹⁾.

Propyltriäthylammoniumjodür (Triäthylpropyliumjodid) $C_3H_7(C_2H_5)_3N.J$. Wird aus Propylamin und Jodäthyl erhalten. Weisse, schwach fettglänzende, blättrige Salzmasse. Krystallisirt aus Alkohol in laugen, nadeligen Aggregaten. In Wasser und Alkohol sehr leicht löslich, kaum in Aether, nicht zerfliesslich. Es wird durch Kalilösung nicht zersetzt, giebt dagegen bei Behandlung mit Silberoxyd eine stark ätzende Lösung des Oxydhydrats. Propyltriäthylammoniumchlorür-Platinchlorid $[C_3H_7(C_2H_5)_3NCl]_2PtCl_4$ bildet dunkel orangerothe, harte Octaëder; ziemlich löslich in Wasser und Alkohol, nicht in Aether ¹⁾.

2) Isopropylamin $C_3H_7N = CH_3.CH(NH_2).CH_3$. Man lässt ein Gemisch von Isopropylcarbylamin und Salzsäure 12 Stunden stehen und erhitzt dann mehrere Stunden auf 120° bis 140° ¹²⁾ ¹³⁾. Dimethylacetoxim $CH_3.C(NO.H).CH_3$ geht bei der Reduction durch $2\frac{1}{2}$ proc. Natriumamalgam in alkoholisch-essigsaurer Lösung mit Leichtigkeit in Isopropylamin über ²²⁾ ²³⁾. Zur Darstellung lässt man die Lösung von 1 Mol. Isobuttersäureamid in 1 Mol. Brom in einen Ueberschuss von auf 60° erwärmt 10proc. Alkalilösung einfließen und destillirt ¹⁴⁾. Oder man löst 1 Thl. Acetonphenylhydrazin in 16 Thln. 96 proc. Alkohols, versetzt mit $2\frac{1}{2}$ Thln. Eisessig und lässt durch diese Flüssigkeit das $2\frac{1}{2}$ fache der theoretisch berechneten Menge eines 0,67 proc. Natrium enthaltenden Amalgams in feinem Strahl so lange durchlaufen, bis dasselbe unwirksam geworden ist. Die Temperatur hält man unter 25° . Dabei entsteht neben Anilin ganz reines Isopropylamin mit 70 Proc. der theoretischen Ausbeute ¹⁸⁾. Isopropylamin scheint sich auch in den Destillationsproducten der Schlempe aus Rübenmelasse vorzufinden ¹⁵⁾. Es stellt eine farblose, leicht bewegliche, brennbare Flüssigkeit von ammoniakalischem, etwas an Häringelake erinnernden Geruch dar, und ist mit Wasser in allen Verhältnissen mischbar. Siedep. $31,5^{\circ}$ (743 mm) ¹³⁾; 32° ¹²⁾; 31° ¹⁸⁾. Spec. Gew. bei $18^{\circ} = 0,690$.

Salzsaures Isopropylamin (Isopropylaminchlorhydrat) $C_3H_7.NH_2.HCl$. In absolutem Alkohol löslich, krystallisirt in kleinen Nadeln. Sehr zerfliesslich. Wird durch Krystallisation im luftleeren Raume in würfelförmigen Krystallen erhalten. Schmelzpunkt $139,5^{\circ}$.

Platindoppelsalz $(C_3H_7.NH_2.HCl)_2PtCl_4$. Schöne goldglänzende Schüppchen, in Wasser und Alkohol schwer löslich.

Salpetrigsaures Isopropylamin wird beim Kochen seiner wässrigen Lösung in Isopropylalkohol übergeführt ⁷⁾ ¹³⁾.

3) Propionimidoäthyläther $C_5H_{11}NO = C_2H_5.C(NH).O.C_2H_5$. Das mit Salzsäure gesättigte Gemisch von Propionitril und Alkohol erstarrt nach wochenlangem Stehen theilweise. Prismen, schmelzen unter Zersetzung gegen 92° . Liefert mit alkoholischem Ammoniak Propionamidin, dessen zerfliessliches Chlorhydrat $C_2H_5.C(NH)(NH_2).HCl$ schön krystallisirt ¹⁶⁾. Dasselbe bildet lange, breite, bei 129° schmelzende Nadeln, die leicht in Alkohol, nicht in Aether löslich sind. Platindoppelsalz $(C_2H_5N_2.HCl)_2PtCl_4$ ist in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich; gelbrothe Prismen, schmelzen bei 199° bis 200° unter langsamer Zersetzung. Essigsäureanhydrid führt das salzsaure Propionamidin (mit 1 Aeq. Natriumacetat) bei Siedetemperatur in eine in glasglänzenden Prismen krystallisierende, bei 204° schmelzende Base über: $C_6H_{13}N_3$, deren Entstehung sich leicht erklärt durch Wasserabspaltung des Monacetylderivats des „Propionamidils“, also: $(CN)_2(C_2H_5)_2(CH_3)$. Platindoppelsalz $C_6H_{13}N_3.2HCl.PtCl_4 + 3H_2O$. Leicht lösliche, schiefhombische, rothe Tafeln ¹⁶⁾ ²¹⁾. K/f.

Propylazaurolsäure s. unter Nitropropane (Bd. IV, S. 779).

Propylbenzoësauren $C_{10}H_{13}O_2$. Die p-Isopropylbenzoësaure ist die Cuminsäure s. Bd. II, S. 838.

1) p-Normalpropylbenzoësaure $CH_3.CH_2.CH_2.C_6H_4.COOH$ bildet sich bei der Oxydation von p-Propylisopropylbenzol ¹⁾ oder p-Dipropylbenzol ²⁾ mit

Propylbenzoësauren: 1) Paterno u. Spica, Ber. 1877, S. 1746. — 2) Körner, Ber.

verdünnter Salpetersäure (1 Vol. rohe concentrirte Salpetersäure verdünnt mit dem dreifachen Volum Wasser), sowie aus p-Brompropylbenzol (Siedepunkt 220°) durch Behandlung mit Natrium und Kohlensäure ³⁾).

Krystallisirt aus siedend heisser wässriger Lösung in kleinen, lebhaft glänzenden Blättchen, welche sich unter dem Mikroskop als sechsseitige, schief rhombische Prismen erweisen, aus Alkohol, Benzol, Aether oder Chloroform, worin sie leicht löslich ist, in compacteren Krystallen von gleicher Form. Sie schmilzt bei 138° bis 139° ¹⁾, 140° ²⁾ ³⁾, und sublimirt in langen breiten Nadeln. Sie ist kaum löslich in kaltem, schwer löslich in siedendem Wasser und ist mit den Wasserdämpfen flüchtig. Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat entsteht Terephthalsäure und eine in Wasser sehr leicht lösliche Säure ³⁾. — Das Bariumsalz $(C_{10}H_{11}O_2)_2 Ba + 2H_2O$ krystallisirt in grossen, weissen, atlasglänzenden Blättern oder Tafeln, ziemlich schwer löslich in Wasser ²⁾. — Das Calciumsalz $(C_{10}H_{11}O_2)_2 Ca + 3H_2O$ bildet feine, weisse, atlasglänzende Nadeln, in Wasser leichter löslich als das Bariumsalz ²⁾. — Das Ammoniumsalz ist in Wasser, Alkohol und Aether löslich ¹⁾. — Das Silbersalz $C_{10}H_{11}O_2 Ag$ ist ein weisser Niederschlag ¹⁾.

o-Normalpropylbenzoesäure $C_6H_4(C_3H_7).COOH$ (1, 2) entsteht bei der Reduction der Phthalylpropionsäure mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor, siehe Bd. V, S. 514.

Krystallisirt aus verdünntem Alkohol in feinen Blättchen und Schuppen, welche in den gewöhnlichen Lösungsmitteln leicht löslich sind, und bei 58° schmelzen ⁴⁾. C. H.

Propylbenzole s. unter Cumol (Bd. II, S. 843 u. 844).

p-Dipropylbenzol $C_{12}H_{18} = CH_3.CH_2.CH_2.C_6H_4.CH_2.CH_2.CH_3$ wurde von H. Körner ¹⁾ durch Einwirkung von Natrium auf ein Gemisch von p-Dibrombenzol und Propylbromid erhalten. Die beste Ausbeute erzielt man auf folgende Weise. In Kolben mit hohen weiten Steigrohren werden 25 g p-Dibrombenzol, 39 g Propylbromid und 14,6 g Natrium in frisch geschnittenen dünnen Scheiben mit 10 g Benzol gemischt und 24 Stunden hingestellt, darauf wird der Inhalt noch mit 10 g Propylbromid versetzt und am Rückflusskühler durch Quecksilber abgesperrt und im Paraffinbad zwei Stunden auf 120° erhitzt. Nach beendeter Erhitzen destillirt man mit freier Flamme ab und trennt das Kohlenwasserstoffgemisch durch fractionirte Destillation.

Das p-Dipropylbenzol ist eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit von aromatischem, an Sassafras erinnernden Geruch. Es erstarrt in einer Kältemischung nicht, siedet bei 220° bis 222° und verflüchtigt sich leicht mit Wasserdämpfen. Rauchende Salpetersäure giebt ein Dinitroderivat, rauchende Schwefelsäure eine Sulfosäure. Bei der Oxydation mit verdünnter Salpetersäure entsteht p-Propylbenzoesäure.

Dinitro-p-dipropylbenzol $C_6H_4(C_3H_7)_2(NO_2)_2$ bildet sich neben einem flüssigen Product beim tropfenweisen Eintragen des Kohlenwasserstoffs in rauchende Salpetersäure. Krystallisirt aus Alkohol in grossen, rechtwinkligen, farblosen Tafeln mit abgestumpften Ecken. Schmelzpunkt 65°.

p-Dipropylbenzolsulfosäure $C_6H_4(C_3H_7)_2SO_3H$ wird beim Auflösen von p-Dipropylbenzol in rauchender Schwefelsäure, Uebersättigen der Lösung mit Bleicarbonat und Zersetzen des beim Abdampfen herauskrystallisirenden Bleisalzes mit Schwefelwasserstoff erhalten. Büschel feiner, perlmutterglänzender, sehr hygroscopischer Nadeln, schmilzt bei 62°.

Bariumsalz $(C_{12}H_{17}SO_3)_2 Ba + \frac{1}{2}H_2O$. Feine, weisse, kugelig vereinigte Nadeln. — Bleisalz $(C_{12}H_{17}SO_3)_2 Pb + H_2O$, concentrisch vereinigte, hübsche seidglänzende Nadelgruppen. — Calciumsalz $(C_{12}H_{17}SO_3)_2 Ca + 9H_2O$, grosse rhombische, glänzende, farblose Prismen, welche durch zwei Domaflächen abgestumpft sind, und an der Luft durch Wasserverlust sehr bald ihren Glanz verlieren.

p-Propylisopropylbenzol $CH_3.CH_2.CH_2.C_6H_4.CH(CH_3)_2$ (1, 4) wurde von Paterno und Spica ²⁾ durch Einwirkung von Zinkäthyl auf Cymylchlorür $C_6H_4(C_3H_7)CH_2Cl$ neben einer grossen Menge höherer Condensationsproducte erhalten. Farblose Flüssigkeit, siedet bei 211° bis 213° (corr.) unter 754 mm Bar. Spec. Gew. 0,8713 bei 0°. Bei der Oxydation wird p-Propylbenzoesäure gebildet.

Propylmethylbenzol, Propyltoluol s. unter Cymol (Bd. II, S. 901).

1878, S. 1866. — ³⁾ R. Meyer, J. pr. Chem. [2] 34, S. 101. — ⁵⁾ Gabriel u. Michael, Ber. 1878, S. 1014.

Propylbenzole: ¹⁾ Ber. 1878, S. 1863. — ²⁾ Ber. 1876, S. 581; 1877, S. 1746.

Propyldimethylbenzol (symm.) $C_6H_3(C_2H_5)(CH_3)_2$ und Dipropylmethylbenzol $C_6H_3(C_2H_5)_2CH_3$ s. unter Homologe des Mesitylens (Bd. IV, S. 338). C. H.

Propylbernsteinsäuren s. unter Pimelinsäuren (Bd. V, S. 600 u. 601).

Propylbromal s. unter Propionaldehyd (Bd. V, S. 814).

Propylbromid, Propylchlorid s. unter Propan.

Propylcarbinole nennt man die ziemlich zahlreichen, das Propyl- oder Isopropylradical enthaltenden secundären und tertiären Alkohole.

Methylpropylcarbinol und Methylisopropylalkohol (Amylenhydrat) s. unter Amylalkohole (Bd. I, S. 424 u. 425).

Dimethylpropylcarbinol und Dimethylisopropylcarbinol (C_8H_{17}) (CH_3)₂COH s. unter Caprylalkohole (Bd. II, S. 403).

Aethylpropylcarbinol (C_8H_{17}) (C_2H_5)CHOH entsteht bei der Reduction von Aethylpropylketon mittelst Natriumamalgam¹⁾ 2). Farblose Flüssigkeit vom Siedepunkt 135° (corr.); spec. Gew. 0,8335 bei 0°, 0,8188 bei 20°¹⁾. Chromsäure oxydirt es zu Propionsäure und Aethylpropylketon.

Dipropylcarbinol und Diisopropylcarbinol, Methyläthylpropylcarbinol und Methyläthylisopropylcarbinol s. unter Oenanthylalkohole (Bd. IV, S. 843 u. 845).

Diäthylpropylcarbinol, tertiärer Caprylalkohol s. Bd. II, S. 417.

Propylhexylcarbinol (C_8H_{17}) (C_6H_{13})CHOH entsteht neben normalem Heptylalkohol beim Zusammenbringen von Oenanthol mit Zinkpropyl und Zerlegen der nach 3 Wochen gebildeten Verbindung mit Wasser³⁾. Dickes Oel vom Siedepunkt 210° bis 211°. Spec. Gew. 0,839 bei 0°, 0,826 bei 20° bezogen auf Wasser von 0°. Giebt bei der Oxydation Propylhexylketon $C_8H_{17}CO.C_6H_{13}$, eine bei 206° bis 207° siedende Flüssigkeit³⁾. C. H.

Propylcarbylamin s. unter Propylcyanide.

Propylcyanid. 1) Butyronitril (Normalpropylcyanid, Cyanpropyl) $CH_3.CH_2.CH_2.CN$. Man erhält diesen Körper durch Destillation von Ammoniumbutyrat oder Butyramid mit wasserfreier Phosphorsäure als leicht bewegliche Flüssigkeit, deren Geruch an Benzaldehyd erinnert. Siedepunkt 118,5°. Spec. Gew. bei 12,5° = 0,795. Durch Kalilauge wird das Cyanpropyl beim Kochen unter Ammoniakentwicklung in buttersaures Salz übergeführt^{1) 2) 3) 4)}. — γ -Chlorbutyronitril $CH_2Cl.CH_2.CH_2.CN$ bildet eine in Wasser unlösliche, in Alkohol und Aether lösliche Flüssigkeit vom Siedepunkt 195° bis 197° und vom spec. Gew. 1,162 bei 10°⁵⁾. — Isocyanpropyl (Propylcarbylamin) $C_3H_7.NC$ erhält man durch Erhitzen von Brompropyl mit Cyansilber und Rectificiren über Cyankalium als unangenehm riechendes, bei 85° bis 100° siedendes Liquidum⁴⁾. — Propylsulfoeyanid (Schwefelcyanpropyl) $C_3H_7.S.CN$ bildet sich, wenn man Brompropyl mit einer alkoholischen Lösung von Sulfocyanalkalium auf 100° erwärmt, als ein in Wasser unlösliches, bei 163° siedendes Oel⁴⁾.

2) Isobutyronitril (Isopropylcyanid, Cyanisopropyl) $CH_3.CH(CN).CH_3$. Entsteht neben Isopropyläthoxyd und Propylen bei Einwirkung von Isopropyljodid auf Cyankalium in alkoholischer Lösung, ist in der zwischen 65° und 90° siedenden Fraction enthalten und geht beim Kochen mit Kalilauge in isobuttersaures Kali über⁶⁾. Rein erhält man die Substanz, wenn man Kaliumsulfocyanat mit Isobuttersäure destillirt, die Isobuttersäure aus dem unter 200° übergehenden Antheil des Productes mit Natronlauge entfernt, und die auf der Salzlösung schwimmende, eigenthümlich aromatisch riechende Flüssigkeit fractionirt, wobei das Isobutyronitril alsbald zwischen 107° und 108° übergeht⁷⁾. — Isocyanisopropyl (Isopropylcarbylamin) $(CH_3)_2CH.NC$ wird dargestellt, indem man 1 Mol. Isopropyljodid mit 2 Mol. trockenem Cyansilber in Kochsalzlösung auf 108° erwärmt; das entstandene krystallinische Doppelsalz wird mit einer concentrirten Cyankaliumlösung zersetzt und das abgeschiedene Oel nach dem Waschen und Trocknen rectificirt. Es bildet dann eine in Wasser fast unlösliche Flüssigkeit,

Propylcarbinole: 1) Völker, Ber. 1875, S. 1019. — 2) Oechsner, Bull. soc. chim. 25, p. 7. — 3) Wagner, J. russ. Ges. 16, S. 329; JB. 1884, S. 1349.

Propylcyanid: 1) Dumas, Malaguti, Leblanc, Compt. rend. 25, p. 442, 658. — 2) Dumas, Ann. Chem. 64, S. 334. — 3) A. W. Hofmann, Ebend. 65, S. 55. —

4) Schmitt, Zeitschr. Chem. 1870, S. 576. — 5) Henry, Bull. soc. chim. 45, p. 341. —

6) Markownikoff, Ann. Chem. 138, S. 374. — 7) Letts, Ber. 5, S. 671. — 8) Gautier, Ann. Chem. 149, S. 155. — 9) Henry, Ber. 2, S. 495. — 10) Gerlich, Ann. Chem. 178, S. 80.

welche den Geruch der Carbylamine besitzt und bei 87° siedet⁹⁾. Durch längeres Erhitzen mit Salzsäure giebt es Ameisensäure und Isopropylamin. — Isopropylsulfoeyanid (Schwefelcyanisopropyl) $(\text{CH}_3)_2\text{CH}.\text{S}.\text{CN}$ wird in entsprechender Weise wie sein Isomeres dargestellt und bildet eine bei 151° bis 152° siedende, übelriechende Flüssigkeit vom spec. Gew. 0,989 bei 0° . Durch siedendes Wasser, leichter noch durch nascirenden Wasserstoff wird es in Isopropylsulhydrat umgewandelt⁹⁾ ¹⁰⁾.

Kft.

Propylen (Allylwasserstoff, Methyläthylen) $\text{C}_3\text{H}_6 = \text{CH}_2.\text{CH}:\text{CH}_2$. Das höhere Homologon des Aethylens, das Propylen, ist zuerst von Reynolds als Zersetzungsproduct des Amylalkohols beobachtet worden. Leitet man denselben durch eine rothglühende Glasröhre, so erhält man ein Gasgemenge, aus welchem nach der Behandlung mit Brom bei 143° siedendes Propylenbromid isolirt werden kann, welches im günstigen Falle (bei nicht zu hoch gesteigerter Temperatur) ungefähr der Hälfte des Gasgemenges entspricht, das demnach zum Theil aus Propylen (neben Methan und Kohlendioxyd) besteht¹⁾. Propylen entsteht auch neben Paraffinen, sowie Aethylen, Butylen und Amylen beim Durchleiten der Dämpfe von unterhalb 50° siedendem Petroleum durch glühende Röhren, wie sich das ebenfalls mit Hilfe der Bromide nachweisen lässt²⁾. Bei der trocknen Destillation eines Gemenges von essigsäurem und oxalsäurem Salz mit alkalischer Basis wird das Aceton durch Kohlenoxyd zu Propylengas reducirt, welches sich leicht mit Hilfe des Bromids nachweisen lässt³⁾. Ueberhaupt ist Propylen eines der Zersetzungsproducte vieler organischer Substanzen bei höheren Temperaturen; immer entsteht es neben anderen, schwierig oder gar nicht davon zu trennenden Gasen. In wechselnden Mengen ist es deshalb auch in Leuchtgas enthalten. Beim starken Erhitzen von Glycerin mit Zinkstaub befindet sich das Propylen unter den Zersetzungsproducten⁴⁾ ⁸³⁾ ⁸⁴⁾. Ein und dasselbe Propylen bildet sich aus den vier isomeren Dichlorpropanen, gleichgültig, welchem derselben man das Chlor mit Hilfe von Natrium entzieht⁵⁾ ⁶⁾. Es kann ferner durch Einwirkung von Zinkäthyl auf Dichloracetal⁷⁾, oder auf Perchlormethan (zugleich mit Aethylen)⁸⁾, oder auf Bromoform (zugleich mit Aethylbromid)⁹⁾ erhalten werden. Durch Erwärmen mit Phosphorsäureanhydrid wird Thymol in Kresol und Propylen zerlegt¹⁰⁾. Erhitzt man 8 Thle. Isopropyljodid mit einer Lösung von 5 Thln. Kalihydrat in Alkohol auf dem Wasserbade, so beginnt die Propylenentwicklung schon zwischen 40° und 50° ¹¹⁾; ebenso leicht kann man das Gas aus Normalpropyljodid darstellen¹²⁾. Beim Auftröpfeln von Propylalkohol auf stark erhitztes Chlorzink bildet sich Propylen¹³⁾; ferner als Nebenproduct bei der Bereitung von Allyljodid aus Glycerin und Jodphosphor¹⁴⁾. Bringt man Allyljodid mit etwas Zink und verdünnter Schwefelsäure zusammen, so wird bei gelindem Erwärmen das Allyljodid zersetzt und das sich entwickelnde Gas besteht zu $\frac{1}{4}$ aus Propylen¹⁵⁾. Für die Darstellung von Propylen aus Allyljodid ist es am bequemsten, eine Lösung von Allyljodid in Eisessig auf granulirtcs Zink fließen zu lassen. Nach jedem neuen Zusatz von Jodid findet darauf unter Erwärmung reichliche Gasentwicklung statt¹⁶⁾.

Propylen: ¹⁾ Reynolds, Ann. Chem. 71, S. 119; 77, S. 118. — ²⁾ Prunier, JB. 1873, S. 347; Bull. soc. chim. 19, p. 109. — ³⁾ Dusart, Ann. ch. phys. [3] 45, p. 339. — ⁴⁾ Kerstein, Ber. 9, S. 898. — ⁵⁾ Reboul, Ann. ch. phys. [5] 14, p. 488. — ⁶⁾ Friedel u. Ladenburg, Zeitschr. Chem. 1868, S. 48. — ⁷⁾ Paternò, Ann. Chem. 150, S. 134. — ⁸⁾ Beilstein u. Rieth, Ebend. 124, S. 242. — ⁹⁾ Alexejeff u. Beilstein, Compt. rend. 58, p. 171. — ¹⁰⁾ Engelhardt u. Latschinoff, Zeitschr. Chem. 1869, S. 816. — ¹¹⁾ Erlenmeyer, Ann. Chem. 139, S. 228. — ¹²⁾ Freund, Monatsh. Chem. 3, S. 633. — ¹³⁾ Le Bel u. Greene, Am. Chem. J. 2, p. 23. — ¹⁴⁾ Oppenheim, Ann. Chem. Suppl. 6, S. 354. — ¹⁵⁾ Berthelot u. Luca, Ann. ch. phys. [3] 43, p. 257. — ¹⁶⁾ Linnemann, Ann. Chem. 161, S. 54. — ¹⁷⁾ Gladstone u. Tribe, Ber. 6, S. 1551. — ¹⁸⁾ Friedel u. Silva, Compt. rend. 76, p. 1594. — ¹⁹⁾ Beilstein u. Wiegand, Ber. 15, S. 1498. — ²⁰⁾ Nadeschdin, J. russ. chem. Ges. 15 [2], S. 28. — ²¹⁾ Berthelot, Ann. ch. phys. [5] 23, p. 184. — ²²⁾ Zeidler, Ann. Chem. 197, S. 249. — ²³⁾ Prunier, Compt. rend. 76, p. 98. — ²⁴⁾ Birnbaum, Ann. Chem. 145, S. 72. — ²⁵⁾ Freund, Monatsh. Chem. 3, S. 626. — ²⁶⁾ Reboul, Ann. ch. phys. [5] 14, p. 462. — ²⁷⁾ Friedel, Ann. Chem. 134, S. 264. — ²⁸⁾ Oppenheim, Ebend. Suppl. 6, S. 357. — ²⁹⁾ Claus, Ebend. 191, S. 52. — ³⁰⁾ Linnemann, Ebend. 138, S. 124. — ³¹⁾ Oppenheim, Ebend. 140, S. 204; 142, S. 264. — ³²⁾ Tollens, Ebend. 156, S. 151. — ³³⁾ v. Gegerfeldt, Ebend. 154, S. 247; Eltekoff, J. russ. chem. Ges. 14, S. 394. — ³⁴⁾ Brühl, Ann. Chem. 200, S. 179. — ³⁵⁾ Zander, Ebend. 214, S. 142, 145. — ³⁶⁾ Oppenheim, Ber. 2, S. 46; Tollens, Ebend. 2, S. 82. — ³⁷⁾ Cahours u. Hofmann, Ann. Chem. 102, S. 290. — ³⁸⁾ Oppenheim, Ebend. 133, S. 383. — ³⁹⁾ Henry.

Bringt man unter sorgfältiger Abkühlung Zink in eine alkoholische Lösung von Allyljodid, so entwickelt sich in wenigen Minuten beinahe die ganze, der Theorie nach aus dem verwendeten Jodid darstellbare Menge von Propylen¹⁷⁾. Das Gas kann durch Waschen mit wässerigem Alkohol und nachher mit Wasser ganz rein gewonnen werden. Zur Darstellung des Propylens kann man auch 250 g Isopropylalkohol 24 Stunden mit 650 g geschmolzenem Chlorzink stehen lassen und das Gemisch hierauf erwärmen, wobei sich Propylen sehr regelmässig entwickelt¹⁸⁾. Eine empfehlenswerthe Methode ist ferner die, das Propylen durch allmähliges Zutropfen von Propylalkohol zu Phosphorsäureanhydrid darzustellen¹⁹⁾.

Das Propylen bildet noch bei -40° ein farbloses Gas, kann indessen durch Druck leichter als Kohlendioxyd condensirt werden. Der absolute Siedepunkt liegt bei 93° ²⁰⁾. Das specif. Gewicht des Gases wurde gefunden = 1,498 (ber. 1,478). Wasser absorbirt davon $\frac{1}{10}$ bis $\frac{1}{6}$ seines Volumens, wasserfreier Alkohol das 12- bis 13fache, krystallisirbare Essigsäure das fünffache. Durch rauchende oder concentrirte Schwefelsäure wird es vollständig absorbirt. Mit Chlor und Brom vereinigt es sich leicht direct unter Bildung von Additionsproducten, welche denen des Aethylens durchaus ähnlich sind. Mit Jod auf 50° bis 60° erwärmt oder dem Sonnenlichte ausgesetzt, verbindet es sich ebenfalls¹⁵⁾. Durch directe Vereinigung mit den Halogenwasserstoffsäuren erhält man Ester des Isopropylalkohols. Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat oder mit Chromsäure bilden sich: Essigsäure, Ameisensäure, Oxalsäure und Kohlensäure²²⁾. Die Verbrennungswärme von Propylen aus Propylenjodid und Quecksilber mit rauchender Salzsäure beträgt 505,9 Cal.²¹⁾.

Ueber Polymerisationsproducte des Propylens ist wenig bekannt; dieselben bilden sich bei der Einwirkung von nascirendem Wasserstoff auf Propylenbromid und zerlegen sich in einen bei 70° bis 80° und einen bei 330° bis 340° , sowie einen noch höher siedenden Antheil²³⁾.

Wenn man Propylengas in eine salzsaure Lösung von Platinchlorür leitet und dann Chlorkalium hinzufügt, so erhält man ein in gelben Tafeln krystallisirendes Doppelsalz, das Propylenkaliumplatinchlorür $\text{PtCl}_2 \cdot \text{C}_3\text{H}_6 \cdot \text{KCl} + \text{H}_2\text{O}$ ²⁴⁾.

Entgegen den obigen Angaben über die Zerlegung der Dichlorpropane durch Natrium entsteht beim Erhitzen von 28 Thln. Trimethylenbromid $\text{C}_3\text{H}_7\text{Br}$. $\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2$ Br mit 1 Thl. Natrium das mit dem Propylen isomere Trimethylen $\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2$, ein Gas, welches sich mit Brom, viel langsamer als das Propylen, zu Trimethylenbromid verbindet und mit Jodwasserstoff Normalpropyljodid liefert²⁵⁾.

Ber. 3, S. 351, 598. — ⁴⁰⁾ Friedel u. Silva, Compt. rend. 73, p. 955; 74, p. 805; 75, p. 81. — ⁴¹⁾ Pfeffer u. Fittig, Ann. Chem. 135, S. 359. — ⁴²⁾ Reboul, Ann. ch. phys. [3] 60, p. 42. — ⁴³⁾ Claus, Ann. Chem. 170, S. 126. — ⁴⁴⁾ Henry, Ber. 5, S. 187; Compt. rend. 94, p. 1428. — ⁴⁵⁾ Claus u. Kölver, Ber. 5, S. 358. — ⁴⁶⁾ Hartenstein, J. pr. Chem. [2] 7, S. 310. — ⁴⁷⁾ Krämer u. Pinner, Ann. Chem. 158, S. 47; Pinner, Ebend. 179, S. 44. — ⁴⁸⁾ Pinner, Ber. 8, S. 898; 14, S. 1081. — ⁴⁹⁾ Geuther u. Hübner, Ann. Chem. 114, S. 36; Geuther, Zeitschr. Chem. 1865, S. 25. — ⁵⁰⁾ Aronstein, Ann. Chem. Suppl. 3, S. 181. — ⁵¹⁾ Fittig u. Borsche, Ebend. 133, S. 117. — ⁵²⁾ Pinner, Ber. 5, S. 207. — ⁵³⁾ Reboul, Ann. ch. phys. [5] 14, p. 479. — ⁵⁴⁾ Reboul, Ebend. p. 474. — ⁵⁵⁾ Erlenmeyer u. Müller, Ber. 15, S. 49. — ⁵⁶⁾ Hofmann u. Cahours, Ann. ch. phys. [3] 50, p. 432. — ⁵⁷⁾ Grosheintz, Bull. soc. chim. 30, p. 98. — ⁵⁸⁾ Henry, Ber. 2, S. 637. — ⁵⁹⁾ Hübner u. Müller, Zeitschr. Chem. (N. F.) 6, S. 344. — ⁶⁰⁾ Pribram u. Handl, Monatsh. Chem. 2, S. 660. — ⁶¹⁾ Henry, Ann. Chem. 154, S. 371; Ber. 14, S. 404. — ⁶²⁾ Reboul, Ann. ch. phys. [3] 60, p. 5; Ann. Chem. Suppl. 1, S. 230. — ⁶³⁾ Oppenheim, Ebend. 132, S. 126. — ⁶⁴⁾ Linnemann, Ebend. 136, S. 56. — ⁶⁵⁾ Oppenheim, Zeitschr. Chem. 1865, S. 719; vergl. Pinner, Ann. Chem. 179, S. 59. — ⁶⁶⁾ Henry, Ber. 7, S. 761. — ⁶⁷⁾ Merz u. Weith, Ebend. 11, S. 2242. — ⁶⁸⁾ Friedel, Ann. Chem. 112, S. 237. — ⁶⁹⁾ Henry, Compt. rend. 95, p. 849. — ⁷⁰⁾ Henry, Bull. soc. chim. 39, p. 526. — ⁷¹⁾ Oppenheim, Compt. rend. 61, p. 855. — ⁷²⁾ Semenoff, Ebend. 61, p. 646. — ⁷³⁾ Kanonnikoff u. Saytzeff, Ann. Chem. 185, S. 191. — ⁷⁴⁾ Henry, Ber. 14, S. 403. — ⁷⁵⁾ Romburgh, Ebend. 16, S. 392. — ⁷⁶⁾ Zander, Ann. Chem. 214, S. 146. — ⁷⁷⁾ Niederist, Ebend. 196, S. 350. — ⁷⁸⁾ Montgolfier u. Giraud, Compt. rend. 88, p. 653. — ⁷⁹⁾ Oppenheim, Bull. soc. chim. 4, p. 434. — ⁸⁰⁾ Liebermann, Ann. Chem. 135, S. 273. — ⁸¹⁾ Henry, Ber. 17, S. 1132. — ⁸²⁾ Romburgh, Rec. trav. chim. 1, p. 233 bis 238; Ber. 16, S. 392. — ⁸³⁾ Beilstein u. Wiegand, Ber. 15, S. 1498. — ⁸⁴⁾ Claus, Ebend. 18, S. 2931.

Substitutionsproducte.

Einige von den Körpern, welche als Substitutionsproducte des Propylens aufzufassen sind, wurden auf Grund ihrer genetischen Beziehungen bereits gelegentlich des Glycerins (vergl. Bd. III, S. 426) sowie bei den Allylverbindungen (vergl. Bd. I, S. 308 ff.) behandelt; andere gehören zu den Derivaten des Propargylalkohols. Diese Substanzen werden der Uebersichtlichkeit wegen im Folgenden nochmals kurz mit aufgeführt und besprochen; doch muss für dieselben namentlich wegen der Literaturangaben auch auf die früheren Artikel (Allylbromür, Allylchlorür, Allyljodür, Glycidverbindungen) verwiesen werden.

Monochlorpropylen C_3H_5Cl . Existirt in drei isomeren Formen.

1) α -Chlorpropylen $CH_3.CH:CHCl$ ²⁶⁾. Reines α -Chlorpropylen erhält man durch fünfständiges Erhitzen von Propylidenchlorid mit überschüssigem alkoholischen Kali im Einsammelrohr auf 100°. Wenn man auf gewöhnliches Propylenchlorid alkoholisches Kali einwirken lässt, so entsteht wenig α -Chlorpropylen neben viel β -Chlorpropylen; das letztere vereinigt sich mit Bromwasserstoff, leichter als die α -Modification, zu einem bei 93° siedenden Chlorbromacetol, worauf eine Trennung der beiden Isomeren beruht. Das α -Chlorpropylen bildet eine leicht bewegliche Flüssigkeit, die bei 35° bis 36° siedet. Mit Bromwasserstoff verbindet es sich zu einem bei 110° siedenden Propylidenchlorobromid $CH_3.CH_2.CHClBr$ neben wenig α -Chlor- β -Brompropan (Siedepunkt 120°). Brom liefert ein bei 177° bis 177,5° siedendes α -Chlorpropylenbromid $CH_3.CHBr.CHClBr$. Mit alkoholischem Kali liefert α -Chlorpropylen bei 130° bis 140° Allylen²⁶⁾.

2) β -Chlorpropylen $CH_3.CCl:CH_2$. Bei der Einwirkung von Phosphor-pentachlorid auf Aceton destillirt leicht flüchtiges Chlorpropylen in eine gut zu kühlende Vorlage über. Das Chloracetol, welches im Reactionsgefäß zurückbleibt, wird durch Behandlung mit alkoholischem Kali ebenfalls in β -Chlorpropylen übergeführt^{27) 28)}. Siedepunkt 23°. Spec. Gew.: bei 0° = 0,931; bei 9° = 0,918²⁹⁾. Mit Natriumalkoholat bei 120° liefert es Allylen^{28) 29)}. Durch Vermischen mit Schwefelsäure und nachheriges Destilliren mit viel Wasser erhält man Aceton³⁰⁾; ebenso auch beim 30ständigen Erhitzen mit viel Wasser auf 140° bis 180°¹⁹⁾. Das β -Chlorpropylen wird durch unterchlorigsaures Quecksilberoxyd in Monochloracetol verwandelt. Mit essigsaurem Quecksilberoxyd und Eisessig giebt es bei 100° ebenfalls Aceton³⁰⁾. Bromwasserstoff liefert in der Kälte Chlorbromacetol²⁶⁾; Jodwasserstoff: Chlorjodacetol²⁸⁾. Chlor wirkt im Dunkeln substituierend, während es im Sonnenlicht einfach addirt wird.

γ -Chlorpropylen (Allylchlorid, Allylchlorür, Chlorallyl) $CH_2:CH.CH_2Cl$ (vergl. Bd. I, S. 309). Man vermischt Allyljodid in alkoholischer Lösung mit Quecksilberchlorid, destillirt, fällt durch Wasserzusatz aus und rectificirt³¹⁾. Man lässt Allylalkohol langsam zu überschüssigem Phosphor-pentachlorid fließen³²⁾, oder erhitzt denselben unter Druck mit concentrirter Salzsäure während einiger Stunden auf 100°^{33) 34)}. Das Allylchlorid^{37) 38)} bildet eine stechend riechende Flüssigkeit; Siedepunkt³⁶⁾: 44° bis 45°³¹⁾; 44,5° bis 44,7° unter 744 mm³⁴⁾; 46°³²⁾. Spec. Gew.: bei 0° = 0,955; bei 19,3° = 0,9371; bei 46° = 0,9002. Ausdehnungs-coefficient: $V = 1 + 0,0013218t + 0,0000050781t^2 - 0,000000041915t^3$ ³⁵⁾. Das Allylchlorid verbindet sich mit Salzsäure zu Propylenchlorid; mit rauchender Bromwasserstoffsäure zu normalem Propylenchlorobromid $CH_3Cl.CH_2.CH_2Br$ neben wenig $CH_3Cl.CHBr.CH_3$; Jodwasserstoffsäure und Allylchlorid setzen sich zu Chlorwasserstoff und Jodallyl um, welches letztere sofort durch überschüssige Säure hydrogenirt wird, wobei Jodisopropyl entsteht. Mit alkoholischem Kali giebt es bereits unterhalb 100° Allyläthyläther (Unterschied von Chlorpropylen)³¹⁾. Beim Erwärmen mit Schwefelsäure wird etwas Propylenchlorid gebildet; wenn man die hauptsächlich entstandene Chlorallylschwefelsäure mit der acht- bis zehnfachen Menge Wasser destillirt, so geht Propylenchlorhydrin $C_3H_7Cl(OH)$ über³⁹⁾. Mit Brom verbindet sich Allylchlorid^{38) 36)} zu $C_3H_7ClBr_2$ (Siedepunkt 195°). Mit unterchloriger Säure erhält man Allylalkoholchlorid $C_3H_7Cl_2O$ ³³⁾. Mit Chlorjod verbindet es sich zu einem Bichlorjodhydrin³⁹⁾.

Dichlorpropylen $C_3H_4Cl_2$. Vier von den fünf theoretisch möglichen Isomeren sind bekannt.

1) α -Epidichlorhydrin (α -Chlorallylchlorid, Dichlorglycid, zweifach-salzsaurer Glycidäther) $CH_2:CCl.CH_2Cl$ (vgl. Bd. III, S. 427). Bildet sich bei Einwirkung von Kalihydrat auf Trichlorhydrin (neben Spuren des β -Epidichlorhydrins)⁴⁰⁾; man kann zur Darstellung auch etwas mehr als die berechnete Menge Natronhydrat in erbsengrossen Stücken in Trichlorhydrin eintragen: die Reaction ist bei weitem nicht so stürmisch, und man erhält viel weniger Nebenproducte

als bei Anwendung von Kalihydrat⁴¹⁾. α -Epidichlorhydrin entsteht ferner bei Behandlung des Chlormethylchloracetols mit alkoholischem Kali neben Allylendichlorid, ferner, wenn man im Dunkeln oder in sehr schwachem Lichte Chlor in mit Eis gekühltes Monochlorpropylen (aus Aceton) einleitet. Siedep. 94°. Spec. Gew.: bei 0° = 1,236; bei 25° = 1,204. Verbindet sich mit Chlor zu Tetrachlorpropan (Siedep. 164°) und mit Brom zu Dichlordibrompropan (Siedep. 205°); mit Chlorwasserstoff zu Monochlormethylchloracetol (Siedep. 125°). Mit alkoholischem Kali entsteht $C_3H_4Cl.O.C_2H_5$. Siedep. 110°⁴⁰⁾. Unterchlorige Säure gibt symmetrisches Dichloracetol $CH_2Cl.CO.CH_2Cl$ und Allylentetrachlorid $CH_2Cl.CCl_2.CH_2Cl$ (Siedepunkt 164°)⁴⁴⁾. Mit Natrium entsteht Allylgas, welchem Propylen beigemengt ist⁴¹⁾. Successive Behandlung mit Schwefelsäure und Wasser liefert Monochloracetol⁴⁴⁾. Durch Behandlung mit Cyankalium und nachherige Verseifung resultiren Tricarballesäure und etwas Oxycrotonsäure⁴³⁾.

2) β -Epidichlorhydrin (β -Chlorallylchlorid, Isodichlorglycid) $CHCl:CH.CH_2Cl$ (vergl. Bd. III, S. 428). Wird am besten aus symmetrischem Dichlorhydrin und Phosphorpentoxyd erhalten. Siedepunkt: 109°⁴⁶⁾, 106°⁴⁰⁾. Spec. Gew.: bei 0° = 1,250; bei 25° = 1,218⁴⁰⁾. Beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure (bei 6° gesättigt) auf 100° bis 150° wird das β -Epidichlorhydrin geschwärzt, ohne sich jedoch mit Chlorwasserstoff zu verbinden. Natrium liefert symmetrisches Allylen⁴⁰⁾.

3) Allylendichlorid $CH_2.OCl:CHCl$. Entsteht beim Erhitzen von Monochlormethylchloracetol $CH_3.CCl_2.CH_2Cl$ mit Wasser, neben α -Epidichlorhydrin; ebenso, aber in vorwiegender Menge bei Einwirkung von alkoholischem Kali auf das gleiche Material. Es siedet bei 75° und wird durch Fractioniren gereinigt⁴⁰⁾. Mit Brom verbindet es sich nur träge zu einem bei 190° siedenden Dichlordibrompropan. — Allylendichlorid entsteht auch aus Butyrylchloral und Kalilauge, oder aus trichlorbuttersaurem Silber und Wasser⁴⁷⁾. — Trägt man in Allylendichlorid in benzolischer Lösung Natrium ein, so scheidet sich die Verbindung $C_3H_4Cl_2Na_2$ ab, welche mit Wasser, Alkohol oder Aether Allylen liefert. Mit Kohlendioxyd geht dieselbe in Tetrolsäure über⁴⁸⁾. Beim Kochen mit Allylendichlorid entwickelt Natrium Allylen.

4) Allylidenchlorid (Acroleinchlorid) $CH_2:CH.CHCl_2$ entsteht aus Acrolein und Phosphorpentachlorid neben β -Epidichlorhydrin und β -Chlorpropylenidenchlorid⁴⁹⁾. Siedepunkt 84,4° (corr.). Spec. Gew. bei 24,5° = 1,170. Ammoniak giebt bei 100° Acroleinammoniak. Durch alkoholisches Kali wird das Allylidenchlorid in $C_3H_4Cl.O.C_2H_5$ (Siedepunkt 115° bis 120°) verwandelt (neben wenig C_3H_5Cl). Mit Natriumalkoholat erhält man $C_3H_4(O.C_2H_5)_2$ ⁵⁰⁾. Durch Erwärmen mit concentrirter Chlorwasserstofflösung wird es in das isomere β -Epidichlorhydrin übergeführt.

Trichlorpropylen $C_3H_3Cl_3$. 1) α -Trichlorpropylen, wahrscheinlich $CH_2.CCl:CCl_2$. Aus zweifach-gechlortem Chloracetol $CH_3.CCl_2.CHCl_2$ und alkoholischem Kali, deren Wechselwirkung schon bei gewöhnlicher Temperatur stattfindet. Flüssigkeit, die bei 115° bis 116° siedet. Spec. Gew. bei 14° = 1,387. Mit Chlor entsteht ein krystallinisches Additionsproduct⁵¹⁾.

2) $\alpha\beta\gamma$ -Trichlorpropylen $CH_2Cl.CCl:CHCl$ wird aus α -Tetrachlorglycid $CH_2Cl.CCl_2.CH_2Cl$ und alkoholischem Kali, deren Wechselwirkung ohne Erwärmung sich vollzieht, erhalten. Flüssigkeit vom Siedepunkt 142°. Spec. Gew. bei 20° = 1,414⁴¹⁾.

3) Ein Trichlorpropylen vom Siedepunkt 138° bis 140° entsteht aus rohem Butyrylchloral und Natronlauge⁵²⁾.

Tetrachlorpropylen $C_2H_2Cl_4$. Das aus Dichloracetol und Phosphorpentachlorid entstehende Pentachlorpropan $C_3H_2Cl_5$ giebt mit alkoholischem Kali ein flüssiges Tetrachlorpropylen $C_2H_2Cl_4$ vom Siedepunkt 165°⁵¹⁾.

Monobrompropylen C_3H_5Br . Ist in drei Modificationen bekannt.

1) α -Brompropylen $CH_3.CH:CHBr$. Beim Behandeln von Propylenbromid mit alkoholischem Kali entsteht ein Gemenge von α - und β -Brompropylen, welches man 5 bis 6 Tage mit etwa dem fünffachen Volumen gesättigter Bromwasserstofflösung zusammenstehen lässt. Letztere verbindet sich vorzugsweise mit der β -Modification, so dass man dieselbe ganz beseitigen kann, besonders wenn man einen Theil der α -Modification opfert. Nach dem Waschen und Trocknen destillirt man das α -Brompropylen ab, und erhält dasselbe alsbald als eine unter 740 mm bei 59,5° bis 60° siedende Flüssigkeit. Spec. Gew. bei 19,5° = 1,428⁵³⁾. Wenn man $\alpha\beta$ -Dibrombuttersäure mit 10 Thln. Wasser und $\frac{1}{2}$ Molekulargewicht Natriumcarbonat der Destillation unterwirft, so erhält man im Destillat Propylaldehyd und

in grösserer Menge α -Brompropylen⁶⁵⁾. Dasselbe nimmt 1 Molekül Brom auf; durch alkoholisches Kali wird es in Allylen umgewandelt; Bromwasserstoff wird ihm auch beim Erhitzen mit wenig überschüssigem Triäthylamin im geschlossenen Rohr entzogen⁶⁵⁾.

2) β -Brompropylen (Bromwasserstoffallylen) $\text{CH}_2\text{.CBr:CH}_2$. Entsteht neben der α -Modification aus Propylenbromid und alkoholischem Kali (s. oben). Bildet sich durch directe Vereinigung von Allylen und Bromwasserstoff neben Bromacetyl. Von diesem letzteren geht man am besten zum Zweck der Darstellung aus, indem man dasselbe 5 bis 6 Stunden mit der berechneten Menge Natriumäthylat auf 100° erhitzt. Bewegliche Flüssigkeit von angenehmem, durchaus nicht knoblauchähnlichem Geruch, unlöslich in Wasser, unter 742 mm bei 47° bis 48° siedend. Spec. Gew.: bei $9^\circ = 1,39$; bei $20^\circ = 1,362$. Verbindet sich in der Kälte und Wärme leicht mit Bromwasserstoff zu Bromacetyl; vereinigt sich auch direct mit Brom. Mit alkoholischem Kali und Triäthylamin erhält man Allylen⁶⁴⁾.

3) γ -Brompropylen (Allylbromid) $\text{CH}_2\text{:CH.CH}_2\text{Br}$ (vergl. Bd. I, S. 308). Wird dargestellt aus Allylalkohol und Phosphorpentabromid⁶⁶⁾, oder indem man zu KBr , SO_4H_2 und H_2O (gleiche Volumina) in der Wärme den Alkohol allmählig zufließen lässt⁶⁷⁾. Siedet unter $753,3\text{ mm}$ bei 70° bis 71° und ist eine farblose Flüssigkeit von irritirendem Geruch, deren spec. Gew. bei $0^\circ = 1,461$ und bei $15^\circ = 1,438$ beträgt⁶⁸⁾ ⁶⁹⁾ ⁶⁰⁾; bei $17^\circ = 1,4336$. Ausdehnungskoeffizient³⁶⁾: $V = 1 + 0,0012275 t - 0,00000044365 t^2 + 0,000000025843 t^3$. Verbindet sich mit Brom zu Tribromhydrin, mit Bromwasserstoff zu einem Gemenge von Propylenbromid und Trimethylenbromid, mit Chlorjod zu Allylchlorbromjodid, mit unterchloriger Säure zu Ohlorbromhydrin.

Dibrompropylen $\text{C}_3\text{H}_4\text{Br}_2$. 1) α -Epidibromhydrin (α -Bromallylbromid, Dibromglycid, zweifach-bromwasserstoffsaurer Glycidäther) $\text{CH}_2\text{:CBr.CH}_2\text{Br}$ (vergl. Bd. III, S. 426). Entsteht aus Tribromhydrin und Kalihydrat, neben der β -Modification und bromärmeren Producten⁶¹⁾. Ebenso beim Behandeln einer ätherischen Lösung von Tribromhydrin mit Natrium³²⁾ ⁶¹⁾. Bei 142° siedende Flüssigkeit. Umwandlung in Monobromallylalkohol findet statt, wenn man den Körper mit seinem dreifachen Gewicht Wasser auf 130° erhitzt.

2) β -Epidibromhydrin (β -Bromallylbromid, Isodibromglycid) $\text{CHBr.CH.CH}_2\text{Br}$. Neben dem vorigen aus Tribromhydrin und Kalihydrat. Flüssigkeit, die bei 151° bis 152° siedet. Spec. Gew. bei $11^\circ = 2,06$ ⁶²⁾. Durch Einwirkung von Kaliumacetat und anderen Kalisalzen erhält man Ester des β -Bromallylalkohols.

3) Allylendibromid $\text{CH}_2\text{.CBr:CHBr}$. Bildet sich neben Allylentetrabromid aus α -Allylen und Brom und wird durch Rectification als eine bei 132° siedende Flüssigkeit vom spec. Gew. $2,05$ bei 0° erhalten⁶³⁾. Brompropylenbromid wird mit Silberacetat 36 Stunden unter Druck auf 110° bis 120° erhitzt; Siedepunkt des Productes 127° bis 131° ; spec. Gew. bei $15^\circ = 1,98$. Beim Erhitzen mit Natrium liefert dieses Bromid Allylen⁶⁴⁾.

Tribrompropylen $\text{C}_3\text{H}_3\text{Br}_3$. 1) Aus Allylentetrabromid und alkoholischem Kaliacetat oder Natronlauge entsteht ein Tribrompropylen, wohl $\text{CH}_2\text{.CBr:CBr}$. Es ist eine bei 183° bis 185° unzersetzt siedende Flüssigkeit, welche mit Brom ein krystallinisches Additionsproduct liefert⁶⁵⁾.

2) $\alpha\beta\gamma$ -Tribrompropylen (Propargyltribromid) $\text{CHBr:CBr.CH}_2\text{Br}$. Entsteht aus Brom und Propargylmonobromid unter lebhafter Reaction als eine farblose, nicht flüchtige Flüssigkeit. Spec. Gew. bei $10^\circ = 2,53$ ⁶⁶⁾.

Pentabrompropylen C_3HBr_5 . Aus Allylbromid und jodhaltigem Brom entsteht bei 210° ein Pentabrompropylen als Oel, welches für sich erhitzt sich noch unter 180° vollständig zersetzt, indem Kohle, Brom und Bromwasserstoff entstehen⁶⁷⁾.

Chlorbrompropylen $\text{C}_3\text{H}_4\text{ClBr}$. 1) Ein Chlorbrompropylen entsteht aus β -Chlorpropylenbromid $\text{CH}_2\text{.CClBr.CH}_2\text{Br}$ und alkoholischem Kali, als eine bei 105° siedende Flüssigkeit⁶⁸⁾.

2) α -Bromallylchlorid (Chlorbromglycid, Epibromchlorhydrin) $\text{CH}_2\text{:CBr.CH}_2\text{Cl}$. Bildet sich aus γ -Chlorpropylenbromid $\text{CH}_2\text{Br.CHBr.CH}_2\text{Cl}$ und festem Kali, als eine bei Lichtabschluss farblose, sonst gelb werdende Flüssigkeit⁶²⁾. Siedep. (nicht unzersetzt) 126° bis 127° . Spec. Gew. bei $14^\circ = 1,69$.

3) β -Bromallylchlorid $\text{CHBr.CH.CH}_2\text{Cl}$. Aus β -Bromallylalkohol und Phosphorpentachlorid. Siedepunkt 120° . Spec. Gew. bei $11^\circ = 1,63$ ⁶⁹⁾.

4) α -Chlorallylbromid $\text{CH}_2\text{:CCl.CH}_2\text{Br}$ entsteht aus α -Chlorallylalkohol und Phosphorbromür. Siedepunkt 121° ⁷⁰⁾.

Dichlorbrompropylen $C_3H_3Cl_2Br$ wird aus Allylendichlorbromid und alkoholischem Kali erhalten, als eine bei 143° siedende Flüssigkeit⁶⁶⁾.

Monojodpropylen C_3H_5J . 1) β -Jodpropylen (Einfach-jodwasserstoffsäures Allylen, Allylenhydrojodid) $CH_2:CJ:CH_3$. Mit einer äquivalenten Menge von alkoholischer Kalilösung aus Jodacetol (durch directe Vereinigung von Allylen und Jodwasserstoff). Farblose, bei 93° bis 103° siedende Flüssigkeit⁷¹⁾; unter 761,8 mm siedet der Körper bei 82° . Spec. Gew.: bei $0^\circ = 1,8346$; bei $16^\circ = 1,8028$ ⁷²⁾.

2) γ -Jodpropylen (Allyljodid) $CH_2:CH.CH_2J$ (vergl. Bd. I, S. 313). Für die Reindarstellung dieses bereits früher (l. c.) eingehend beschriebenen Körpers ist seither empfohlen worden, auf je 1000 g Jod 1500 g gut entwässertes Glycerin und 300 g Phosphor zu verwenden, die Reaction in einem Kohlensäurestrom auszuführen und die Entwicklung durch Erwärmen zu beschleunigen. Man erhält so ein von Jodisopropyl beinahe vollkommen freies Product. Die Ausbeute an Jodallyl (Siedepunkt 100° bis 103°) beträgt gewöhnlich 1050 g und bisweilen etwas mehr⁷³⁾. Man kann hierbei der wässrigen Flüssigkeit, welche sich neben dem Allyljodid vorfindet, eine gewisse Menge Allylalkohol entziehen, welcher danach als Zwischenproduct der Reaction aufzufassen wäre⁷⁴⁾. Allylchlorid mit trockenem Jodcalcium 6 Stunden im verschlossenen Rohr auf 100° erhitzt, verwandelt sich fast vollständig in Allyljodid. Siedepunkt 100° bis 102° ; Dichte 1,846 bei 15° ⁷⁵⁾. Siedepunkt $102,5^\circ$ bis $102,8^\circ$. Spec. Gew. bei $0^\circ = 1,8696$; bei $23^\circ = 1,8293$ ⁷⁶⁾. Das 20fache Gewicht Wasser liefert nach 60stündigem Erhitzen im Wasserbad Allylalkohol in nahezu theoretischer Menge⁷⁷⁾.

Das Jod des Allyljodids lässt sich mit Hilfe von Quecksilberbromid nicht durch Brom ersetzen, vielmehr erhält man Propan, Bromwasserstoff und Kohle⁷⁸⁾.

Dijodpropylen $C_3H_4J_2$. Allylendijodid $CH_2:CJ:CHJ$ entsteht, wenn man Allylen im Sonnenlicht auf eine Lösung von Jod in Jodkalium einwirken lässt. Siedepunkt 198° ; spec. Gew. = 2,62⁷⁹⁾.

Trijodpropylen $C_3H_3J_3$. 1) Jodallylenjodid $C_3H_3J_3$. Getrocknetes Allylensilber wird mit ätherischer Jodlösung geschüttelt, so lange noch Entfärbung eintritt, hierauf nochmals die gleiche Jodmenge zugesetzt und das Ganze in einer wohl verschlossenen Flasche circa 8 Tage sich selbst überlassen. Man wäscht mit verdünnter Kalilauge und bringt durch Verjagen des Aethers zum Krystallisiren. Ungemein lichtempfindliche Nadeln, die bei 64° schmelzen und sich bei ungefähr 78° zersetzen. Die geschmolzene Substanz hinterlässt auf Papier einen Fettfleck. Aether und Chloroform lösen sie sehr leicht, weniger gut Benzin, noch schwerer sind sie in Alkohol löslich. Gepulvertes Kalihydrat liefert ein Oel $C_3H_3J_3$ ⁸⁰⁾.

2) Propargyltrijodid $CHJ:CJ.CH_2J$. Propargyljodür verbindet sich besonders leicht mit Jod. Dasselbe löst sich im Beginn mit brauner Färbung auf und verbindet sich dann plötzlich bei der Einwirkung des Sonnenlichtes unter bedeutender Wärmeentwicklung. Aus Aether krystallisiert, bildet dieses Propargyltrijodid kleine farblose Nadeln von stechendem Geruch und bei 40° bis 41° schmelzend.

Chlorjodpropylen C_3H_4ClJ . 1) α -Chlorallyljodid $CH_2:CCl.CH_2J$. Entsteht beim drei- bis vierstündigen Erwärmen des entsprechenden Chlorids mit Jodcalcium auf 100° , siedet bei 92° bis 95° unter 40 mm Druck nicht ganz ohne Zersetzung, hat bei 15° die Dichte 1,88 bis 1,913 und verbindet sich mit Quecksilber. Mit Kali oder feuchtem Silberoxyd erhält man α -Chlorallylalkohol, eine farblose, aromatisch riechende Flüssigkeit, die zwischen 136° bis 140° siedet⁸¹⁾.

2) β -Chlorallyljodid $CHCl:CH.CH_2J$ entsteht unter Umlagerung bei Einwirkung von Jodcalcium auf Allylidenchlorid und bildet eine gegen 162° bei 760,4 mm Druck unter partieller Zersetzung siedende Substanz von der Dichte 1,977 bei 15° ; das nämliche Jodid scheint aus β -Chlorallylchlorid und Jodcalcium zu entstehen; es reizt die Augen, riecht stechend und giebt mit Quecksilber ein Quecksilberchlorallyljodid in weissen Platten, welche in heissem Alkohol sehr löslich sind⁸²⁾.

Dibromjodpropylen $C_3H_3JBr_2$. Jodallylen verbindet sich direct unter Zischen und bedeutender Erwärmung mit Brom zu einem schweren Oel, welches sich am Licht bald gelb färbt⁸³⁾. Kf.

Propylenamine. 1) Propylen-diamin $CH_3.CHNH_2.CH_2NH_2$ bildet sich nach A. W. Hofmann bei der Einwirkung von überschüssigem, alkoholischem Ammoniak auf Propylenbromid¹⁾. Stark ätzende Flüssigkeit vom Siedepunkt

119° bis 120°. Spec. Gew. 0,878° bei 15°. Zieht begierig Wasser an und bildet dabei das Hydrat $C_3H_6(NH_2)_2 \cdot H_2O$, dem nur durch Natrium alles Wasser entzogen werden kann. — Das salzsaure Salz $C_3H_6(NH_2)_2 \cdot 2HCl$ bildet lange Nadeln, die in Wasser ausserordentlich leicht, auch in Alkohol löslich sind. — Das Platinsalz $C_3H_6(NH_2)_2 \cdot H_2PtCl_6$ bildet kleine vierseitige Tafeln¹⁾.

2) Trimethylen-diamin $CH_2NH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2NH_2$ bildet sich bei drei- bis viertägigem Stehen von Trimethylenbromid mit 8 bis 9 Thln. bei 0° gesättigtem alkoholischen Ammoniak. Nachdem man zur Trockne abgedampft hat, destillirt man den Rückstand mit Natronlauge, neutralisirt das Destillat mit Salzsäure, verdunstet die Lösung zur Krystallisation, und zerlegt das beim Stehen über Schwefelsäure auskrystallisirte chlorwasserstoffsäure Salz durch festes Alkali-hydrat²⁾. Rascher (in 10 Stunden) erhält man es beim Erhitzen von 1 Vol. Trimethylenbromid mit 20 Vol. alkoholischem Ammoniak³⁾.

Farblose, ziemlich leicht bewegliche Flüssigkeit, die unter 738 mm bei 135° bis 136° siedet³⁾. Bildet an feuchter Luft in Folge von Wasseranziehung Nebel, und mit Kohlensäure ein festes Carbonat. Mit wenig Wasser erwärmt es sich stark und bildet ein öliges Hydrat. Mit Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform ist es leicht mischbar. Gummi und Kork werden stark angegriffen³⁾. Das chlorwasserstoffsäure Salz $C_3H_6(NH_2)_2 \cdot 2HCl$ krystallisirt in grossen Säulen mit schiefen Endflächen, ist in Wasser leicht löslich, schwer in Alkohol, unlöslich in Aether²⁾. Das Platindoppelsalz $C_3H_6(NH_2)_2 \cdot H_2PtCl_6$ bildet schwer lösliche, hellrothe, glänzende Prismen³⁾. — Das Bromwasserstoffsalz $C_3H_6(NH_2)_2 \cdot 2HBr$ gleicht dem salzsauren Salz. — Das Sulfat und Nitrat krystallisiren gleichfalls, sind jedoch sehr zerfliesslich²⁾. — Das rhodanwasserstoffsäure Salz bildet sich beim Zusammenbringen von Rhodanwasserstoffsäure mit der freien Base. Blendend weisses Pulver, Schmelzpunkt 102°, in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich³⁾. Beim Erhitzen auf 140° entstehen Rhodan-ammonium und Trimethylen-thioharnstoff $C_3H_6 \begin{smallmatrix} NH \\ \diagup \quad \diagdown \\ NH \end{smallmatrix} CS$, welcher aus Chloroform und Petroleumäther in weissen Nadelchen krystallisirt, und in Wasser, Alkohol und Benzol leicht löslich ist³⁾. Schmelzpunkt 198°.

Mit Phenylsenföl vereinigt sich das Trimethylenamin zu Diphenyltrimethylen-dithioharnstoff $C_3H_6 \begin{smallmatrix} NH.CS.NH.C_6H_5 \\ \diagup \quad \diagdown \\ NH.CS.NH.C_6H_5 \end{smallmatrix}$, weisse Krystallwarzen, die beim Zerknicken zu Schuppen zerfallen³⁾.

Hexamethylpropylen-diammoniumbromid $C_6H_{24}N_2Br + H_2O = CH_2 \begin{smallmatrix} CH_2-N(CH_3)_3Br \\ \diagup \quad \diagdown \\ CH_2-N(CH_3)_3Br \end{smallmatrix} + H_2O$. Bildet sich beim Erwärmen von wässrigem Trimethylenamin mit Trimethylenbromid auf 100°⁴⁾. Krystallisirt aus Alkohol in schönen, farblosen, schwach hygroskopischen Nadeln; leicht löslich in Wasser, sehr schwer in kaltem Alkohol. Beim Schütteln mit Chlorsilber bildet sich das Chlorid, dessen Platindoppelsalz $C_6H_{24}N_2Cl_6 \cdot PtCl_4$ in Wasser sehr schwer löslich ist. Triäthylamin giebt ein ähnliches Additionsproduct⁴⁾. C. H.

Propylenacetessigsäure, Acetylmethyltrimethylen-carbonsäure $C_7H_{10}O_3 = CH_3.CO.CH(COOH) \begin{smallmatrix} CH.CH_3 \\ | \\ CH_2 \end{smallmatrix}$ entsteht beim Erhitzen von Acetessigester (26 g) mit Natriumäthylat (4,6 g Na) und Propylenbromid (40 g) im zugeschmolzenen Rohr auf 100°. Nach zweitägigem Erhitzen giebt man nochmals die gleiche Menge Natriumäthylat hinzu und erhitzt wieder zwei Tage, reinigt den gebildeten Ester durch fractionirte Destillation und verseift mit alkoholischem Kali¹⁾.

Dickflüssiges Oel, das beim Erhitzen für sich oder mit Säuren leicht Kohlensäure abspaltet, dagegen gegen Alkalien beständig ist. Das Silbersalz $C_7H_9O_3.Ag$ ist ein amorphes Pulver, etwas löslich in Wasser.

Der Aethylester $C_7H_9O_3 \cdot C_2H_5$ siedet bei 210° bis 215° unter 720 mm Druck¹⁾.

Trimethylenacetessigsäure, Acetyltetramethylen-carbonsäure $CH_2 \begin{smallmatrix} CH_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ CH_2 \end{smallmatrix} C \begin{smallmatrix} COCH_3 \\ \diagup \quad \diagdown \\ COOH \end{smallmatrix}$. — Der Aethylester $C_7H_9O_3 \cdot C_2H_5$ bildet sich beim Digeriren von Acetessigester mit Natriumäthylat und Trimethylenbromid als eine

Ber. 1884, S. 1799. — ³⁾ Lellmann u. Wärthner, Ann. Chem. 228, S. 226. —

⁴⁾ Roth, Ber. 1881, S. 1351.

Propylenacetessigsäure: ¹⁾ Perkin j., Ber. 1884, S. 1443. — ²⁾ Perkin j., Ebend. 1883, S. 208, 1789.

bei 223° bis 225° siedende Flüssigkeit. Die freie Säure entsteht daraus durch 5 Minuten langes Kochen mit einer concentrirten Lösung von Natriumalkoholat²⁾. Krystallinische Masse, die sich leicht beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure unter Kohlensäureabspaltung zersetzt. Bei der Destillation entsteht unter Entwicklung von Kohlensäure Acetyltetramethylen $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH} < \begin{smallmatrix} \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \end{smallmatrix} > \text{CH}_2$. Gegen alkoholisches Kali ist sie bei 160° noch beständig. — Das Silbersalz $\text{C}_7\text{H}_9\text{O}_3\text{Ag}$ ist ein weisser Niederschlag³⁾. C. H.

Propylenbrom-, -chlor-, -jodhydrine, Halogenpropylalkohole bilden sich bei der Einwirkung von Halogenwasserstoffsäuren auf Propylenglycol oder Propylenoxyd.

1) *Gewöhnliches Propylenbromhydrin*, Bromisopropylalkohol (?) $\text{CH}_3 \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CH}_2\text{Br}$ (?), aus Propylenoxyd und Bromwasserstoffsäure. Wird durch Glaubersalz als Oel abgeschieden. Siedepunkt 145° bis 148°. Ist dem Chlorhydrin sehr ähnlich, nur weniger löslich als dieses¹⁾.

α -Trimethylenbromhydrin, α -Brompropylalkohol $\text{CH}_3\text{OH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{Br}$. Man leitet Bromwasserstoff bis zur Sättigung in ein Gemisch von 100 Thln. Trimethylenglycol und 70 Thln. Bromwasserstoffsäure (Siedepunkt 125° bis 126°) und erhitzt das Gemisch 4 Stunden lang im zugeschmolzenen Rohr auf 100°, verdünnt mit Wasser, neutralisirt mit Soda und schüttelt mit Aether aus. Nach Abdestilliren des Aethers wird im Vacuum destillirt. Dickliche Flüssigkeit, welche unter 185 mm Druck bei 98° bis 112° übergeht. Spec. Gew. 1,5374 bei 20°, löst sich in 6 Thln. Wasser²⁾.

2) *Propylenchlorhydrin*, Chlorisopropylalkohol $\text{CH}_3 \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}$ entsteht beim Sättigen von Propylenglycol mit Salzsäuregas³⁾, sowie beim Erwärmen von Allylchlorid mit 3 Thln. concentrirter Schwefelsäure nach 24 stündigem Stehen auf dem Wasserbad. Nach dem Verdünnen mit der acht- bis zehnfachen Menge Wasser geht bei der Destillation das Chlorhydrin über⁴⁾. Nach Markownikoff¹⁾ bildet sich dasselbe Chlorhydrin auch bei der Vereinigung von Propylen mit unterchloriger-Säure. Bei der Oxydation entsteht gechlortes Aceton. Nach Henry⁵⁾ wird jedoch bei dieser Reaction ein isomeres Chlorhydrin $\text{CH}_3 \cdot \text{CHCl} \cdot \text{CH}_2\text{OH}$ gebildet, das bei der Oxydation mit Salpetersäure in α -Chlorpropionsäure übergeht.

Farbloses Oel vom Siedepunkt 127°, spec. Gew. 1,1302 bei 0°. Löslich in Wasser. Phosphorsäureanhydrid liefert ein Gemisch von Allylchlorid und Chlorpropylen⁶⁾. Salpetersäure oxydirt zu Chloressigsäure⁷⁾. Metalloxyde wie Blei- oder Zinkoxyd geben Chlormetall, Propionaldehyd und Aceton⁸⁾.

Trimethylenchlorhydrin, β -Chlorpropylalkohol $\text{CH}_3\text{OH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{Cl}$ entsteht aus Trimethylenglycol und Salzsäure bei 100° neben Trimethylenchlorid.

Farblose Flüssigkeit vom Siedepunkt 160° bis 162°. Spec. Gew. 1,132 bei 17°. Löst sich in 2 Thln. Wasser⁹⁾.

3) *Propylenglycoljodhydrin* $\text{CH}_3 \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CH}_2\text{J}$ (?) entsteht aus Propylenoxyd und Jodwasserstoff¹⁾. — Farblose, stechend riechende Flüssigkeit, die unter 50 mm Druck gegen 105° überdestillirt. Färbt sich am Licht, wenig löslich in Wasser, leicht in concentrirter Jodwasserstoffsäure. Wird von letzterer unter Jodabscheidung reducirt¹⁾. C. H.

Propylenbromid, Propylenchlorid, Propylenjodid s. unter Propan.

Propylenglycole. 1) Gewöhnlicher Propylenglycol (Propylglycol, Propylenoxydhydrat) $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2(\text{OH})$. Wurde zuerst von Wurtz aus Propylenbromid und Silberacetat durch nachherige Verseifung des entstandenen Acetats erhalten¹⁾. Nach 40 stündigem Kochen von Propylenbromid mit der 40fachen Menge Wasser erhält man gegen 43 Proc. der theoretischen Ausbeute²⁾. Der Körper entsteht auch aus Propylenbromid, Wasser (20 Vol.) und Bleioxyd bei 150°, neben Aceton und Propionaldehyd³⁾; oder man erhitzt 125 g Propylenbromid mit 88 g Kaliumcarbonat und 1,5 Liter Wasser 3 bis 4 Tage unter Rückfluss zum Sieden⁴⁾. Propylenglycol wird ferner erhalten, wenn man Glycerinchlorhydrin

Propylenbromhydrine etc.: ¹⁾ Markownikoff, Zeitschr. Chem. 1870, S. 423. —

²⁾ Frühling, Monatsh. Chem. 3, S. 697. — ³⁾ Oser, Ann. Chem. Suppl. 1, S. 254. —

⁴⁾ Oppenheim, Ebend. Suppl. 6, S. 367. — ⁵⁾ Henry, Ber. 1874, S. 1649, 1790. —

⁶⁾ Henry, Zeitschr. Chem. 1871, S. 600. — ⁷⁾ Henry, Bull. soc. chim. 25, p. 389. —

⁸⁾ Eltekoff, J. russ. chem. Ges. 10, S. 222. — ⁹⁾ Reboul, Ann. ch. phys. [5] 14, p. 491.

Propylenglycole: ¹⁾ Wurtz, Ann. ch. phys. [3] 55, p. 438. — ²⁾ Niederist, Ann. Chem. 196, S. 358. — ³⁾ Eltekoff, J. russ. chem. Ges. 10, S. 210. — ⁴⁾ Hartmann,

$C_3H_7ClO_2$ mit seinem gleichen Volumen Wasser verdünnt und bei gewöhnlicher Temperatur 2 bis 3 Tage stehen lässt, nachdem man überschüssiges Natriumamalgam zugefügt hat⁶⁾. Man kann auch rohes Glycerinacetobromhydrat durch Alkohol verdünnen und mit Kupfer-Zink reduciren, indem man der Lösung zeitweilig etwas Säure zusetzt⁶⁾. Propylenglycol entsteht endlich durch trockne Destillation von Mononatriumglycerat, wobei man bis zu 16 Proc. der aus Glycerin theoretisch zu erwartenden Menge erhält⁷⁾. Propylenglycol in reinem Zustande ist eine farblose, zähflüssige, geruchlose Substanz, von süßlichem Geschmack. Der Siedepunkt liegt niedriger als derjenige des Aethylenglycols, nämlich bei 188° bis 189°¹⁾; 188,4°⁸⁾. Spec. Gew.: bei 0° = 1,051¹⁾; bei 19,4° = 1,0403⁹⁾; bei 23° = 1,038¹⁾. Ausdehnungscoefficient³⁾: $V = 1 + 0,00068190 t + 0,0000010879 t^2 + 0,0000000023439 t^3$.

Propylenglycol ist in Wasser und Alkohol in jedem Verhältnisse löslich; ebenso in dem 12- bis 13fachen Volumen Aether. Bei der gemässigten Oxydation mit Platinschwamm entsteht Milchsäure, während Salpetersäure Glycolsäure und Oxalsäure erzeugt¹⁾. Kaliumpermanganat liefert neben anderen Oxydationsproducten auch Essigsäure¹⁾, welche mit Chromsäuremischung ausschliesslich entsteht¹⁰⁾. Wenn man mit Kalihydrat oder Natronhydrat im Oelbad auf 250° erhitzt, so entsteht unter lebhafter Reaction Wasserstoff, Oxalsäure und harzige Substanz¹⁾.

Phosphorpentachlorid liefert namentlich Propylenchlorid¹⁾, Salzsäure Propylenchlorhydrin¹¹⁾; Chlorzink erzeugt Propionaldehyd neben höher siedenden Producten¹⁾; ebenso wirkt 50 proc. Schwefelsäure¹⁰⁾. Erhitzt man mit überschüssiger, sehr concentrirter Jodwasserstoffsäure während einiger Stunden im Wasserbad, so bildet sich Isopropyljodid¹²⁾. Löst man Propylenglycol im 20fachen Gewichte Wasser, versetzt mit einer Spur Salzsäure, und erhitzt 2 Stunden auf 210° bis 215°, so bildet sich bei Innehaltung gewisser Druckverhältnisse in den Röhren Propionaldehyd⁸⁾. Daneben soll auch Aceton entstehen³⁾.

2) Normaler Propylenglycol (Trimethylenglycol) $CH_2(OH).CH_2.OH_2(OH)$. Zur Darstellung behandelt man 170 g normales Propylenbromid in weingeistiger (350 g) Lösung mit 180 g Kaliumacetat und verseift das bei 208° bis 211° siedende Propylenacetat mit Barythydrat¹³⁾. Auch beim mehrstündigen Erhitzen des Propylenbromids mit viel Wasser entsteht normaler Propylenglycol¹⁴⁾; oder indem man das Bromid mit Silberoxyd und Wasser auf dem Wasserbad am Rückflusskühler digerirt¹⁵⁾. Für die Gewinnung empfiehlt es sich, Trimethylenbromid (1 Mol.) mit kohlensaurem Kali (1 Mol.) und $1\frac{1}{4}$ Liter Wasser während 10 Stunden auf dem Wasserbade zu erhitzen⁹⁾. Ebenso entsteht der Glycol in reichlicher Menge bei der Gährung einer circa 23 proc. Glycerinlösung durch Schizomyceten, unter Zusatz von Kreide¹⁶⁾. Zähflüssiges, süßlich schmeckendes Liquidum, welches durch sehr starke Abkühlungsmittel (feste Kohlensäure und Aether) zu einer seideglänzenden Krystallmasse wird. Mit Wasser ist er mischbar. Durch rauchende Salzsäure wird er in Trimethylenchlorid umgewandelt, neben β -Chlorpropylalkohol¹³⁾. Siedepunkt: 214° (Thermometer in Dampf⁹⁾; 215° bis 216° (corr.)¹³⁾. Spec. Gew.: 1,0526 bei 18°⁹⁾; 1,053 bei 19°¹³⁾. Ausdehnungscoefficient³⁾: $V = 1,00059666 t + 0,00000025696 t^2 + 0,0000000038324 t^3$. *Kf.*

Propylenguanamin s. unter Guanidin (Bd. III, S. 523).

Propylenoxydcarbonensäure s. unter Oxycrotonsäuren (Bd. IV, S. 1044).

Propylenoxyde. 1) Gewöhnliches Propylenoxyd $CH_3.CH.CH_2.O$. Man setzt zum rohen salzsauren Propylenglycoläther (Propylenchlorhydrin) Kalilauge, und reinigt die so entstehende flüchtige Flüssigkeit durch Fractioniren. Neutrale, etwas herb und stechend schmeckende, ätherartige Flüssigkeit. Siedepunkt 35°. Spec. Gew. 0,859 bei 0°. Mischt sich mit Wasser, Alkohol, Aether. Löst sich nicht in einer Lösung von Chlormagnesium oder Chlorcalcium¹⁾. Durch frei werdenden Wasserstoff, z. B. Natriumamalgam in wässriger Lösung, wird das

J. pr. Chem. [2] 16, S. 383. — ⁵⁾ Lourenço, Ann. Chem. 120, S. 91. — ⁶⁾ Hanriot, Ann. ch. phys. [5] 17, p. 84. — ⁷⁾ Biélohoubek, Ber. 12, S. 1872. — ⁸⁾ Linnemann, Ann. Chem. 161, S. 61. — ⁹⁾ Zander, Ebend. 214, S. 178. — ¹⁰⁾ Flawitzky, Ber. 11, S. 1256. — ¹¹⁾ Oser, Ann. Chem. Suppl. 1, S. 253. — ¹²⁾ Wurtz, Ebend. 1, S. 381. — ¹³⁾ Reboul, Ann. ch. phys. [5] 14, p. 491. — ¹⁴⁾ Niederist, Monatsh. Chem. 3, S. 839. — ¹⁵⁾ Beilstein u. Wiegand, Ber. 15, S. 1497. — ¹⁶⁾ Freund, Monatsh. Chem. 2, S. 638.

Propylenoxyde: ¹⁾ Oser, Ann. Chem. Suppl. 1, S. 253. — ²⁾ Linnemann, Ann. Chem. 140, S. 178. — ³⁾ Le Bel, Compt. rend. 92, p. 843. — ⁴⁾ Reboul, Ann. ch. phys. [5] 14, p. 495. — ⁵⁾ Linnemann, Monatsh. Chem. 6, S. 369.

Propylenoxyd leicht in Isopropylalkohol übergeführt²⁾. Silberoxyd und Wasser geben nach sehr langem Stehen in der Kälte Essigsäure⁶⁾.

Durch Vergähren des optisch inactiven Propylenglycols aus Glycerin mit *Bacterium termo* entsteht nach links drehender Propylenglycol ($-4^{\circ}35'$ bis $-1^{\circ}15'$ für 22 mm) neben Propionsäure und Milchsäure. Das aus diesem activen Propylenglycol erhaltene, bei 35° siedende Propylenoxyd ist ebenfalls activ und zwar mit $+1^{\circ}10'$ für 22 mm³⁾.

2) Normales Propylenoxyd $\overline{\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2}$. Entsteht aus dem normalen Propylenmonochlorhydrin und festem Kalihydrat beim Erhitzen unter mässiger Reaction. Farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit, von durchdringendem Geruch, mit Wasser mischbar. Siedet gegen 50° . — Mit wässriger Kalilauge entstehen polymere, nicht unter 320° sich verflüchtigende Propylenoxyde⁴⁾. *Kft.*

Propylensulfid $\text{C}_3\text{H}_7\text{S}$ bildet sich aus Propylenbromid und alkoholischem Natriumsulfid⁵⁾. Amorphes Pulver, das sich beim Erwärmen nicht polymerisirt.

Propylensulfonsäuren s. unter Propan.

Propylelessigsäure syn. Isovaleriansäure s. unter Valeriansäure.

Propylfluorid $\text{C}_3\text{H}_7\text{F}$ bildet sich beim Erhitzen von propylätherschwefelsaurem Kalium mit saurem Kaliumfluorid in relativ geringer Menge. Daneben treten Kohlensäure, bedeutende Mengen von Kohlenoxyd und auch freier Sauerstoff auf^{**)}.

Aetherisch riechendes, mit leuchtender Flamme brennendes Gas, das mit Sauerstoff lebhaft und mit violettrothem Lichte verpufft. *C. H.*

Propylglyoxalin s. unter Oxaline.

Propylden nennt man das zweiwerthige Radical $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} =$, wie es hauptsächlich in dem Propionaldehyd und den davon abgeleiteten Verbindungen auftritt.

Propyldenbromid, Propyldenochlorid s. unter Propan, Bd. V, S. 789, 791.

Propyldendipropyläther s. unter Propionaldehyd (Bd. V, S. 813).

Propyldenessigsäure $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} = \text{CH} \cdot \text{COOH}$ bildet sich bei $1\frac{1}{2}$ tägigem Erhitzen eines Gemisches von gleichen Gewichtstheilen Malonsäure, Propionaldehyd und Essigsäure auf dem Wasserbade neben Propyldendiessigsäure^{***)} (s. unter Pimelinsäuren, Bd. V, S. 604).

Dickflüssiges Liquidum von crotonsäureartigem Geruch, Siedepunkt 194° bis 198° ; spec. Gew. 0,9922 bei 15° . Wenig löslich in Wasser. — Das Silbersalz $\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2\text{Ag}$ ist ein weisser, voluminöser Niederschlag, sehr schwer löslich in siedendem Wasser. *C. H.*

Propyljodid s. unter Propan (S. 795).

Propylketone. Ketone, welche Propyl- oder Isopropylradicale mit der Carbonylgruppe CO verbunden enthalten, sind zahlreich vorhanden.

Dipropylketon $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O} = \text{C}_3\text{H}_7 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_3\text{H}_7$ syn. Butyron s. Bd. II, S. 315.

Diisopropylketon, Isobutyron $(\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{CH}_3)_2$ bildet sich bei der trocknen Destillation von isobuttersaurem Kalk^{1) 2)}, und wurde auch bei der Oxydation von Diisopropylxalsäure (Oxyisocaprylsäure s. Bd. II, S. 425) mit Chromsäure erhalten³⁾. Es ist eine wasserhelle, stark lichtbrechende, ätherisch campherartig riechende Flüssigkeit vom Siedepunkt 124° bis 126° ²⁾, 123° bis 125° ³⁾ und spec. Gew. 0,8254 bei 17° . Reducirt ammoniakalische Silberlösung, verbindet sich nicht mit saurem, schwefligsaurem Natron³⁾ und wird von Chromsäure zu Kohlensäure, Essigsäure und Isobuttersäure oxydirt²⁾. Phosphorpentachlorid⁵⁾ giebt Oenanthylidenchlorid $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{Cl}_2$ (s. Bd. IV, S. 850). Mit Chlor entstehen je nach der Temperatur mehrere Chlorsubstitutionsproducte⁴⁾. Beim Einleiten von Chlor in durch Eis und Kochsalz gekühltes Isobutyron bildet sich das Monochlorsubstitutionsproduct $\text{C}_7\text{H}_{13}\text{ClO}$ als eine nach Campher und Terpentin riechende Flüssigkeit vom Siedepunkt 141° bis 142° ; beim Einleiten von Chlor bei gewöhnlicher Temperatur entsteht das Dichlorsubstitutionsproduct

^{*)} Husemann, Ann. Chem. 126, S. 296. — ^{**)} Seubert, Ber. 1885, S. 2647. —

^{***)} Komnenos, Ann. Chem. 218, S. 166.

Propylketone: ¹⁾ Popoff, Ber. 1873, S. 1255. — ²⁾ Münch, Ann. Chem. 180, S. 327; Ber. 1874, S. 1370. — ³⁾ Markownikoff, Zeitschr. Chem. 1870, S. 518. —

$C_7H_{12}Cl_2O$, terpentinähnlich riechende, bei 175^0 bis 176^0 siedende Flüssigkeit. Beim Einleiten von Chlor in das siedende Keton bildet sich ein Trichlorsubstitutionsproduct, welches nicht ganz unzersetzt zwischen 228^0 bis 229^0 siedet⁴⁾.

Propylmethylketon $C_5H_{10}O = CH_3.CO.C_3H_7$ entsteht bei der trocknen Destillation eines Gemenges von essigsäurem und buttersäurem Kalk oder Baryt^{5) 7)}, bei der Einwirkung von Zinkmethyl auf Butyrylchlorid⁸⁾, beim Verseifen des Aethylacetessigesters mit Baryt- oder Kalihydrat^{9) 10)}, bei der Oxydation von Methylpropylcarbinol^{11) 12) 13)}, beim Erwärmen von Valerylylen mit Wasser und Quecksilberbromid¹⁴⁾.

Farblose, leicht bewegliche, stark lichtbrechende Flüssigkeit von acetonartigem Geruch. Siedepunkt 99^0 bis 101^0 ⁷⁾, 101^0 bis 102^0 ^{9) 11) 16)}, 102^0 bis 105^0 ¹²⁾, 103^0 ¹³⁾, 102^0 (corr.)¹⁵⁾, spec. Gew. 0,8078 bei $18,5^0$ ⁷⁾, 0,828 bei 0^0 , 0,810 bei 19^0 bezogen auf Wasser von 0^0 ¹³⁾, 0,8122 bei 13^0 ⁹⁾, 0,81236 bei 15^0 , 0,80435 bei 25^0 ¹⁵⁾. Löst sich leicht in Alkohol und Aether, sehr wenig in Wasser, reducirt ammoniakalische Silberlösung nicht und wird auch beim Stehen mit kohlensaurem Kali nicht verändert⁷⁾. Verbindet sich leicht mit sauren, schwefligsauren Alkalien zu schön krystallisirbaren Verbindungen. Die Natriumdisulfitverbindung ist nach $C_5H_{10}O.NaHSO_3.1/2 H_2O$ zusammengesetzt. Bei der Oxydation mit Chromsäure oder Chamäleonlösung entsteht Essigsäure und Propionsäure. Phosphorpentachlorid erzeugt das Chlorid $C_5H_{10}Cl_2$, Phosphorchlorbromid das Bromid $C_5H_{10}Br_2$.

Methylchlorpropylketon $CH_3.CO.CHCl.CH_2.CH_3$ entsteht beim Erhitzen von gechlortem Aethylacetessigester mit verdünnter Salzsäure auf 180^0 . Siedet bei 130^0 und reizt wie das Chloraceton zu Thränen¹⁷⁾.

Methyltrichlorpropylketon $C_5H_4Cl_3.COCH_3$ entsteht bei der Oxydation von Methyltrichlorpropylcarbinol, dem Einwirkungsproduct von Butyrylchloral auf Zinkmethyl, mit Chromsäure. Farblose, nach Terpenen riechende Flüssigkeit vom Siedepunkt 191^0 bis 193^0 , schwerer als Wasser und in demselben nicht löslich, erstarrt auch in einer Kältemischung nicht. Verbindet sich nicht mit saurem, schwefligsaurem Natron und liefert beim Erhitzen mit Chromsäuregemisch Essigsäure¹⁸⁾.

Isonitrosopropylketon, Isonitrosoäthylaceton $CH_3.CO.CH(NOH).CH_2.CH_3$ bildet sich beim Behandeln der alkalischen Lösung des Aethylacetessigesters mit Kaliumnitrit und verdünnter Schwefelsäure, indem der zuerst gebildete Isonitrosoäthylacetessigester in Kohlensäure, Alkohol und das Isonitrosoketon zerfällt. Weisse, in Alkohol, Aether und Chloroform sehr leicht lösliche Krystalle, krystallisirt am besten aus Wasser, worin es ziemlich schwierig löslich ist. Schmelzpunkt 53^0 bis 55^0 , erstarrt krystallinisch, löst sich leicht in Alkalien mit gelber Farbe¹⁹⁾.

⁴⁾ Barbaglia u. Gucci, Ber. 1880, S. 1570. — ⁵⁾ Henry, Ber. 1875, S. 400. —

⁶⁾ Friedel, Ann. Chem. 108, S. 124. — ⁷⁾ Grimm, Ann. Chem. 157, S. 251. —

⁸⁾ Buttlerow, Zeitschr. 1865, S. 614. — ⁹⁾ Frankland u. Duppa, Ann. Chem.

138, S. 216, 332. — ¹⁰⁾ Vergl. Wislicenus, Ann. Chem. 190, S. 257. — ¹¹⁾ Wurtz,

Ann. Chem. 148, S. 133. — ¹²⁾ Schorlemmer, Ann. Chem. 161, S. 269. —

¹³⁾ Wagner u. Saytzeff, Ann. Chem. 179, S. 322. — ¹⁴⁾ Kutscheroff, Ber. 1881,

S. 1542. — ¹⁵⁾ Perkin, Chem. Soc. J. 45, S. 479. — ¹⁶⁾ Hercz, Ann. Chem. 186,

S. 259. — ¹⁷⁾ Conrad, Ann. Chem. 166, S. 241. — ¹⁸⁾ Garzarolli-Thurnlack,

Ann. Chem. 223, S. 152. — ¹⁹⁾ V. Meyer u. Zublin, Ber. 1878, S. 323. —

²⁰⁾ Flawitzky u. Kryloff, J. russ. chem. Ges. 10, S. 347; JB. 1878, S. 374. —

²¹⁾ Bauer, Ann. Chem. 115, S. 91; vergl. auch Wien. Acad. Ber. 43 (2. Abthl.) S. 706;

JB. 1861, S. 661. — ²²⁾ Eltekoff, J. russ. chem. Ges. 14, S. 358; JB. 1883, S. 847. —

²³⁾ Flawitzky, Ber. 1877, S. 2240. — ²⁴⁾ Eltekoff, J. russ. chem. Ges. 10, S. 215;

JB. 1878, S. 374. — ²⁵⁾ Niederist, Ann. Chem. 196, S. 360 (Niederist hielt den

Körper noch für Amylenoxyd). — ²⁶⁾ Nägeli, Ber. 1883, S. 2983. — ²⁷⁾ Kondakoff,

J. russ. chem. Ges. 17, S. 300; JB. 1885, S. 667. — ²⁸⁾ Kachler, Ann. Chem. 191,

S. 162. — ²⁹⁾ Wyschnegradsky, Ann. Chem. 190, S. 338. — ³⁰⁾ Fittig, Ann. Chem.

110, S. 19. — ³¹⁾ Etard, Bull. soc. chim. [2] 29, p. 229. — ³²⁾ Popoff, Ann. Chem.

161, S. 289. — ³³⁾ Völker, Ber. 1875, S. 1019. — ³⁴⁾ Oechsner, Ber. 1875, S. 1195.

— ³⁵⁾ Wagner, J. russ. chem. Ges. 16, S. 660; JB. 1885, S. 1631. — ³⁶⁾ Pawlon,

J. russ. chem. Ges. 8, S. 242; JB. 1878 S. 465. — ³⁷⁾ Hartwig, Ber. 1881, S. 1409;

J. pr. Chem. [2] 23, S. 465. — ³⁸⁾ Geuther u. Fröhlich, Ann. Chem. 202, S. 311.

— ³⁹⁾ Wagner, J. russ. chem. Ges. 16, S. 331; JB. 1884, S. 1349. — ⁴⁰⁾ Fuchs,

J. russ. chem. Ges. 7, S. 334. — ⁴¹⁾ Fuchs u. Popoff, JB. 1876, S. 502.

Methylisopropylketon $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{CH}_3)_2$ entsteht beim Kochen von Dimethylacetessigester mit Kalilauge⁹⁾, bei der Destillation eines Gemenges von essig- und isobuttersaurem Kalk⁹⁾. Beim Schütteln von Isopropylacetylen mit starker Schwefelsäure (spec. Gew. 1,64)³⁰⁾. Beim Behandeln von Amylenglycol mit Zinkchlorid oder Phosphorsäureanhydrid²⁵⁾, oder beim Erhitzen des Glycols mit Salzsäure auf 100° und Behandeln des Productes mit Kalihydrat²¹⁾. Das von Bauer für Amylenoxyd gehaltene Product ist nach Eltekoff²²⁾ Methylpropylketon. Es entsteht ferner beim Kochen des Trimethyläthylenbromids mit Wasser und Bleioxyd²⁴⁾ oder mit Wasser allein²⁵⁾ 26), beim Erhitzen von Methylisopropenylcarbinol $\text{CH}_2 : \text{C}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_3$ mit überschüssiger, einprocentiger Schwefelsäure auf 100°²⁷⁾. Bei der Reduction von Mono- und Dinitrocaproursäure mit Zinn und Salzsäure²⁸⁾. Es scheint auch nach Fittig³⁰⁾ unter den Producten der trocknen Destillation von rohem Calciumacetat enthalten zu sein.

Leicht bewegliche, wasserhelle, stark lichtbrechende, nicht unangenehm ätherisch riechende Flüssigkeit. Siedepunkt 93° bis 94°²⁾, 93,5°⁹⁾, 95,5°²⁹⁾. Spec. Gew. 0,815 bei 15°²⁾, 0,8099 bei 13°⁹⁾.

Wenig in Wasser löslich, ammoniakalische Silberlösung wird nicht reducirt, giebt mit Natriumsulfit eine krystallinische Verbindung; oxydirt sich mit Chromsäure zu Kohlensäure und Essigsäure²⁾. Mit Natriumamalgam geht es in das Methylisopropylcarbinol über²⁹⁾. Mit Hydroxylamin entsteht das bei 157° bis 158° siedende, flüssige Acetoxim²⁶⁾.

Ein gechlortes Keton $\text{C}_6\text{H}_5\text{ClO}$ wurde von Etard³¹⁾ aus Amylchlorid oder Pentan mittelst Chromoxychlorid als eine unter Zersetzung gegen 120° siedende Flüssigkeit erhalten, welche sich in Wasser und Alkalien löst, sich jedoch nicht mit Natriumsulfit verband und ammoniakalische Silberlösung reducirt.

Aethylpropylketon $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O} = \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_3\text{H}_7$ entsteht aus Butyrylchlorid und Zinkäthyl³²⁾ und wurde auch durch Destillation eines Gemenges von buttersaurem und propionsaurem Kalk erhalten³³⁾; es findet sich auch in den Producten der trocknen Destillation des Calciumbutyrats für sich³⁴⁾.

Farblose Flüssigkeit von angenehmem Geruch, siedet zwischen 122° bis 125° und hat das spec. Gew. 0,818 bei 17,5°³²⁾, 0,8333 bei 0°. Wenig löslich in Wasser, giebt bei der Oxydation Propionsäure, nach Wagner³⁵⁾ ausserdem noch Buttersäure und Essigsäure. Natriumamalgam führt es in den secundären Alkohol $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{OH}$ und das Pinakon $\text{C}_{12}\text{H}_{26}\text{O}_2$ über.

Aethylisopropylketon $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O} = \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{CH}_3)_2$ wurde aus Isobutyrylchlorid und Zinkäthyl dargestellt³⁶⁾. Farblose Flüssigkeit vom Siedepunkt 117° bis 119°³⁶⁾, 113,8° bis 114° bei 745 mm³⁵⁾; spec. Gew. 0,825 bei 0°³⁶⁾, 0,830 bei 0°, 0,814 bei 18° bezogen auf Wasser von 0°³⁵⁾. Verbindet sich nicht mit sauren, schwefelsauren Alkalien; wird durch Chromsäure zu Aceton und Propionsäure³⁶⁾, nach Wagner³⁵⁾ ausserdem noch zu Isobuttersäure und Essigsäure oxydirt.

Propyldiäthylketon $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O} = \text{C}_3\text{H}_7 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_4\text{H}_9$ bildet sich aus Zinkäthyl und Isovalerylchlorid³⁶⁾, und ist wahrscheinlich auch in den niedersiedenden Nebenproducten der Aethylätherdarstellung enthalten³⁷⁾. Farblose Flüssigkeit vom Siedepunkt 155° bei 750 mm; spec. Gew. 0,831 bei 0°, 0,813 bei 22° bezogen auf Wasser von 0°. Verbindet sich nicht mit Natriumsulfit; giebt bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch Propionsäure und Isovaleriansäure.

Propyldiäthylmethylketon $\text{C}_9\text{H}_{18}\text{O} = \text{C}_3\text{H}_7 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ ist wahrscheinlich in den beim Darüberleiten von Kohlenoxyd über ein Gemenge von Natriumäthylat und Natriumacetat entstehenden Ketonen enthalten. Zwischen 180° bis 190° übergehende Flüssigkeit³⁸⁾.

Propylhexylketon $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O} = \text{C}_3\text{H}_7 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_{13}$ bildet sich bei der Oxydation von Propylhexylcarbinol mit Chromsäuregemisch. Erstarrt krystallinisch in einer Kältemischung und schmilzt wieder bei -9,5° bis -9,0°; siedet bei 206° bis 207° unter 753 mm. Spec. Gew. 0,839 bei 0°, 0,824 bei 20,5° bezogen auf Wasser von 0°. Verbindet sich nicht mit Natriumsulfit. Liefert bei der Oxydation mit Chromsäure hauptsächlich Oenanthylsäure und Propionsäure neben (wahrscheinlich) Capron- und Buttersäure³⁹⁾.

Isopropylhexylketon $(\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_{13}$ entsteht bei der trocknen Destillation von Önanthylsaurem und isobuttersaurem Kalk⁴⁰⁾. Farblose Flüssigkeit, siedet zwischen 200° bis 210°; spec. Gew. 0,841 bei 17°. Verbindet sich nicht mit saurem, schwefelsaurem Alkali; giebt bei der Oxydation Aceton, Essigsäure und Oenanthylsäure.

Propylphenylketon und Isopropylphenylketon s. Bd. V, S. 216.

Isopropylbenzylketon giebt bei Oxydation Benzoëssäure und Isobuttersäure⁴¹⁾.

C. H.

Propylkresol s. Bd. V, S. 116.

Propylmercaptan s. unter Propylsulfhydrat.

Propylmilchsäure s. unter Saccharin.

Propylnaphtalin $C_{13}H_{14} = C_{10}H_8 \cdot C_3H_7$ bildet sich bei der Einwirkung von Brompropyl und Aluminiumchlorid auf Naphtalin¹⁾. Farblose, stark lichtbrechende, angenehm aromatisch riechende Flüssigkeit, welche bei 262° bis 267° siedet, in Wasser nicht, in Benzol und Alkohol löslich ist. — Die Pikrinsäureverbindung schmilzt zwischen 99° und 90°.

C. H.

Propylnitrolsäure s. unter Nitropropane (Bd. IV, S. 779).

Propylphenole s. Bd. V, S. 115. In neuerer Zeit ist besonders das o-Isopropylphenol aus Cumidin näher untersucht und eine Reihe weiterer Derivate desselben dargestellt worden²⁾. Das Orthoisopropylphenol $C_6H_4(OH) \cdot CH(CH_3)_2$ (1, 2) ist eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit, die sich am Licht bald gelb, dann roth färbt und bei 212° bis 212,5° (corr.) siedet. Spec. Gew. 1,0124 bei 0°, 0,9876 bei 100°. Ausdehnungscoefficient zwischen 0° und 100° 0,0009138. — Das Acetat $C_6H_4(C_3H_7)OC_2H_5O$ siedet bei 228,7° (corr.). — Der Methyläther $C_6H_4(C_3H_7)OCH_3$ siedet bei 198° bis 199°. — Der Aethyläther $C_6H_4(C_3H_7)OC_2H_5$ siedet bei 208,6° bis 209,6°.

Monobromorthoisopropylphenol $C_6H_3OH(C_3H_7)Br$ (1, 2, 4) bildet weisse, bei 47° bis 49° schmelzende Nadeln, welche gegen 250° unter theilweiser Zersetzung sieden. — Der Methyläther siedet bei 250,4° bis 251,4° (corr.).

Dibromorthoisopropylphenol $C_6H_3(OH)C_3H_7Br_2$ (1, 2, 4, 6). Farblose, am Licht gelb werdende, nicht destillirbare Flüssigkeit, erstarrt bei — 30° noch nicht.

Nitrosoorthoisopropylphenol $C_6H_3(OH)(C_3H_7)(NO)$ (1, 2, 4) bildet wenig beständige, weisse Flocken, die, mit Ferricyankalium oxydirt, in das bei 86° schmelzende Nitroisopropylphenol übergehen, das auch durch directes Nitriren neben einem zweiten nicht rein erhaltenen Oel dargestellt werden kann. Das feste Pararnitroisopropylphenol giebt ein bei 87° bis 88° schmelzendes Bromderivat in weissen, perlmutterglänzenden Blättchen. Durch Nitriren des Parabromorthoisopropylphenols erhält man das p-Brom-o-nitro-o-isopropylphenol $C_6H_3(OH)(C_3H_7)Br(NO_2)$ 1, 2, 4, 6. — Lange, feine, lebhaft gelb gefärbte Nadeln vom Schmelzpunkt 33°.

Ein Gemisch von Mono- und Diisopropylphenolcarbonsäuren erhält man beim Ueberleiten von feuchter Kohlensäure über auf 150° erwärmtes Orthoisopropylphenol unter gleichzeitigem Zusatz kleiner Stückerhen Natrium.

Die Isopropylphenolmonocarbonsäure $C_6H_3(OH)(C_3H_7)COOH$ 1, 2, 6 stellt lange, farblose, an der Luft sich violett färbende, bei 71° bis 72° schmelzende Nadeln dar.

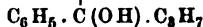
Die Isopropylphenoldicarbonsäure $C_6H_3(OH)(C_3H_7)(COOH)_2$ 1, 2, 6 (?) bildet tafel- oder nadelförmige, bei 295° unter Zersetzung schmelzende Krystalle.

Isopropylphenolglycolsäure $C_6H_4(C_3H_7)OCH_2 \cdot COOH$ bildet sich beim Erwärmen von Orthoisopropylphenol (12 Thln.) mit Monochloressigsäure (20 Thln.) unter allmählichem Zusatz von Natronlauge (50 Thln.) von 1,53 spec. Gew. Sie schmilzt, aus siedendem Wasser krystallisirt, bei 130° bis 131°.

Der Phosphorsäureäther des Isopropylphenols $PO[OC_6H_4(C_3H_7)]_2$ siedet unter 280 mm Druck unzersetzt bei 375° bis 380°²⁾.

C. H.

Propylphenonpinakon $C_{20}H_{26}O_2 = C_6H_5 \cdot C(OH) \cdot C_3H_7$ bildet sich neben



dem entsprechenden Carbinol beim Behandeln einer Lösung von Phenylpropylketon (s. Bd. V, S. 115) in wässrigem Alkohol mit Natriumamalga³⁾. Krystallisirt aus Alkohol und besonders gut aus Aceton in zolllangen, spießigen Nadeln, die bei 64° schmelzen.

C. H.

Propylphenyläther s. unter Phenol (Bd. V, S. 12).

Propylphenylamin, p-Amidopropylbenzol, Phenpropylamin $C_9H_{13}N = C_3H_7 \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$, isomer mit Cumidin, bildet sich beim sieben- bis achtstündigen Erhitzen von Anilin, Propylalkohol und Chlorzink auf 260°. Durch fractionirte Destillation der durch Ammoniak abgeschiedenen Base und Ueberführung

¹⁾ Léon Roux, Bull. soc. chim. [2] 41, p. 379; Ber. 1884, Ref. S. 229. — ²⁾ Fileti, Gazz. chim. ital. 16, p. 113; Ber. 1886, Ref. S. 551. — ³⁾ Schmidt u. Fieberg, Ber. 1873, S. 498.

des zwischen 215° bis 240° siedenden Theils in das krystallisirte, schwefelsaure Salz wird es gereinigt ¹⁾).

Angenehm aromatisch riechendes, farbloses Oel, das sich nach einiger Zeit am Lichte bräunt. Siedepunkt 224° bis 226° . Geht mit Wasserdämpfen leicht über und ist in Wasser äusserst wenig löslich ¹⁾. Durch Diazotirung lässt es sich in bei 227° bis 228° siedendes Parapropylphenol und in bei 250° siedendes p-Jodpropylbenzol überführen ¹⁾.

Das salzsaure Salz $C_9H_{13}N.HCl$ ist eine blättrig krystallinische Masse vom Schmelzpunkt 203° bis 204° ; ist in Alkohol und Wasser sehr leicht, weniger in Aether löslich ²⁾.

Das bromwasserstoffsäure Salz $C_9H_{13}N.HBr$ bildet schöne, weisse, glänzende, in Wasser und Alkohol leicht lösliche Blättchen. Schmelzpunkt 213° ²⁾.

Jodwasserstoffsäures Salz $C_9H_{13}N.HJ$. Feine Blättchen, die sich in kurzer Zeit bräunen. In Wasser, Alkohol und Aether sehr leicht löslich ²⁾.

Das schwefelsaure Salz $(C_9H_{13}N)_2.H_2SO_4$ krystallisirt aus heissem, schwach schwefelsäurehaltigem Wasser in weissen, glänzenden Blättchen. Leicht löslich in warmem Alkohol, nur wenig in Aether ²⁾.

Das oxalsäure Salz $(C_9H_{13}N)_3.H_2C_2O_4$ scheidet sich krystallinisch körnig ab; löst sich nur langsam in kaltem, reichlich in heissem Wasser und warmem Alkohol, wenig in Aether ¹⁾.

Die Acetylverbindung $C_9H_{11}NH(COCH_3)$, durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid zu erhalten, krystallisirt aus verdünntem Alkohol in schönen, weissen, glasglänzenden Blättchen vom Schmelzpunkt 87° ; reichlich löslich in Aether, sehr leicht in Alkohol ¹⁾.

Die Benzoylverbindung $C_9H_{11}NH(COC_6H_5)$, aus Benzoylchlorid und der freien Base, krystallisirt aus Alkohol in weissen, glasglänzenden Blättchen. Schmelzpunkt 115° . Leicht löslich in Alkohol und Aether ¹⁾.

Di-p-Propylphenylthioharnstoff $CS(NHC_6H_4.C_3H_7)_2$ bildet sich beim Erwärmen einer alkoholischen Lösung der freien Base mit Schwefelkohlenstoff. Schöne, weisse, glänzende Blätter vom Schmelzpunkt 138° , spärlich löslich in kaltem Alkohol, leicht in heissem Alkohol, Aether und Schwefelkohlenstoff ²⁾.

p-Propylphenylthioharnstoff $CS(NH_2)(NHC_6H_4.C_3H_7)$ bildet sich beim Eindampfen der gemischten Lösungen von Rhodanammonium und chlorwasserstoffsaurem Propylphenylamin. Krystallisirt aus Alkohol in schönen, weissen Nadeln vom Schmelzpunkt 159° . Leicht löslich in heissem Alkohol und Aether ²⁾.

Propylphenylsenföl $CSNC_6H_4.C_3H_7$ entsteht beim Erhitzen des Dipropylphenylthioharnstoffs mit syrrupförmiger Phosphorsäure. Farbloses, an der Luft bald gelblich werdendes Oel, siedet bei 263° , und ist leicht löslich in Alkohol und Aether ²⁾.

Di-p-Propylphenylharnstoff $CO(NHC_6H_4.C_3H_7)_2$ entsteht beim Erhitzen von Harnstoff mit überschüssigem Propylphenylamin auf 150° bis 170° , oder durch Einwirkung von Chlorkohlenoxyd auf Propylphenylamin in Benzollösung, sowie auch, jedoch nur in geringer Menge, bei der Einwirkung von Kaliumcyanat auf schwefelsaures Propylphenylamin. Krystallisirt aus Alkohol in weissen, büschelförmig angeordneten Nadeln vom Schmelzpunkt 205° . Spärlich in kaltem Alkohol, leicht in heissem Alkohol und Aether löslich ²⁾.

Monopropylphenylharnstoff $CO(NH_2)(NHC_6H_4.C_3H_7)$ bildet sich beim Versetzen einer warmen, concentrirten Lösung von salzsaurem Propylphenylamin mit Kaliumcyanat. Kleine, farblose Krystallblättchen vom Schmelzpunkt 143° . Leicht löslich in warmem Alkohol, fast gar nicht in Aether und Wasser.

Dipropylphenylguanidin $C(NH)(NHC_6H_4.C_3H_7)_2$ bildet sich aus dem Dipropylphenylthioharnstoff durch Erwärmen mit überschüssigem Ammoniak und Bleioxyd. Weisse Nadeln vom Schmelzpunkt 113° . Leicht löslich in warmem Alkohol und Aether. — Das Platindoppelsalz $(C_{19}H_{25}N_3.HCl)_2.PtCl_4$ ist ein gelblichbraunes, scheinbar amorphes Pulver.

Phenyldipropylphenylguanidin $C(NC_6H_5)(NHC_6H_4.C_3H_7)_2$ bildet sich analog beim Erhitzen des Thioharnstoffs mit überschüssigem Anilin und Bleioxyd. Gelbliches, in warmem Alkohol, in Aether und Benzol lösliches Harz. Wendet man statt Ammoniak oder Anilin Propylphenylamin und Bleioxyd an, so erhält man das

Tripropylphenylguanidin $C(NC_6H_4.C_3H_7)(NHC_6H_4.C_3H_7)_2$ als harzige Masse. — Das Platindoppelsalz $(C_{28}H_{35}N_3.HCl)_2.PtCl_4$ ist ein bräunliches, scheinbar amorphes, in Alkohol schwer lösliches Pulver. Beim Erhitzen mit

Schwefelkohlenstoff spaltet sich das trisubstituirte Guanidin in Dipropylphenylthioharnstoff und Propylphenylsenfö²⁾.

Carbodipropylphenylimid $C(NC_6H_4.C_3H_7)_2$ bildet sich beim Erhitzen des Dipropylphenylthioharnstoffs in wasserfreiem Benzol mit überschüssigem Bleioxyd. Büschelförmig gruppirte Krystallnadelchen vom Schmelzpunkt 168° und scharfem, senföartigem Geruch. Das salzsaure Salz $C(NC_6H_4.C_3H_7)_2.HCl$ scheidet sich aus der Benzollösung des Carbodiimids beim Einleiten von Salzsäuregas in weissen Krystallblättchen aus. Beim Erwärmen des Carbodiimids mit verdünntem Weingeist auf dem Wasserbade geht es leicht in den Dipropylphenylharnstoff über. Beim Erwärmen mit Schwefelkohlenstoff auf 190° entsteht Propylphenylsenfö²⁾. Mit Propylphenylamin vereinigt es sich zu Tripropylphenylguanidin²⁾.

Propylphenylcyanür $C_6H_7.C_6H_4.CN$ bildet sich beim Erhitzen des Senföls mit Kupferpulver im Kohlensäurestrom auf ca. 220° . Farbloses, bald gelblich werdendes, öliges Liquidum vom Siedepunkt 227° . Beim Erhitzen mit Salzsäure auf 200° geht es in p-Propylbenzoesäure über²⁾.

Bei der Darstellung des p-Propylphenylamins erhält man aus den höher siedenden Producten ein bei 258° bis 260° siedendes Oel, welches wahrscheinlich als zweifach-propylieres Anilin, vielleicht $C_3H_7.C_6H_4.NHC_3H_7$, zu betrachten ist. Krystallisirte Salze dieser secundären Base liessen sich nicht darstellen. Die Pikrinsäureverbindung fällt als gelbes, grobkörniges Pulver nieder¹⁾.

Isopropylphenylamin, p-Amidoisopropylbenzol $(CH_3)_2CH.C_6H_4.NH_2$, entsteht analog beim Erhitzen von Anilin, Isopropylalkohol und Chlorzink auf 230° . Farbloses, am Licht sich bräunendes Oel vom Siedepunkt 216° bis 218° . Durch Diazotirung lässt es sich in p-Isopropylphenyljodür verwandeln, das bei der Oxydation in p-Jodbenzoesäure übergeht¹⁾. — Das schwefelsaure Salz $(C_9H_{13}N)_2.H_2SO_4$ krystallisirt in schönen, weissen, glasglänzenden Blättern. In heissem Wasser und Alkohol reichlich löslich, wenig in Aether. — Das oxalsaure Salz $(C_9H_{13}N)_2.H_2C_2O_4$ scheidet sich körnig krystallinisch aus, ist in heissem Wasser und Alkohol reichlich löslich¹⁾.

Benzoylamidoisopropylbenzol $C_9H_{11}NH(COC_6H_5)$, aus Benzoylchlorid und der freien Base dargestellt, krystallisirt aus Alkohol in weissen, glasglänzenden Blättern, welche bei 104° sintern und zwischen 114° bis 115° schmelzen. In warmem Alkohol und Aether reichlich löslich¹⁾.

Eine krystallisirte Acetylverbindung konnte nicht erhalten werden. Die neben der primären Base entstehende secundäre Isopropylbase siedet gegen 245° bis 250° . Ihre Pikrinsäureverbindung ist ein gelbes, körniges Pulver. C. H.

Propylphenylglycolsäure s. unter Cuminaldehyd (Bd. II, S. 835).

Propylphosphin. Digerirt man 2 Mol. Isopropyljodid (aus Glycerin), 2 Mol. Jodphosphonium und 1 Mol. Zinkoxyd 5 bis 6 Stunden mit einander im Wasserbad, so erhält man ein Gemenge der Jodhydrate des Isopropylphosphins und Diisopropylphosphins. Behandelt man das krystallinische Product mit Wasser, so wird nur das unbeständige Salz des Monophosphins zersetzt und die Base als auf dem Wasser aufschwimmendes Oel erhalten, während man die secundäre Base durch Erwärmen mit Alkalihydrat frei machen kann.

Isopropylphosphin $C_3H_7P = (CH_3)_2CH(PH_2)$. Farblose, durchsichtige, das Licht stark brechende, höchst penetrant riechende Flüssigkeit, welche bei 41° siedet und bei der Temperatur eines heissen Sommertages selbstentzündlich ist. In Wasser unlöslich, löst sie sich in Alkohol und Aether mit Leichtigkeit, ebenso in concentrirten Säuren; die entstehenden, sehr leicht löslichen Salze werden durch Wasser zersetzt.

Diisopropylphosphin $C_6H_{15}P = [(CH_3)_2CH]_2PH$. Farblose, durchsichtige Flüssigkeit, vom stärksten Phosphingeruch, bei 118° siedend, an der Luft selbstentzündlich. Giebt leicht lösliche Salze.

Triisopropylphosphin $C_9H_{21}P = [(CH_3)_2CH]_3P$. Aus der secundären Base und Jodphosphin bei 120° . Farblose, stark riechende Flüssigkeit, welche mit Schwefelkohlenstoff eine rothe, wohl krystallisirte Verbindung giebt.

Tetraisopropylphosphoniumjodid $C_{12}H_{28}PJ = [(CH_3)_2CH]_4PJ$. Durch Vereinigung von Triisopropylphosphin und Jodisopropyl bei 100° . Nach dem Waschen mit Aether und Umkrystallisiren aus Wasser Würfel und Octaeder bildend.

Methylisopropylphosphin $C_4H_{11}P = CH_3.(CH_3)_2CH.PH$. Aeusserst oxydirbare Flüssigkeit. Siedepunkt 78° bis 80° .

Isopropylisobutylphosphin $C_7H_{17}P = (C_3H_7)(C_4H_9)PH$. Flüssigkeit, bei circa 139^0 bis 140^0 siedend.

Aethylisopropylisobutylphosphin $C_9H_{21}P = (C_2H_5)(C_3H_7)(C_4H_9)P$. Flüssigkeit. Siedepunkt ca. 190^0 .

Methyläthylisopropylisobutylphosphoniumjodid $C_{10}H_{24}PJ = (CH_3)(C_2H_5)(C_3H_7)(C_4H_9)P.J^1$.

Isopropylphosphinsäure $C_3H_7PO_3 = C_3H_7.H_3PO_3$. In Wasser und mehr noch in Alkohol lösliche paraffinartige Masse, bei 60^0 bis 70^0 schmelzend; durch Oxydation des Chlorhydrats mit NO_3H . Silbersalz: $C_3H_7Ag_2PO_3^2$. *Kft.*

Propylphycit s. unter Phycite (Bd. V, S. 566).

Propylpyrogallussäure, Propylpyrogallol s. unter Picamar, Bd. V, S. 572.

Propylrhodanüre, Propylsulfocyanüre $C_3H_7.SCN$ sind mittelst Rhodankalium und Propylhalogenüren zu erhalten.

1) Das Normalpropylrhodanür $C_3H_7S.CN$, aus Propylbromür und Rhodankalium in weingeistiger Lösung erhalten, bildet eine bei 163^0 siedende, ölige, unangenehm riechende Flüssigkeit ¹⁾.

2) Das Isopropylrhodanür $(CH_3)_2CHS.CN$ aus Isopropyljodür und Rhodankalium zu erhalten ²⁾, findet sich auch als Nebenproduct bei der Darstellung von Allylrhodanür mittelst rohem Allyljodür ³⁾. Aetherisch riechende, stark lichtbrechende, farblose, bei 149^0 bis 151^0 ²⁾, 152^0 bis 153^0 unter 754 mm^3 siedende Flüssigkeit vom spec. Gew. 0,989 bei 0^0 , 0,974 bei 15^0 , 0,963 bei 20^0 ²⁾. Verändert sich nicht mit Ammoniak; Wasser und Alkalien zersetzen es in der Hitze theilweise zu Isopropylmercaptan; concentrirte Schwefelsäure führt es in den Thio-kohlensäureäther (Carbonyldisulfoisopropyl) $CO(SC_3H_7)_2$, eine widrig lauchartig riechende Flüssigkeit, über. Nascirender Wasserstoff giebt Blausäure und Mercaptan. Mit Schwefelwasserstoff verbindet es sich zu Perthioisopropylurethan $CS(NH_2)SC_3H_7$, aus Alkohol und Aether in seidglänzenden, rhombischen Blättchen vom Schmelzpunkt 97^0 krystallisirend.

Von den isomeren Propylsenfölen ist bis jetzt nur das

3) Isopropylsenföl $(CH_3)_2CHN.CS$ bekannt, welches von Jahn ⁴⁾ aus Isopropylamin, Schwefelkohlenstoff und Quecksilberchlorid erhalten wurde. Farblose, bei 137^0 bis 137^0 siedende Flüssigkeit, die sich mit Ammoniak in Isopropylthiosinnamin $CS(NH_2)NHC_3H_7$, Blättchen vom Schmelzpunkt 157^0 , verwandelt. Neben dem Senföl entsteht noch Diisopropylthioharnstoff $CS(NHC_3H_7)_2$. Feine, verfilzte, bei 161^0 schmelzende Nadeln ⁴⁾. *C. H.*

Propylsulfhydrat. 1) Normales Propylmercaptan $CH_3.CH_2.CH_2.SH$. Bringt man Propylbromid mit einer alkoholischen Lösung von Kaliumsulfhydrat zusammen, dann scheidet sich schon in der Kälte Bromkalium aus; digerirt man einige Zeit und destillirt ab, so fällt aus dem Destillat auf Zusatz von Wasser das Mercaptan. Dasselbe ist eine bewegliche, wasserhelle Flüssigkeit von dem den Mercaptanen eigenen Geruch, welche bei 67^0 bis 68^0 siedet und in Wasser nicht ganz unlöslich ist. Das Quecksilbermercaptid $(C_3H_7S)_2Hg$, welches in weissen glänzenden Blättchen krystallisirt, schmilzt bei 68^0 ¹⁾.

2) Isopropylmercaptan $CH_3.CH(SH).CH_3$. Isopropyljodid wird in der Kälte mit weingeistigem Kaliumsulfhydrat zusammengebracht, nach einigem Stehenlassen etwa die Hälfte abdestillirt und aus dem Destillat der Thioalkohol ²⁾ mit Wasser ausgefällt. Siedepunkt 57^0 bis 60^0 . Der Körper ist leichter als Wasser, mit Alkohol und Aether mischbar und auch in Wasser etwas löslich. Die Quecksilberverbindung bildet einen weissen flockigen Niederschlag, der selbst von kochendem Wasser nicht gelöst wird. Concentrirte Salpetersäure wirkt explosionsartig ein, verdünnte oxydirt beim Erwärmen zu Isopropylsulfonsäure. Bei der Oxydation mit Chromsäure entsteht $(C_3H_7S)_n$. Siedepunkt 165^0 bis 170^0 , wahrscheinlich identisch mit dem Duplosulfacetone. Siedepunkt 180^0 . *Kft.*

Propylphosphin: 1) A. W. Hofmann, Ber. 6, S. 293. — 2) A. W. Hofmann, Ebend. 6, S. 304.

Propylrhodanüre: 1) Schmidt, Zeitschr. Chem. 1870, S. 576. — 2) Henry, Ber. 1869, S. 496. — 3) Gerlich, Ann. Chem. 178, S. 80. — 4) Jahn, Monatsh. Chem. 3, S. 168; JB. 1882, S. 472.

Propylsulfhydrat: 1) Römer, Ber. 6, S. 784. — 2) Claus, Ber. 5, S. 659; 8, S. 532.

Propylsulfid. 1) Normalpropylsulfid $(\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2)_2\text{S}$. Man lässt alkoholisches Schwefelkalium in Einschmelzröhren auf Propyljodid oder Propylchlorid einwirken. Die Reaction beginnt alsbald und wird durch mehrstündige Digestion im Wasserbade zu Ende geführt. Das Product ist nach passender Reinigung ein gelbliches Oel vom Siedepunkt 130° bis 135° und vom spec. Gew. 0,814 bei 17° . Es verbindet sich im Einschmelzrohr mit feuchtem Propyljodid zu Tripropylsulfonjodid $\text{S}(\text{C}_3\text{H}_7)_3\text{J}$, welches nach successiver Behandlung mit Silberoxyd, Salzsäure und Platinchlorid $2[\text{S}(\text{C}_3\text{H}_7)_3\text{Cl}]\cdot\text{PtCl}_4$ giebt¹⁾. Wenn man Propylsulfid in wässriger Lösung mit Chlor oxydirt, so erhält man das Dipropylsulfon $(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{SO}_2$, welches nach der Krystallisation aus Aether bei 29° bis 30° schmilzt²⁾. Durch Oxydation mit Salpetersäure erhält man Propylsulfoxyd $(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{SO}$, welches bei 15° schmilzt, geruchlos ist und nicht ohne Zersetzung destillirt werden kann³⁾. Propyldisulfid $(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{S}_2$, flüssig, Siedepunkt $192,5^\circ$ ³⁾.

2) Isopropylsulfid $[(\text{CH}_3)_2\text{CH}]_2\text{S}$. Bildet eine unter 763 mm bei $120,5^\circ$ siedende Flüssigkeit⁴⁾. Es wird auch als Nebenproduct der Isopropylmercaptandarstellung erhalten und siedet dann bei 116° bis 120° . Von Salpetersäure wird es zu Isopropylsulfonsäure, Oxalsäure und Schwefelsäure oxydirt⁵⁾. Mit Chamäleonlösung erhält man Isopropylsulfon $(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{SO}_2$; krystallinisch, Schmelzpunkt 36° ; in Wasser äusserst leicht löslich. Isopropyldisulfid $(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{S}_2$, bei $174,5^\circ$ siedende Flüssigkeit³⁾. Kf.

Propylsulfon, Propylsulfoxyd s. unter Propylsulfide.

Propylsulfonsäuren s. unter Propan (Bd. V, S. 797).

Propylurethan, richtiger Carbaminsäurepropyläther s. Bd. III, S. 1080.

Propylwasserstoff syn. Propan s. d. Art. (S. 787).

Prosopit nannte Th. Scheerer¹⁾ ein monoklin krystallisirendes Mineral von Altenberg in Sachsen, welches häufig schon in Steinmark (nach R. Richter's Analyse) umgewandelt ist, nach G. J. Brush²⁾ auch in Fluorit. Es findet sich auch vollkommen frisch und wurde von Th. Scheerer und R. Richter analysirt³⁾, desgl. von Brandl⁴⁾. Nach Hausmann⁵⁾ findet sich umgewandelter auch bei Schlackenwald in Böhmen, während neuerdings auch frischer nach W. Cross und W. F. Hillebrand⁶⁾ auf einem Quarz gange in Granit des St. Peters Domes, westlich vom Chayenne Mountain, in der Nähe vom Pike's Peak in Colorado vorkommt und von Hillebrand analysirt wurde.

Die Krystalle sind durch die Längsflächen tafelförmige Combinationen des Prismas $\infty P76^\circ 15'$ mit Hemipyramiden, einem Querhemidoma und einem Längsdoma. Sie wurden von Scheerer, Hausmann, Groth⁷⁾ und Des Cloizeaux⁸⁾ beschrieben, von letzterem für triklin gehalten, während Groth die monokline Krystallisation als die richtige ansieht. Er ist unter 134° spaltbar nach der Hemipyramide — $2P2$, farblos, glasglänzend, durchsichtig, hat $H. = 4,5$ und spec. Gew. = 2,894. Vor dem Löthrobre wird er weiss und undurchsichtig und ist unschmelzbar. Nach Brandl's und Hillebrand's Analysen enthält er 3CaF_2 , $1\text{Al}_2\text{F}_6$, $2\text{Al}_2\text{O}_3$ und $6\text{H}_2\text{O}$, wogegen, weil er bei 260° noch kein Wasser abgiebt, in ihm Hydroxyl HO als Stellvertreter des F angenommen und die Formel $\text{CaAl}_2\text{F}_4(\text{HO})_4$ oder $\text{CaAl}_2(\text{F}, \text{HO})_8$ aufgestellt wurde. Kf.

Prostata *). Das Secret hat ein milchiges Ansehen und reagirt meist alkalisch, selten neutral. Concremente des Prostatasecretes, in der Regel nicht grösser als ein Stecknadelknopf, zeigten folgende Zusammensetzung: Wasser 8, organische Stoffe 15,8 (2 Proc. Stickstoff), Kalk 37,6, Magnesia 2,4, Natron 1,7, Kali 0,5, Phosphorsäure 33,7, in Säuren Unlösliches 0,15 Proc.

Häufig enthalten die Concremente eine Substanz, welche mit Jod blau gefärbt wird, welche aber nicht in Zucker übergeführt werden kann. Ba.

Protagon. Das von Liebreich**) aus der Gehirnschubstanz dargestellte Protagon, welches nach Hoppe-Seyler, Diaconow und Strecker ein Gemenge

Propylsulfid: 1) Cahours, Ann. ch. phys. [5] 10, p. 47; Compt. rend. 76, p. 133. — 2) Spring u. Winssinger, Ber. 16, S. 329. — 3) Spring u. Legros, Ebend. 15, S. 1940. — 4) Beckmann, J. pr. Chem. [2] 17, S. 459. — 5) Claus, Ber. 8, S. 533. — 6) Winssinger, Bull. acad. Belg. [3] 13, p. 261.

Prosopit: 1) Pogg. Ann. 90, S. 315. — 2) J. pr. Chem. 66, S. 478. — 3) Pogg. Ann. 101, S. 361. — 4) Zeitschr. Kryst. 7, S. 487. — 5) Pogg. Ann. 102, S. 612. — 6) Am. J. sc. [3] 20, p. 271. — 7) Zeitschr. Kryst. 7, S. 487. — 8) Pogg. Ann. 129, S. 346. — *) A. Jversen, JB. Thierchem. 1874, S. 358. — **) Ann. Chem. 134, S. 29.

von Lecithin und Cerebrin darstellt, erklären Gamgee und Blanckenhorn¹⁾ für eine einheitliche chemische Verbindung, deren Darstellung in folgender Weise gelingt:

Zerkleinertes Ochsenhirn wird 12 bis 18 Stunden lang mit Alkohol von 85 Proc. bei 45° digerirt und wiederholt extrahirt. Die Auszüge werden auf 0° abgekühlt; das dabei Ausgeschiedene wird mit Aether wiederholt geschüttelt (zur Entfernung von Cholesterin und anderen Körpern), und aus Alkohol, der nicht über 45° erwärmt ist, umkrystallisirt. Das so gewonnene Protagon krystallisirt in den von Liebreich beschriebenen kleinen Nadeln. Das Protagon wird schon durch längeres Kochen mit Aether zersetzt. Gamgee und Blanckenhorn geben dem Protagon die Formel $C_{160}H_{308}N_5PO_{35}$, während Liebreich diesem Körper die Zusammensetzung $C_{116}H_{241}N_4PO_{22}$ zuschrieb.

Baumstark²⁾ bestätigte die Analysen von Gamgee und Blanckenhorn, und fand, dass das Protagon beim Erwärmen mit Barytwasser allmählig in Cerebrin übergeht, und dass das Protagon wahrscheinlich der weissen Gehirnsubstanz ausschliesslich zukommt. Bn.

Protalbstoffe, Protalbin, Protalbinin, Protalborangin, Protalbrosein.

Diejenigen durch Einwirkung von 1- bis 4proc. Kalilauge auf Eiweisskörper gebildeten Umwandlungsproducte, welche in heissem verdünnten Alkohol sich lösen und beim Erkalten dieser Lösung sich abscheiden, nannte Danilewski³⁾ Protalbstoffe. Diese besitzen schwach saure Eigenschaften, sind aschefrei und enthalten 1 bis 1,3 Proc. Schwefel. Die Protalbstoffe werden nach Danilewski von einander getrennt durch fractionirte Extraction mit Alkohol von 25 bis 60 Proc. Protalbrosein giebt, wenn es in heissem Alkohol gelöst, mit einem Tropfen Essigsäure verdampft und schliesslich wieder mit starkem Alkohol erhitzt wird, einen rosaröthen Rückstand; Protalborangin liefert unter diesen Umständen einen orangefarbenen, Protalbinin einen strohgelben, Protalbin einen farblosen Rückstand.

Die Protalbstoffe werden aus den verschiedensten pflanzlichen und thierischen Albuminstoffen gebildet, leichter aus Eialbumin und Fibrin, als aus Myosin und Syntonin; sie finden sich auch vorgebildet in Pflanzen und Thieren. Sie können wieder in Albuminstoffe zurückverwandelt werden.

Als Syntoprotalbstoffe bezeichnet ferner Danilewski die bei der Magensaftverdauung entstandenen Protalbstoffe. Bei den durch Trypsin und Alkali aus dem Eiweiss gebildeten Protalbstoffen unterscheidet Danilewski: 1) Protalbogen (löslich in 15proc. Alkohol mit saurer Reaction), 2) Pseudotrypton (löslich in 35proc. Alkohol), 3) Trypton (löslich in 75proc. Alkohol). Bei der Einwirkung von Trypsin und Essigsäure auf Eiweiss werden Glycoprotalbstoffe gebildet. Bn.

Protalbumose nannten Kühne und Chittenden⁴⁾ einen durch überschüssiges Chlornatrium aus der Verdauungsflüssigkeit des Fibrins gefällten Eiweisskörper, der in Wasser vollkommen löslich ist und in seinem Verhalten dem Propepton sich nähert. Bn.

Protamin nannte Miescher⁵⁾ eine von ihm im Lachssperma entdeckte eigenthümliche Base, welche nach Miescher's Analysen die Zusammensetzung $C_9H_{20}N_5O_2(OH)$ zeigte. Piccard⁶⁾ hat diesen Körper weiter gereinigt und schreibt ihm die Formel $C_{16}H_{32}N_9O_4$ zu.

Das Protamin ist am reichlichsten im vollkommen reifen Secret (vom Monat December) enthalten und lässt sich aus diesem am besten gewinnen. Es ist in dem Samen nicht frei, sondern in einer unlöslichen Verbindung mit dem Nuclein (s. Bd. IV, S. 796). Die Menge des Protamins beträgt, auf das Gewicht der trocknen Samenfasern berechnet, von letzteren 26,8 Proc. (im Mittel)⁷⁾. Zur Darstellung erschöpft man nach Miescher die Masse der isolirten Samenfasern mit heissem Alkohol, extrahirt den Rückstand rasch mit sehr verdünnter Salzsäure, stumpft den Säureüberschuss grösstentheils ab und giesst die salzsaure Protamin enthaltende Lösung in eine Lösung von Platinchlorid. Der in Wasser und in Alkohol fast unlösliche pulverige Niederschlag des Platindoppelsalzes wird krystallinisch

¹⁾ Zeitschr. physiol. Chem. 3, S. 260. — ²⁾ Ebend. 9, S. 145 ff. — ³⁾ Arch. des sciences phys. et nat. [3] 5, p. 305, 431; 7, p. 150, 425. JB. Thierchem. 1882, S. 14. —

⁴⁾ Zeitschr. f. Biologie. 20, S. 11. — ⁵⁾ F. Miescher, Verh. d. Basler naturf. Gesellsch. 1874. 6, Heft 1. Ber. 7, S. 376. — ⁶⁾ J. Piccard, Ber. 7, S. 1714. — ⁷⁾ Aus dem Testikel eines grösseren Rheinlachs kann man zur Zeit der Geschlechtsreife 20 bis 30 g Protamin gewinnen.

gefällt. Aus dem Doppelsalz erhält man durch Behandlung mit Schwefelwasserstoff das leicht lösliche chlorwasserstoffsäure Salz, welches nach Piccard die Zusammensetzung $C_{16}H_{32}N_9O_4 \cdot 2HCl$ zeigt.

Die Salze des Protamins und das freie Protamin sind nicht im krystallisirten Zustande erhalten worden. Das freie Protamin stellt eine gummiartige Masse dar, welche in Wasser mit alkalischer Reaction, in Alkohol und Aether nicht löslich ist.

Die Lösungen der Protaminsalze werden durch Phosphormolybdänsäure, Jodquecksilberkalium, Ferricyankalium und Quecksilberchlorid gefällt oder milchig getrübt. Silbernitrat giebt einen flockigen Niederschlag, welcher in Ammoniak löslich ist. Ba.

Proteacin ist eine krystallisirbare, stickstofffreie Substanz genannt worden, die von Beck¹⁾ in den Blättern der im Capland einheimischen *Protea mellifera* entdeckt und von Schuchardt zuerst rein dargestellt wurde. Dasselbe krystallisirt in farblosen, anscheinend rhombischen Prismen, schmilzt bei 212° und zersetzt sich in höherer Temperatur, schmeckt intensiv bitter, löst sich gut in Aether und Alkohol, sehr wenig in Chloroform, leicht in heissem, weniger in kaltem Wasser, auch leicht in Natronlauge und krystallisirt aus letzterer Lösung nach dem Uebersättigen mit Salzsäure. Seine wässrige Lösung reagirt neutral, färbt sich mit wenig Eisenchlorid blauviolett, giebt mit Gold- oder Platinchlorid, Silbersalpeter oder Bleiessig keine Fällung, dagegen einen dichten, weissen, flockigen Niederschlag, wenn zu der mit Bleiessig vermischten Lösung etwas Ammoniak gebracht wird. Die wässrige Lösung reducirt Fehling'sche Lösung erst nach anhaltendem Kochen mit concentrirter Schwefelsäure. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich farblos, in verdünnter Salpetersäure beim Erwärmen mit gelber Farbe. Es soll nach Beck²⁾ gegen Fieber verwendbar sein. O. H.

Proteine s. Eiweisskörper (Bd. II, S. 1137).

Proteit, Protheit ist dunkelgrüner Diopsid aus dem Zillerthale in Tyrol.

Protobastit syn. Enstatit.

Protocatechualdehyd, Aescylaldehyd $C_6H_5 \cdot COH \cdot OH \cdot OH$, zuerst von Fittig und Remsen¹⁾ durch Einwirkung von heissem Wasser auf Dichlorpiperonal im geschlossenen Rohr und Erhitzen von Piperonal mit Salzsäure auf 170° , dann von Jobst und Hesse²⁾ beim Schmelzen des Cotogenins (s. d. Art. Paracotorinde Bd. IV, S. 1140) mit Kaliumhydroxyd erhalten, bildet sich auch, wenn die concentrirte alkalische Lösung von Brenzcatechin mit Chloroform erhitzt wird³⁾.

Der Aldehyd krystallisirt in hübschen flachen, bei 150° ^{1) 2)}, 143° ²⁾ schmelzenden Nadeln, welche aus heissem Toluol farblos, sonst mehr oder weniger bräunlich-gelb gefärbt erhalten werden, und sich leicht in Wasser, Alkohol, Aether und Chloroform lösen. Seine wässrige Lösung färbt sich auf Zusatz von Eisenchlorid intensiv grün, dann auf Zusatz von wenig Soda violett, von mehr roth. Der Aldehyd scheidet aus ammoniakalischer Silberlösung Metall ab, verbindet sich mit sauren schwefligsauren Alkalien, wird beim längeren Schmelzen mit Kaliumhydroxyd in Protocatechusäure und beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid und essigsauerm Natrium in Diacetylcaffeensäure $C_{12}H_{12}O_6 = CH_3 \cdot (CH \cdot CH \cdot CO_2H) \cdot (OC_2H_5O)_2$ übergeführt⁴⁾. Nach Rochleder⁵⁾ stellt der Protocatechualdehyd in naher Beziehung zu dem rothen Farbstoff der Weichselkirschen, der Früchte von *Cerasus acida*.

Aether dieses Aldehyds sind das Vanillin, Isovanillin, Aethylvanillin (s. d. Art. Coniferin, Bd. II, S. 782) und das Piperonal (s. d. Art. S. 636). O. H.

Protocatechusäure, Aescylsäure $C_7H_6O_4 = C_6H_5 \cdot CO_2H \cdot OH \cdot OH$, wurde von Hesse¹⁾ zuerst erhalten, jedoch unter dem irrthümlichen Namen Carbohydrochinonsäure beschrieben, hierauf von Strecker²⁾ unter ersterem Namen aufgeführt, dann von Matthiessen und Foster³⁾ unter dem Namen

Proteacin: ¹⁾ Nach Privatmittheilung von Schuchardt an den Verf. Die mitgetheilten Eigenschaften sind vom Verf. an dem von Schuchardt erhaltenen Material ermittelt worden. — ²⁾ Beck, Pharm. J. Trans. [3] 17, p. 755.

Protocatechualdehyd: ¹⁾ Fittig u. Remsen, Ann. Chem. 168, S. 98. — ²⁾ Jobst u. Hesse, Ebend. 199, S. 43, 52. — ³⁾ Tiemann u. Koppe, Ber. 14, S. 2015. — ⁴⁾ Tiemann u. Nagai, Ebend. 11, S. 657. — ⁵⁾ Rochleder, Ebend. 3, S. 242.

Protocatechusäure: ¹⁾ Hesse, Ann. Chem. 112, S. 52; 114, S. 292. — ²⁾ Strecker, Ebend. 118, S. 285. — ³⁾ Matthiessen u. Foster, Ebend. Suppl. 1, S. 333; 2, S. 378.

Hypogallussäure. Indess soll die von Letzteren erhaltene Säure ein Gemenge von Protocatechusäure mit Opian- und Hemipinsäure⁴⁾ gewesen sein. Sie kommt in den Früchten von *Illicium religiosum*⁵⁾ vor und entsteht bei der Zersetzung vieler organischer Körper, namentlich beim Schmelzen derselben mit Kaliumhydroxyd.

Die Protocatechusäure wurde anfänglich durch Einwirkung von Brom auf eine wässrige Lösung von Chinasäure¹⁾ erhalten, wobei sie sich nicht direct aus dieser Säure bildet, sondern erst beim Abdampfen der Lösung aus einem noch nicht näher gekannten Zersetzungsproduct derselben²⁾ 7). Sie entsteht auch aus dieser Säure beim Schmelzen mit Kalium-³⁾ oder Natriumhydroxyd⁷⁾, ausserdem durch schmelzendes Kaliumhydroxyd (oder Natriumhydroxyd) aus Piperinsäure²⁾, den Hydropiperinsäuren⁹⁾, Hemipin- und Opiansäure⁴⁾, Veratrumsäure¹⁰⁾, Heperetinsäure¹¹⁾, Caffee-¹²⁾, Quercetin- und Quercimerinsäure¹³⁾; aus Protocatechualdehyd¹⁴⁾, Vanillin, Coniferin und Coniferylalkohol¹⁵⁾, Mekonin⁴⁾, Apiin¹⁶⁾, Catechin¹⁷⁾ 18) 19), Aesculetin²⁰⁾, Rhamnetin²¹⁾, Quercetin¹³⁾ 22), Luteolin¹³⁾ 23) und Maclurin¹³⁾ 22) 24), aus Catechu und Kino²⁵⁾, aus (unreiner) Jodsalicylsäure und aus Dijodsalicylsäure²⁶⁾, aus m-Oxybenzoësäure und Paraoxybenzoësäure nach Ueberführung derselben in Sulfonsäuren²⁷⁾, aus o-²⁸⁾ und p-²⁸⁾ 29) Kresolsulfosäure, p-Bromkresol³⁰⁾, Sulfanilsäure³¹⁾, Jod-p-benzaldehyd³²⁾, Paracotin, Leucotin, Oxyleucotin und Cotogenin¹⁴⁾; aus Podophyllin³³⁾, Morphin³⁴⁾, Narcotin⁴⁾ 34), Narcein⁴⁾ 34), Thebain³⁴⁾, Papaverin³⁵⁾ und Hydrastin³⁶⁾; aus vielen Harzen (oft neben Paraoxybenzoësäure), nämlich aus: Guajakharz³⁷⁾, krystallisirter Guajakharzsäure³⁸⁾, Benzoëharz³⁹⁾, Drachenblut³⁹⁾, Acaroidharz⁴⁰⁾, Asa foetida (Ferulasäure)¹⁰⁾, Opoponax⁴⁰⁾, Myrrhe⁴⁰⁾ und Eugenharz⁴⁰⁾, Angelicaharz⁴¹⁾ und dem Harz von *Xanthorrhoea hastilis*; aus Nelkenöl⁴²⁾; aus vielen meist eisengrünenden Gerbsäuren, nämlich aus Caffeegerbsäure¹²⁾, Chinagerbsäure⁴³⁾, Quebracho- (Loxopterygium) gerbsäure⁴⁴⁾, Eichenrindengerbsäure, Eichenholzgerbsäure⁴⁵⁾, Hopfen-

- 4) Beckett u. Wright, JB. 1876, S. 810. — 5) Eijkman, Ber. 18, Ref. S. 281. — 6) Fittig u. Macalpine, Ann. Chem. 168, S. 99. — 7) Hesse, Ebend. 200, S. 235. — 8) Gräbe, Ebend. 138, S. 203. — 9) Fittig u. Mielck, Ebend. 172, S. 163. — 10) Körner, Ber. 9, S. 582. — 11) Tiemann u. Will, Ebend. 14, S. 597. — 12) Hlasiwetz, Ann. Chem. 142, S. 219. — 13) Hlasiwetz, Ebend. 143, S. 299. — 14) Jobst u. Hesse, Ebend. 199, S. 35 ff. — 15) Tiemann u. Haarmann, Ber. 7, S. 617. — 16) v. Gerichten, Ebend. 9, S. 1125. — 17) Kraut u. van Delden, Ann. Chem. 128, S. 285. — 18) Malin, Ebend. 134, S. 118. — 19) Etti, Ebend. 186, S. 341. — 20) Rochleder, JB. 1867, S. 752. — 21) Smorawski, Ber. 12, S. 1595. — 22) Hlasiwetz, Chem. Centr. 1864, S. 874. — 23) Rochleder, Wien. Acad. Ber. 1866, Juniheft. — 24) Hlasiwetz u. Pfandler, Ann. Chem. 127, S. 357. — 25) Stenhouse, Ebend. 177, S. 186. — 26) Demole, Ber. 7, S. 1437. — 27) Barth, Ann. Chem. 159, S. 230. — 28) Barth, Ebend. 164, S. 367. — 29) Biedermann, Ber. 6, S. 327. — 30) Vogt u. Henninger, Compt. rend. 94, p. 650. — 31) Malin, Ann. Chem. 152, S. 109. — 32) Herzberg, Ber. 10, S. 1267, 2196. — 33) Guareschi, JB. 1879, S. 913. — 34) Barth u. Weidel, Monatsh. Chem. 4, S. 700. — 35) Goldschmiedt, Ebend. 4, S. 704. — 36) Power, Pharm. J. Trans. [3] 15, p. 299. — 37) Kopp, Arch. Pharm. [3] 9, S. 193. — 38) Hlasiwetz u. Barth, Ann. Chem. 130, S. 346. — 39) Hlasiwetz u. Barth, Ebend. 138, S. 270, 283. — 40) Hlasiwetz u. Barth, Ebend. 139, S. 78, 82, 83. — 41) Brimmer, Ebend. 180, S. 279. — 42) Hlasiwetz u. Grabowski, Ebend. 139, S. 95. — 43) Rembold, Ebend. 143, S. 273. — 44) Arata, Pharm. J. Trans. [3] 9, p. 531. — 45) Böttinger, Ann. Chem. 238, S. 370. — 46) Etti, Ebend. 180, S. 228. — 47) Böttinger, Ebend. 203, S. 275. — 48) Grabowski, Ebend. 143, S. 274. — 49) Malin, Ebend. 143, S. 278. — 50) Rochleder, Wien. Acad. Ber. 1866, Novemberh. — 51) Herzig, Monatsh. Chem. 6, S. 872 bis 874. — 52) Benedikt, Ann. Chem. 185, S. 118. — 53) Fittig u. Remsen, Ebend. 159, S. 141. — 54) Fittig u. Hillebrand, Ebend. 193, S. 199. — 55) Wassermann, Ebend. 179, S. 381. — 56) Miller, Ebend. 220, S. 116. — 57) Löw, Ber. 14, S. 450. — 58) Barth u. Schreder, Ebend. 12, S. 1258. — 59) Schröder, Ebend. 12, S. 1612. — 60) Werner, Beilstein's Handb. d. org. Chem. 2. Aufl. 2, S. 1110. — 61) Tiemann u. Nagai, Ber. 10, S. 201. — 62) Gruber, Ebend. 12, S. 514. — 63) Nölting u. Bourcart, Bull. soc. chim. [2] 37, p. 394. — 64) Baeyer u. Caro, Ber. 7, S. 973. — 65) Barth, Ann. Chem. 142, S. 246. — 66) Stenhouse, Ber. 7, S. 1653. — 67) Schiff, JB. 1882, S. 916. — 68) Hlasiwetz u. Barth, Ann. Chem. 134, S. 276. — 69) Smith, Ber. 16, S. 578. — 70) Baumann u. Herter, JB. 1877, S. 974. — 71) Meyer, Ber. 11, S. 129. — 72) Kölle, Ann. Chem. 159, S. 245. — 73) Herzig, Monatsh. Chem. 5, S. 78. — 74) Herzig, Ebend. 6, S. 890. — 75) Nagai, Ber. 11, S. 658.

gerbsäure⁴⁶⁾ etc. und den hieraus erhältlichen Rothen und Phlobaphenen, z. B. aus Eichenroth⁴⁷⁾, Eicheuphlobaphen⁴⁷⁾, Chinarothe⁴⁸⁾, Chinovarothe⁴⁸⁾, Ratanhiarothe⁴⁸⁾, Filixrothe⁴⁸⁾, Fichtenrothe⁴⁸⁾, Lärchenrothe⁴⁸⁾, Kinorothe⁴⁸⁾, Kastanienrothe⁴⁸⁾.

Sie bildet sich ferner bei der Einwirkung von Salzsäure und Kaliumchlorat auf Quercetin⁵¹⁾, verdünnter Schwefelsäure auf Maclurin⁵²⁾, concentrirter Schwefelsäure¹⁴⁾ und verdünnter Salzsäure auf Piperonylsäure⁵³⁾; von Bromwasserstoffsäure auf Chinasäure⁵⁴⁾, Jodwasserstoffsäure (event. Chlorwasserstoffsäure) auf Aethmethoxybenzoesäure⁵⁵⁾ und den Aethersäuren der Protocatechusäure (Veratrum-, Vanillin-, Isovanillinsäure etc.), sowie beim Erhitzen von Brenzcatechin mit kohlensaurem Ammoniak⁵⁶⁾. Sie entsteht endlich auch aus Chinasäure durch Spaltpilze bei Gegenwart von Asparagin (oder Pepton), Kaliumphosphat und Magnesiumsulfat als Nährstoffe⁵⁷⁾.

Am einfachsten erhält man die Protocatechusäure beim Behandeln der wässrigen Lösung der Chinasäure mit Brom, Abdampfen der vorher mit kohlensaurem Blei digerirten Lösung und Extrahiren des Rückstandes mit Aether¹⁾, oder durch Schmelzen von ostindischem Kino mit 3 Thln. Natriumhydroxyd²⁶⁾; die im letzteren Falle mit Wasser erhaltene Lösung wird mit Salzsäure übersättigt, möglichst concentrirt und alsdann der Rückstand ebenfalls mit Aether extrahirt. Beim Verdunsten dieser Aetherlösungen wird ein krystallinischer Rückstand erhalten, der beim Umlösen aus wenig heissem Wasser, dem zweckmässig etwas Salzsäure oder frisch gefälltes Schwefelblei zugesetzt wird, die reine Säure liefert. Strecker⁷⁾ findet es bei der Darstellung der Säure aus Piperinsäure für vorthellhaft, die alkalische Lösung so lange mit Schwefelsäure zu versetzen, bis schwach saure Reaction eintritt, sie hierauf stark einzudampfen und den Rückstand wiederholt mit Weingeist auszukochen. Dabei geht ein Kaliumsalz der Säure in Lösung, aus dem durch Bleizucker die Säure gefällt wird. Durch Zersetzen des Niederschlages mit Schwefelwasserstoff und Verluften der Lösung wird nun die Protocatechusäure in fast farblosen Krystallen erhalten.

Die Protocatechusäure krystallisirt mit 1 Mol. H_2O theils in farblosen rhombischen, die Combination $\infty P. \infty P_{\infty}$ zeigenden Nadeln, theils in meist gelblich gefärbten Blättchen. Sie schmilzt bei 195⁰⁸⁾, 199⁰³²⁾ (uncorr.), 205⁰ (corr.) und zersetzt sich bei 220⁰ bis 240⁰ in Kohlensäure und Brenzcatechin; unter Umständen bildet sich auch Phenol⁷⁾. Die erstere Zersetzung findet auch beim längeren Schmelzen mit Natriumhydroxyd statt⁵⁸⁾. Als Pulver besitzt sie bei 4⁰ ein spec. Gew. von 1,5415⁵⁹⁾. Die Lösungswärme der wasserfreien Säure in Wasser beträgt — 5,49 Cal., der krystallwasserhaltigen — 6,97 Cal., die Neutralisationswärme für das erste Molekül NaOH 12,932 Cal., für das zweite 6,937 Cal., für das dritte 1,245 Cal. und für das vierte 0,228 Cal., insgesamt 21,342 Cal.⁶⁰⁾.

Die Protocatechusäure löst sich leicht in Alkohol und Aether, weniger in Wasser (bei 17⁰ in 40 bis 50 Thln.¹⁾, 1 g bei 14⁰ in 53 bis 55 ccm, bei 60⁰ in 10 bis 10,5 ccm und bei 75⁰ bis 80⁰ in 3,5 bis 3,7 ccm⁶¹⁾), kaum in Chloroform, nicht in Benzol. Ihre Auflösungen in überschüssigem Alkali färben sich an der Luft rasch dunkel. Concentrirte Salpetersäure zersetzt die Säure, wobei neben viel Oxalsäure eine gelbe Substanz entsteht. Salpetrigsäureanhydrid erzeugt in der ätherischen Lösung der Säure hauptsächlich Oxalsäure und Carboxyarttronsäure $C_4H_2O_8$, in kleiner Menge noch Pikrinsäure, α -Dinitrophenol, m-Nitroparaoxybenzoesäure und Dinitrodioxychinon⁶²⁾. Concentrirte Schwefelsäure wirkt in der Kälte kaum auf die Säure ein, beim Erhitzen auf 140⁰, falls 1 Thl. Protocatechusäure auf 50 Thle. Schwefelsäure genommen wurde, entstehen jedoch geringe Mengen einer an Rußopien erinnernden Substanz; ein Zusatz von Benzoesäure⁶³⁾ ist ohne Einfluss auf das schliessliche Resultat; dagegen entsteht auf Zusatz von Phtalsäure etwas Alizarin⁶⁴⁾.

Mit Eisenchlorid färben sich die Lösungen der Säure, sowie die ihrer einfach-basischen Salze dunkelgrün, dagegen die ihrer zweifach-basischen Salze prächtig violett (vorausgesetzt, dass im letzteren Falle das Eisenchlorid ganz säurefrei ist und sehr wenig davon genommen wird). Letztere Reaction tritt auch ein, wenn die ersteren Lösungen nach dem Zufügen von Eisenchlorid allmählig mit kleinen Mengen Sodalösung vermischt werden. Reine Eisenoxydullösung giebt mit der Säure keine Farbenreaction; allein bei einer Spur Eisenoxyd färbt dieselbe violett. Mit essigsaurem Kupferoxyd entsteht in der Kälte zunächst kein Niederschlag; beim längeren Stehen, namentlich aber beim Erwärmen, fällt ein rothes Pulver nieder, das sich in Weinsäure mit blauer Farbe löst, daher kein Kupferoxydul ist. Salpetersaures Silber wird auf Zusatz von wenig Ammoniak sogleich reducirt.

Protocatechusäure giebt mit überschüssigem Brom in der Kälte Bromprotocatechusäure⁶⁵⁾, beim Erhitzen in geschlossenen Röhren auf 100⁰ ausser Brom-

wasserstoff und Kohlensäure Tetrabrombrenzcatechin⁶⁶⁾. Wird sie dagegen mit einer Auflösung von Chlor in Tetrachlorkohlenstoff auf 100° erhitzt, so bildet sich eine aus Schwefelkohlenstoff in farblosen Nadeln krystallisierende chlorhaltige Substanz (Tetrachlorbrenzcatechin ?)²⁵⁾.

Beim Kochen der Protocatechusäure mit Arsensäure und nachherigem Vermischen der Lösung mit Aether entstehen drei Schichten, von denen die mittlere beim Eintrocknen Diprotocatechusäure $C_{14}H_{10}O_7$ als glasartige, hygroskopische Masse zurücklässt. Dieselbe löst sich leicht in Wasser und Weingeist und zeigt die Reactionen des Tannins mit dem alleinigen Unterschiede, dass sie mit Eisenchlorid sich grün färbt und beim Erhitzen mit verdünnten Säuren in Protocatechusäure zerfällt. Beim mehrstündigen Erhitzen mit trockner Arsensäure auf 160° entsteht indess eine an Ellagsäure erinnernde Substanz, die Katellagsäure $C_{14}H_8O_7$, welche sich auch bei dem gelinden Erwärmen von Protocatechusäureäther mit Sodälösung und Oxydation dieser Lösung an der Luft bildet. Phosphoroxchlorid erzeugt in der ätherischen Lösung von Protocatechusäure Tetraprotocatechusäure $C_{38}H_{18}O_{12}$, welche sich von der in ihrem Verhalten ähnlichen Diprotocatechusäure nur dadurch unterscheidet, dass sie sich sehr langsam in Wasser löst⁶⁷⁾.

Beim Schmelzen von einigen Harzen mit Kaliumhydroxyd entsteht unter Anderem bisweilen auch eine Verbindung von Protocatechusäure mit Paraoxybenzoesäure $C_7H_5O_4 \cdot C_7H_5O_3 + 2H_2O$, welche in kurzen farblosen Prismen krystallisiert und nicht durch Bleizucker in ihre Bestandtheile zerlegt werden kann. Bromwasser zersetzt in derselben die Paraoxybenzoesäure, und nun lässt sich die erstere Säure gewinnen. Das Bleisalz der Doppelsäure entspricht der Formel $C_{14}H_{10}O_7Pb + 2H_2O$ ⁶⁸⁾.

Aus dem Thierkörper wird die Protocatechusäure durch den Harn⁶⁹⁾ abgeschieden, und zwar theils als solche, theils als Sulfonverbindung⁷⁰⁾. Sie ist dreibasisch und bildet neutrale (primäre) und basische (secundäre und tertiäre) Salze.

Das secundäre Ammoniumsalz $C_7H_4O_4(NH_4)_2$ wird durch Erhitzen der Säure im Ammoniakgas erhalten; es entwickelt an feuchter Luft Ammoniak.

Das primäre Bariumsalz $(C_7H_5O_4)_2Ba + 5H_2O$ bildet krümlige Massen. Wird es mit gesättigtem Barytwasser vermischt, so scheiden sich Warzen $(C_7H_5O_4)_2Ba_3$ (bei 130°) ab.

Das Bleisalz $(C_7H_5O_4)_2Pb + 2PbO$ (bei 130°) wird aus der wässrigen Lösung der Säure durch Bleizucker als amorpher, flockiger Niederschlag gefällt, welcher, in verdünnter Essigsäure gelöst, kleine Krystalle, bestehend aus $(C_7H_5O_4)_2Pb + 2H_2O$, giebt.

Der Methylester $C_6H_4(OH)_2 \cdot CO_2CH_3$ ⁷¹⁾ wird durch Einleiten von Salzsäuregas in die Lösung der Säure in Holzgeist erhalten. Derselbe krystallisiert aus heissem Wasser in bei 134,5° schmelzenden Nadeln, löst sich schwer in Wasser, leicht in Alkohol und giebt in wässriger Lösung dieselbe grüne Färbung mit Eisenchlorid wie die freie Säure.

Der Aethylester $C_6H_4(OH)_2 \cdot CO_2C_2H_5$, in ähnlicher Weise aus Weingeist dargestellt, krystallisiert in flachen Nadeln, welche bei 134°¹⁾, 133° bis 134°⁶⁾ schmelzen und sich in Alkohol und Aether, namentlich in letzterem, leicht lösen.

Bromprotocatechusäure⁶⁶⁾ $C_7H_5BrO_4$ entsteht beim Zusammenreiben von Protocatechusäure mit Brom. Sie krystallisiert aus heissem Wasser in feinen weissen Nadeln und liefert beim Erhitzen mit Kalihydrat Gallussäure: $C_7H_5BrO_4 + KOH = C_7H_5O_6 + KBr$.

Diacetylprotocatechusäure $C_7H_4(C_2H_3O)_2O_4$ bildet bei 151° bis 153° schmelzende Krystalle⁶¹⁾.

m-Methylprotocatechusäure (Vanillinsäure) s. den Art. Coniferin (Bd. II, S. 782) und den Art. Vanillin.

p-Methylprotocatechusäure (Isovanillinsäure) s. d. Art. Vanillin.

Dimethylprotocatechusäure s. d. Art. Veratrumsäure.

Methyläthylprotocatechusäure s. d. Art. Coniferin (Bd. II, S. 782).

Diäthylprotocatechusäure $C_6H_3(OC_2H_5)_2 \cdot CO_2H$, durch Erhitzen von (1 Thl.) Protocatechusäure mit (1 Thl.) Kalihydrat, (4 Thln.) Jodäthyl und Weingeist⁷²⁾ oder des Quercetinhexaäthyläthers⁷³⁾ und Rhamnetinäthyläthers⁷⁴⁾ mit alkoholischem Kalihydrat zu erhalten, krystallisiert aus Alkohol in silberglänzenden, langen, bei 149°⁷¹⁾, 165° bis 166°⁷²⁾ schmelzenden Nadeln, giebt mit Eisenchlorid keine Färbung und bei der Destillation ein in Wasser zu Boden sinkendes Oel, das im Wesentlichen aus Diäthylbrenzcatechin besteht.

Das Kaliumsalz $(C_{11}H_{12}O_4 \cdot K)_2 + H_2O$ bildet eisblumenähnliche Krystalle, leicht löslich in Wasser und Alkohol.

Das Bariumsalz $(C_{11}H_{13}O_4)_2Ba + 3H_2O$, durch Kochen der Säure mit kohlensaurem Baryt zu erhalten, krystallisirt in büschelförmig vereinigten Nadeln.

Das Silbersalz $C_{11}H_{13}O_4 \cdot Ag$ ist eine anfänglich gelatinöse Masse, welche sich bald in weisse, aber rasch dunkel werdende Flocken verwandelt.

Methylenprotocatechusäure s. d. Art. Piperonylsäure (S. 638).

Aethylenprotocatechusäure $C_2H_4 < \overset{O}{\underset{O}{\parallel}} > C_6H_3 \cdot CO_2H$ entsteht beim Erhitzen von 7 Thln. Protocatechusäure, 1 Thl. KOH und 20 Thln. $C_2H_4Br_2$ fünf bis sechs Stunden auf 140° . Sie krystallisirt aus heissem Wasser in breiten glänzenden Nadeln, aus Alkohol in Drusen und kurzen Prismen, schmilzt bei $134,5^\circ$ und lässt sich beim vorsichtigen Erhitzen in glänzenden Prismen sublimiren. Sie löst sich wenig in kaltem Wasser, ziemlich leicht in siedendem ⁶⁾.

Das Bariumsalz $(C_9H_7O_4)_2Ba + 2H_2O$ bildet compacte glänzende Krystalle.

Das Calciumsalz $(C_9H_7O_4)_2Ca + 2H_2O$ krystallisirt in compacten monoklinen, in kaltem Wasser ziemlich schwer löslichen Säulen mit $\eta = 62^\circ$ und dem Axenverhältniss von $a : b : c = 0,654 : 1 : 0,867$.

Der Aethylester $C_9H_7O_4 \cdot C_2H_5$ bildet meist farblose, schuppig blätterige, bei 27° bis 28° schmelzende Krystalle, bisweilen auch harte Prismen.

Die Aethylenprotocatechusäure wird beim Erhitzen mit Salzsäure zersetzt, wobei sich etwas Brenzcatechin (Protocatechusäure ?) bildet, beim Behandeln mit Phosphorpentachlorid in ein Oel verwandelt, das, wenn unter gewöhnlichem Luftdruck mit Wasser gekocht, Protocatechusäure liefert, dagegen, wenn in zugeschmolzenem Rohre mit Wasser erhitzt, zum Theil eine harte, bei etwa 130° schmelzende und anscheinend nach $C_9H_6Cl_2O_4$ zusammengesetzte Masse, welche in der Hauptsache Dichloräthylenprotocatechusäure zu sein scheint ⁶⁾.

Alphahomoprotocatechusäure $C_8H_8O_4$, nach Tiemann und Nagai ⁶²⁾ $C_6H_2(OH)_2 \cdot CH_3 \cdot CO_2H$, entsteht beim Erhitzen von (5 Thln.) Alphahomovanillinsäure mit verdünnter Salzsäure (20 Thle. von 1,10 spec. Gew. und 25 bis 30 Thle. Wasser) drei bis vier Stunden in zugeschmolzenem Rohr auf 170° bis 180° . Die sich hierbei roth färbende Lösung giebt dann an Aether die Säure ab, welche sich in Wasser, Alkohol und Aether sehr leicht löst, schwer dagegen in heissem Benzol. Aus letzterem wird sie in kleinen durchsichtigen Nadeln erhalten, welche bei 127° schmelzen; in höherer Temperatur sublimirt sie zum grösseren Theil unverändert.

Die wässrige Lösung der Säure färbt sich mit Eisenchlorid grasgrün; diese Farbe wird dunkler, wenn einige Tropfen einer stark verdünnten Lösung von Natriumcarbonat oder Ammoniak zugesetzt werden. Beim allmäligen Zusatz von grösseren Mengen dieser Reagentien geht diese Farbe durch Blau in Rothviolett über. Silbernitrat wird in der Kälte von der Säure nicht reducirt; auf Zusatz von einem Tropfen Ammoniak oder beim Erwärmen wird Silber abgeschieden.

Die Alphahomoprotocatechusäure ist eine starke Säure; sie bildet den Salzen der Protocatechusäure entsprechende Verbindungen, von denen die neutralen oder primären leicht krystallisiren und ziemlich beständig sind. Von diesen Salzen werden das Kalium- und Natriumsalz beim Verdunsten ihrer wässrigen Lösung als krystallinische, in Wasser sich leicht lösende Rückstände erhalten. Die wässrige Lösung der Säure giebt mit Bleizucker einen krystallinischen Niederschlag, die mit Ammoniak neutralisirte einen voluminösen Niederschlag, mit Zinksulfat eine krystallinische Fällung.

Monomethylalphahomoprotocatechusäure = Alphahomovanillinsäure s. d. Art. Vanillinsäure.

Dimethylalphahomoprotocatechusäure = Alphahomoveratrum-säure s. d. Art. Veratrum-säure.

Diacetylalphahomoprotocatechusäure ⁷⁶⁾ $C_{12}H_{12}O_6 = C_6H_3(OC_2H_3O)_2 \cdot (CH_3 \cdot CO_2H)$ entsteht beim Kochen der Alphahomoprotocatechusäure mit Essigsäureanhydrid; sie bildet eine mikrokrySTALLINISCHE, bei 89° bis 90° schmelzende Masse, löst sich schwer in Wasser, leichter in Alkohol und Aether und giebt mit Eisenchlorid keine Färbung.

Aldehydprotocatechusäure, Isonoropiansäure s. Bd. IV, S. 876. O. H.

Protochinamicin $C_{17}H_{20}N_2O_3$ entsteht, wenn die Verbindung von gleichen Molekülen Chinamin (s. Bd. II, S. 526) oder Chinamicin mit Schwefelsäure kurze Zeit auf 120° bis 130° erhitzt wird. Aus der nun sich in Wasser schwer lösenden Masse wird die fragliche Substanz mittelst essigsaurem Barium und etwas Essigsäure in Lösung gebracht und daraus durch Ammoniak oder Natriumdicarbonat niedergeschlagen.

Das Protochinamicin ist ein Alkaloid, das in der angegebenen Art in Form von braunen Flocken erhalten wird, die nach dem Trocknen an der Luft eine

schwarzbraune Masse darstellen. Es ist unlöslich in Aether und giebt in salzsaurer verdünnter Lösung mit Platinchlorid einen braunen flockigen, anscheinend nach $(C_{17}H_{20}N_2O_2)_2$, $PtCl_6H_2$ (bei 100^0) zusammengesetzten Niederschlag *). O. H.

Protochlorit nannte A. Schrauf **) ein chloritisches Umwandlungsproduct von Granat bei Kiemze im südlichen Böhmerwalde.

Protopapaverin s. Bd. IV, S. 1131.

Protophyllin nannte Timiriazoft ***) das durch Zink und Essigsäure reducirte Chlorophyll. Es entsteht eine strohgelbe, im concentrirteren Zustande röthlichbraune, bei Lampenlicht rubinrothe Lösung, welche an der Luft unter Rückbildung von Chlorophyll wieder grün wird. Es ist selbst ein starkes Reducionsmittel. Seine Lösung wird in kohlenensäuregefüllten, zugeschmolzenen Glasröhren am Licht wieder in Chlorophyll verwandelt. C. H.

Protopin, Macleyin $C_{20}H_{19}NO_5$, ein Alkaloid, das 1870 Hesse ¹⁾ im Opium, Eykman ²⁾ später in der Wurzel von *Macleya cordata* (R. Brown) auffand. Dasselbe scheidet sich aus Aether in kleinen Nadeln ab, löst sich darin, frisch gefällt, wesentlich leichter als wenn krystallisirt, sehr schwer ferner in kochendem Benzol, Alkohol und Aceton, fast gar nicht darin bei gewöhnlicher Temperatur. Chloroform löst es dagegen verhältnissmässig leicht. Es ist unlöslich in verdünnter Kali- oder Natronlauge, wenig löslich in Ammoniak, und wird aus seinen Salzen durch letzteres krystallinisch gefällt. Seine alkoholische Lösung reagirt basisch und schmeckt wie auch die seiner Salze bitter.

Das Protopin schmilzt bei 202^0 ¹⁾, 201^0 ²⁾, färbt sich mit reiner concentrirter Schwefelsäure erst gelb, dann bläulichroth; mit eisenoxydhaltiger dunkelviolet; mit concentrirter Salpetersäure bei gelinder Wärme gelb. Sein Chlorhydrat wird in rhombischen Prismen erhalten; es löst sich ziemlich schwer in Wasser und wird aus dieser Lösung durch concentrirte Salzsäure pulverig abgeschieden. Sein Platinsalz $(C_{20}H_{19}NO_5)_2$, $PtCl_6H_2 + 2H_2O$ bildet anfänglich einen hellgelben Niederschlag, der bald zu einem dunkelgelben Pulver wird; sein saures Oxalat kleine weisse, aus concentrisch gruppirten Prismen bestehende Warzen; sein saures Chromat $(C_{20}H_{19}NO_5)_2$, $Cr_2O_7H_2$ rothe, wasserlösliche Prismen. O. H.

Protoplasma. Die Lebensprocesse der Thiere und Pflanzen sind an das Vorhandensein einer Substanz von eigenthümlichen chemischen und physikalischen Eigenschaften geknüpft, welche H. v. Mohl als „Protoplasma“ bezeichnete ¹⁾ ²⁾. Die fundamentalen Lebenserscheinungen (Respiration, Bewegung, Wärmebildung, Wachsthum u. s. w.) fehlen denjenigen Organtheilen, die kein Protoplasma besitzen oder deren Protoplasma zersetzt ist. Diejenigen Theile, welche das meiste Protoplasma enthalten, zeigen im Allgemeinen auch die intensivsten Lebenserscheinungen.

Das Protoplasma ist für sich existenzfähig. Einige der niedersten Organismen bestehen nur aus Protoplasma. Dieselben haben keine feststehende Gestalt und Umrisse, und besitzen insbesondere keine formgebende Hülle. Bei anderen Organismen (Myxomyceten) nimmt die formlose Protoplasamasse in einem gewissen Stadium ihres Daseins dadurch eine bestimmte Gestalt an, dass sich an der Oberfläche, auch im Innern feste Substanzen ausscheiden. Bei der überwiegend grossen Zahl von Organismen ist die protoplasmatische Masse in Portionen eingetheilt, die der Gestalt, Ernährung und Function nach Einheiten bilden und die man als Zellen bezeichnet.

Die Frage, in welchem Grade die Protoplasmen aus den verschiedensten Theilen des Thier- und Pflanzenreiches einander gleichen, ist noch nicht zu lösen. Die Berechtigung, diese Substanzen mit einem einheitlichen Namen zu bezeichnen, ergibt sich aus der Uebereinstimmung ihrer wichtigsten Eigenschaften: ihrer mikroskopisch erkennbaren Structur; ihrer chemischen Zusammensetzung; der morphologischen Processe, die ihre Vermehrung begleiten; ihrer Beziehung zu den übrigen Bestandtheilen der Gewebe und zu den umgebenden Medien; ihrem Verhalten bei äusseren Eingriffen. Während das Protoplasma derjenigen Zellen, welche in morphologischer Hinsicht ihren ursprünglichen Charakter bewahrt

*) Hesse, Ber. 10, S. 2160; Ann. Chem. 207, S. 303, 305; 209, S. 67. — **) Jahrh. Min. 1883, 2, S. 25 Ref. — ***) Compt. rend. 102, p. 686; Ber. 1886, Ref. S. 355.

Protopin: ¹⁾ Hesse, Ann. Chem. Suppl. 8, S. 318. — ²⁾ Eykman, Pharm. J. Trans. [3] 13, p. 87; Ber. 17, Ref. S. 442.

Protoplasma: ¹⁾ Hugo v. Mohl, Wagn. Handwb. d. Physiol. Braunschweig 1853, 4, S. 200. — ²⁾ Synonym: „Sarkode“ (Dujardin). — ³⁾ Sachs, Lehrb. d. Botanik. 2. Aufl. S. 41. — ⁴⁾ Engelmann, Protoplasma u. Flimmerbewegung in Hermann's Handb. d.

haben und welche die allgemeinen vegetativen Functionen ausüben, stets im wesentlichen die gleichen Eigenschaften zeigt, ergiebt sich eine bedeutende Abweichung in den Fällen, wo die Zelle für specielle physiologische Leistungen ausgebildet ist. Der Inhalt der Muskelzelle, welcher die Bewegungen hervorbringt oder die Substanz der rothen Blutkörperchen, welche den Transport des Sauerstoffs vermittelt, zeigen andere chemische und physikalische Eigenschaften als das ursprüngliche Protoplasma, aus dem sie hervorgegangen sind und dem sie gleichen, so lange die Zelle sich noch im Jugendzustande befindet.

Junge Zellen bestehen ausschliesslich aus Protoplasma, mit dem weiteren Wachsthum treten neben demselben häufig Abscheidungen verschiedenartiger chemischer Natur auf, welche den Innenraum der Zelle einnehmen und bewirken, dass die protoplasmatische Substanz die Form eines Schlauches annimmt („Primordialschlauch“). In manchen Fällen, wo es die Zellwand wie eine Tapete auskleidet, kann es durch Zusatz gewisser Reagentien von der Zellwand abgelöst, zur Contraction gebracht und dadurch sichtbar gemacht werden.

A. Physikalische Eigenschaften. Die Consistenz des Protoplasmas kann mit der irgend einer todten Materie nicht verglichen werden. Während des Lebens finden häufig Veränderungen der Dichtigkeit statt, die zuweilen nur einzelne Theile betreffen und Bewegungen der protoplasmatischen Substanz hervorrufen. Diese Aenderungen werden durch den Wechsel des Wassergehaltes hervorgerufen. Nie ist das Protoplasma eine eigentliche Flüssigkeit, doch ist es im thätigen Zustande wasserreich, häufig erscheint es teigig oder schleimig, es lässt in manchen Fällen auch Neigung zur Bildung kugelliger Aggregate erkennen. Im ruhenden Zustande ist es wasserarm, in den Keimen ruhender Samen steif und brüchig⁵⁾. Das Lichtbrechungsvermögen kann an verschiedenen Stellen einer Protoplasmamasse ein verschiedenes sein, dasselbe ändert sich bei der Bewegung. In den hüllenlosen Protoplasmamassen niedriger Organismen besitzen meist die oberflächlichen Lagen ein stärkeres Lichtbrechungsvermögen als die inneren, doch ist an den Pseudopodien von Aktinosphären und vieler Rhizopoden der innere Theil stärker brechend⁶⁾.

B. Structur des Protoplasmas. Die mikroskopische Betrachtung zeigt, dass das Protoplasma nicht eine homogene Masse bildet, sondern stets eine innere Structur besitzt. Sehr häufig findet sich ausserdem in demselben eine organisierte Abcheidung von eigenthümlicher Form vor, welche man als Zellkern bezeichnet. Der Zellkern begleitet gewisse Lebenserscheinungen des Protoplasmas durch einen gesetzmässigen Wechsel seiner Gestalt und unterscheidet sich dadurch von den Ablagerungen todter Producte. Weniger verbreitet sind andere organisierte Abscheidungen des Protoplasmas, welche bestimmten Functionen dienen und vom übrigen Protoplasma nicht wesentlich verschieden sind, z. B. die Stärkebildner und die Chlorophyllkörner in den Zellen der Pflanzen. Durchaus anderer Art sind die

Physiol. I, S. 346. — ⁵⁾ Engelmann, l. c. S. 348. — ⁶⁾ Hanstein, Das Protoplasma als Träger der thierischen und pflanzlichen Lebensverrichtungen. Heidelberg 1880. — ⁷⁾ „Reticulum“ (Carnoy, Biologie cellulaire p. 195); „Mitom“ (Flemming, Zellsubstanz, Kern u. Zelltheilung. S. 372) auch als „Protoplasma“ im engeren Sinne bezeichnet. — ⁸⁾ Im Sinne von Carnoy (Biologie cellulaire p. 195). Die Bezeichnung wurde zuerst von Hanstein angewandt. Synonym: „Paramitom“ (Flemming) und „Paraplasma“ (Kupfer). — ⁹⁾ Reincke u. Rodewald, Studien über das Protoplasma. Berlin 1881, S. 49. — ¹⁰⁾ Zacharias, Ueber den Zellkern. Botan. Ztg. 1882, Nr. 37 bis 39. — ¹¹⁾ Zacharias, Ueber Eiweis, Nuclein und Platin. Botan. Ztg. 1883, S. 209. — ¹²⁾ Siehe Art. Nuclein. — ¹³⁾ Hoppe-Seyler, Physiol. Chem. Berlin 1881, S. 75, 76. — ¹⁴⁾ L. c. S. 9 u. f. — ¹⁵⁾ L. c. S. 54. — ¹⁶⁾ J. Reinke, Studien über das Protoplasma, zweite Folge. Berlin 1883, S. 2. — ¹⁷⁾ Virchow, Cellularpathologie, 4. Aufl. Cap. 6, S. 142. — ¹⁸⁾ Baeyer, Ber. 1870, S. 63. — ¹⁹⁾ v. Nencki, Ebend. 1871, S. 890. — ²⁰⁾ Hoppe-Seyler, Physiol. Chem. Berlin 1881, S. 126. — ²¹⁾ Zusammengestellt bei Klebs, Biolog. Centralbl. 1. Jahrg. S. 481. — ²²⁾ Virchow, Cellularpathologie 4. Aufl. Cap. 15, 16. — ²³⁾ Hoppe-Seyler, Physiol. Chem. S. 14 ff. — ²⁴⁾ Engelmann, „Protoplasma und Flimmerbewegung“ in „Hermann's Handb. d. Physiol.“ I, S. 358. — ²⁵⁾ Engelmann, l. c. — ²⁶⁾ cf. auch Sachs, Lehrb. der Botanik 2. Aufl. S. 612. — ²⁷⁾ Sachs, Vorlesungen über Pflanzenphysiol. Leipzig 1882, S. 231. — ²⁸⁾ Kühne, Protoplasma S. 100. — ²⁹⁾ Hoppe-Seyler, Physiol. Chem. S. 16. — ³⁰⁾ Sachs, Lehrb. d. Botanik 2. Aufl. S. 614. — ³¹⁾ Kühne, l. c. S. 86. — ³²⁾ Löw u. Bokorny, Die chemischen Ursachen des Lebens, theoretisch und experimentell nachgewiesen. München 1881; dazu vergl. Baumann, Pflüger's Archiv 29, 1882, S. 400. — ³³⁾ Ehrlich, Das Sauerstoffbedürfniss des Organismus. Berlin 1885. — ³⁴⁾ Kühne, l. c. S. 47 ff.

Ablagerungen todtter Producte, welche in manchen Fällen gesetzmässig wiederkehrende Gestaltungen zeigen, solche sind: die Zellwand, die Stärkekörner, Fett, der Inhalt der Vacuolen u. s. w.; auch gasförmige Einschlüsse sind beobachtet⁵⁾.

Bereits frühere Forscher constatirten in der Substanz des Protoplasmas das Vorhandensein kleiner Körnchen [von Hanstein⁶⁾ als Mikrosomen bezeichnet], welche in einer hyalinen Grundsubstanz (Hyaloplasma) eingebettet liegen. Durch die Untersuchungen von Fromman ist ein Theil dieser Körnchen erkannt als Knotenpunkte eines äusserst feinen Netzwerkes, welches nur bei starker Vergrößerung sichtbar ist und die ganze Protoplasma-masse durchzieht⁷⁾. Die Zwischenräume dieses Netzwerkes sind von einer hyalinen Grundsubstanz erfüllt und in dieser sind wiederum feine Körnchen eingebettet, theils frei, theils in Zusammenhang mit den Netzfäden stehend. Die gesammte in der Masse des Netzwerkes befindliche Substanz wird als Enchylema bezeichnet⁸⁾. Die netzförmige Structur des Protoplasmas tritt besonders in solchen Fällen sehr deutlich hervor, wo die Zelle eine physiologische Leistung vegetativer Art ausführt (z. B. Zelltheilung, Umbildung, Befruchtung).

C. Chemische Zusammensetzung. Das Netzwerk der Zellen zeigt eine bedeutende Resistenz gegenüber denjenigen Reagentien, welche die meisten Eiweissstoffe auflösen. Digerirt man eine Zelle in künstlichem Magensaft, so verschwindet das Enchylema bis auf geringe körnige Reste, während das Netzwerk sichtbar bleibt. Die resistente Substanz des Netzwerkes wird als Plastin bezeichnet⁹⁾ ¹⁰⁾.

Die Vertheilung der unlöslichen und der löslichen Eiweissstoffe in der Pflanzenzelle lässt sich mit Hülfe folgender Reaction (Zacharias, Hartig) verfolgen¹¹⁾. Man bringt die Zelle in eine mit Essigsäure angesäuerte Lösung von Ferrocyankalium. Die löslichen Eiweissstoffe — in diesen Fällen vorwiegend die Globulin-substanzen — geben mit diesem Reagens bekanntlich Verbindungen, wächst man die überschüssige Ferrocyanwasserstoffsäure aus und bringt man das Präparat alsdann in eine Lösung von Eisenchlorid, so findet an den Stellen, wo solche Eiweisskörper vorhanden waren, eine Bildung von Berlinerblau statt. Plastin hält keine Ferrocyanwasserstoffsäure zurück. Zacharias constatirte auf diese Weise, dass die löslichen Eiweissstoffe im Protoplasma der Pflanzenzelle gegen das Plastin an Menge sehr zurücktreten. Nur manche grössere Mikrosomen, die Stärkebildner und die Zellkerne, werden blau, die Hauptmenge des Protoplasmas bleibt farblos.

In vielen Fällen enthält das Protoplasma Verbindungen, welche entweder von aussen aufgenommen und unverändert in demselben abgelagert oder durch die vom Protoplasma ausgehenden chemischen Actionen erzeugt sind. Man findet Ansammlungen von Fett, Stärke, Flüssigkeiten, Krystalle von oxalsaurem Kalk u. s. w. Manche dieser Stoffe haben die Bedeutung von „Reservestoffen“, d. h. sie bleiben oft lange Zeit unverändert im Protoplasma liegen, um erst in Momenten höherer physiologischer Leistungen des Protoplasmas oder in den Fällen, wo die Zufuhr des Nährmaterials eine ungenügende ist, verbraucht zu werden.

Der Zellkern ist durch eine besondere Structur und durch das Auftreten des Nucleins¹²⁾ vom übrigen Protoplasma verschieden. Das Nuclein (Chromatin Flemming's) ist in eigenthümlichen Formen im ruhenden Kern abgelagert. Bei der Theilung der Kerne treten bestimmte, in allen Theilen des Thier- und Pflanzenreiches gleichmässig wiederkehrende Gestaltungen der Nucleinmasse auf. Durch den Zusatz von Säuren erleiden die nucleinhaltigen Gebilde eine Schrumpfung, sie werden stark lichtbrechend; durch kohlensaures Natron werden sie gelöst (Unterschied vom Plastin); sie quellen stark in Kochsalzlösung und sind resistent gegen die Einwirkung der Pepsinchlorwasserstoffsäure (Unterschied von den meisten Eiweissstoffen). Die Nucleinmasse des Kerns ist eingebettet in eine Grundsubstanz (achromatische Substanz Flemming's), welche von einer Membran umgeben ist und ebenso wie das gesammte Protoplasma der Zelle ein „Reticulum“ und ein „Enchylema“ erkennen lässt.

Man ist nicht im Stande, Protoplasma, welches frei von Reservestoffen, Abscheidungen, Membranen u. s. w. ist, in einer für die chemische Analyse ausreichenden Menge zu gewinnen. Deshalb kann nur durch eine Vergleichung zahlreicher Analysen protoplasmareicher Organe und durch eine Combination derselben mit den Resultaten der mikroskopischen Forschung erkannt werden, welches die wesentlichen und constanten, und welches die unwesentlichen und wechselnden Bestandtheile sind.

Nach Hoppe-Seyler¹³⁾ finden sich im todtten Protoplasma stets Myosin, Vitellin, Lecithin, Cholesterin, Kohlehydrate, Kaliumverbindungen. Auch das Nuclein und die stickstoffreichen Basen, die bei der Zersetzung desselben entstehen (Adenin, Hypoxanthin, Guanin, Xanthin), sind in Organen mit entwicklungs-

fähigem Protoplasma bis jetzt stets gefunden, obgleich in einzelnen dem Thierkörper entstammenden Zellen die mikroskopischen Kennzeichen des Nucleins fehlen. In der contractilen Substanz des Muskels, welche schon oben als ein eigenthümlich verändertes Protoplasma bezeichnet wurde, fehlt das Nuclein anscheinend, nur die „Muskelkerne“ enthalten es.

Von den Analysen protoplasmareicher Organe verdienen die des Plasmodium von *Aethalium septicum* am meisten Beachtung. Selbstverständlich ist nicht vor auszusetzen, dass diese Substanz frei von Reservestoffen sei. Z. B. die Thatache, dass sich aus dieser protoplasmatischen Materie in kürzester Zeit Zellmembrane ausscheiden können, macht die Annahme nothwendig, dass das Material für die Bildung der Membran in gelöstem Zustande dem Protoplasma beigemischt sei.

Reincke und Rodewald¹⁴⁾ fanden das lebende Protoplasma sowohl junger Fruchtkörper, als auch der dünnen in der Lohe vegetirenden und assimilirenden Plasmodiumstränge stets alkalisch, aus dem toten getrockneten Plasmodium entwickelte sich Ammoniak oder Ammoniumcarbonat. Aus frischem Plasmodium von breiartiger Consistenz lässt sich mit der Hand $\frac{1}{3}$ des Gewichtes an wässriger Flüssigkeit auspressen, durch stärkeres Pressen gewinnt man so viel, dass die Gesamtmenge der ausgepressten Flüssigkeit 66,7 Proc. vom Gewichte der ganzen Masse ausmacht. Reincke und Rodewald verglichen die protoplasmatische Masse mit einem Schwamm, der mit wässriger Flüssigkeit vollgesaugt ist. Das specif. Gewicht der abgepressten Flüssigkeit betrug 1,209, sie enthielt 7 bis 8 Proc. lösliche Eiweissstoffe, deren Coagulationstemperatur bei 58° bis 64° liegt, in der Asche fanden sich Alkalien, Calcium, Chlor.

Das bei 110° getrocknete Plasmodium zieht an der Luft Feuchtigkeit an. Das Protoplasma verliert 71,6 Proc. Wasser, wenn es bis zur Erreichung des lufttrocknen Zustandes erhitzt wird. Die lufttrockne Substanz giebt beim Stehen über Schwefelsäure 4,71 Proc. des Gewichtes an Wasser ab. Die so getrocknete Substanz enthielt 40,5 Proc. C., 6,20 Proc. H., 5,8 Proc. N.

Die Resultate der Untersuchungen von Reincke und Rodewald sind in folgender Tabelle zusammengestellt:

Zusammensetzung des Protoplasmas von *Aethalium septicum*¹⁵⁾
(Reincke und Rodewald).

Wasser	4,80
Pepsin und Myosin	1,00
Vitellin	5,00
Plastin	27,40
Guanin, Xanthin, Sarkin	0,01
Ammoniumcarbonat	0,10
Asparagin und andere amidartige Substanzen	1,00
Peptone (und „Peptonoid“)	4,00
Lecithin	0,20
Glycogen	4,73
Aethalium-Zucker	3,00
Calciumverbindungen der höheren fetten Säuren	5,33
Calciumformiat und Acetat	0,42
Calciumcarbonat	27,70
Chlornatrium	0,10
Bikaliumphosphat	1,21
Eisenphosphat	0,07
Magnesiumammoniumphosphat	1,44
Tricalciumphosphat	0,91
Calciumoxalat	0,10
Cholesterin	1,40
Fettsäuren im Aetherextract	4,00
Harz	1,00
Glycerin, Farbstoff u. a.	0,18
Unbestimmte Substanzen	5,00
	100,00.

Die Werthe sind nach Angabe von Reincke und Rodewald nur als annähernde zu bezeichnen.

Das „Plastin“ ist ein unlöslicher Eiweisskörper, wahrscheinlich dem Hemi-protein oder Antialbumid ähnlich. Seine Zusammensetzung ist nach Reincke und Rodewald folgende: 53,50 Proc. C, 7,22 Proc. H, 12,0 Proc. N, 2,15 Proc. P, 0,33 Proc. S, 24,81 Proc. O¹⁶⁾. Das „Peptonoid“ ist eine nicht näher charakterisirte, anscheinend den Propeptonen zugehörige Substanz.

Alle Stoffe, welche überhaupt als Bestandtheile des Protoplasmas bezeichnet werden, sind bisher nur im todtten Protoplasma aufgefunden. Während des Lebens walten zwischen denselben chemische und physikalische Beziehungen ob, die nicht bekannt sind. Dieselben sind nicht zu erforschen, weil sie bei der Einwirkung selbst schwacher Agentien gelöst werden.

D. Stoffwechsel des Protoplasmas. Das Protoplasma übt eine chemische Einwirkung auf die umgebenden Stoffe aus, die zur Vermehrung der eigenen Masse führt und als Assimilation bezeichnet wird. Die Aufnahme erfolgt nicht nur in gasförmiger und flüssiger, sondern auch in fester Form; z. B. können sich die membranlosen Zellen, die sich in Blut und Lymphe befinden, mit Fettkügelchen oder mit unlöslichen, in die Gefäßbahn künstlich eingeführten, Stoffen beladen. Im Innern der Protoplasma-masse, aus welcher der Leib niederer Organismen besteht, sieht man Diatomeen und andere Organismen, die in toto aufgenommen sind. Die Aufnahme flüssiger und gasförmiger Stoffe geschieht nicht nach den Gesetzen der Diffusion und ist nicht mit der Erscheinung der Imbibition, Endosmose u. s. w. zu vergleichen. Völlig unerklärlich ist die Thatsache, dass das lebende Protoplasma die Fähigkeit hat, gewissen Stoffen das Eindringen zu gestatten, anderen selbst leicht diffundirbaren Substanzen den Eintritt zu verwehren. Diese Eigenthümlichkeit — „elektive Fähigkeit“¹⁷⁾ — ist für die Ernährung der Thier- und Pflanzenzelle von hervorragender Bedeutung.

Die meisten Protoplasmen bedürfen während des Lebens der Zufuhr von Sauerstoff, nur wenige Organismen („Anaëroben“) leben in sauerstofffreien Medien. Die chemischen Vorgänge im lebenden Protoplasma führen stets zur Bildung von Kohlensäure, auch in den Fällen, wo nicht gleichzeitig eine Aufnahme von Sauerstoff erfolgt.

Die Producte, welche ausser der Kohlensäure durch die Thätigkeit des Protoplasmas erzeugt werden, sind mannichfacher Art, alle Thier- und Pflanzenstoffe verdanken den chemischen Vorgängen im Protoplasma ihre Entstehung. Die Processe, welche hier ablaufen, sind zum Theil synthetische, zum Theil führen sie zur Zersetzung complicirter Verbindungen. Es werden Spaltungen, Oxydations- und Reductionsvorgänge neben einander beobachtet. Die synthetischen Vorgänge bewirken die Bildung von Eiweissstoffen, Kohlehydraten u. s. w. Trotzdem das Protoplasma reich an Wasser ist, finden diese Synthesen häufig unter Wasserentziehung statt¹⁸⁾. Die zersetzenden Einwirkungen des Protoplasmas sind mit den Fäulnisvorgängen zu vergleichen, hauptsächlich hinsichtlich der Rolle, welche der Sauerstoff bei denselben spielt²⁰⁾. Aus einigen Protoplasmen können Fermente isolirt werden, die zweifellos während des Lebens wirksam sind.

E. Weitere Lebensäusserungen des Protoplasmas. Die chemischen Processe, welche in der protoplasmatischen Substanz verlaufen, rufen Bewegungserscheinungen und Wärmebildung, in einzelnen Fällen auch Lichtentwicklung oder elektrische Vorgänge hervor.

Eine besondere Ausbildung für die motorischen Functionen hat das Muskelprotoplasma erfahren. Die Bewegung der übrigen Protoplasmen erscheint entweder als Strömung innerhalb der Masse oder als Ortsveränderung des gesamten Protoplasmakörpers. Man beobachtet z. B. an den Plasmodien der Myxomyceten, dass die körnigen Einschlüsse in einer lebhaften Strömung begriffen sind, welche der Richtung und Intensität nach wechselt. Ausserdem zeigen auch die Umrisse des gesamten Protoplasmakörpers eine Veränderung, es bilden sich Ausläufer, die die übrige Masse allmählig in sich aufnehmen und nachziehen. Dadurch wird eine Weiterbewegung herbeigeführt. Die Strömung der Körnchen innerhalb des Protoplasmas ist eine sehr weit verbreitete Erscheinung. Die Ansichten der Autoren über das Zustandekommen dieser Bewegung sind mannichfaltige und von einander abweichende²¹⁾. Die Bewegungserscheinungen und ebenso die Wärmebildung innerhalb des Protoplasmas ist in vielen Fällen abhängig von der Sauerstoffzufuhr.

Die chemischen Processe im Protoplasma gehen nicht ununterbrochen oder in regelmässig zunehmender Intensität vor sich, sondern sie verlaufen periodisch. Die Ursache für dies Verhalten ist zum Theil in den Veränderungen zu suchen, denen die Lebensbedingungen (Wassergehalt der Umgebung, Temperatur u. s. w.) unterliegen, zum Theil in einer Eigenschaft der protoplasmatischen Masse, deren Wesen noch völlig unbekannt ist und durch welche die chemischen Vorgänge im Protoplasma regulirt werden. Trockenheit, Temperaturniedrigung, vielleicht auch Nahrungsmangel bewirken, dass das Protoplasma niederer Organismen einem Ruhezustande anheimfällt, in welchem die physiologisch-chemischen Vorgänge aufhören, während die Substanz desselben wasserärmer wird und zugleich eine grössere Widerstandsfähigkeit gegen schädliche Einwirkungen von aussen erlangt. Einen solchen Ruhezustand zeigt auch das Protoplasma der pflanzlichen Samen und der

thierischen Eier. Die Rückkehr in die thätige Form wird bedingt durch die Rückkehr der günstigen Lebensbedingungen, insbesondere der Wärme und des Wassers. In manchen Fällen kann die Lebensthätigkeit des Protoplasmas zurückgerufen werden durch eine äussere Einwirkung, die man als „Reiz“ bezeichnet.

Alle chemischen Prozesse, welche innerhalb des Protoplasmas verlaufen, werden hervorgerufen oder beeinflusst von gewissen Erregungen oder „Reizungen“, die von aussen einwirken. Die Reize sind entweder chemischer Art, oder thermische, mechanische, elektrische Lichterscheinungen. In manchen Fällen trifft der Reiz das Protoplasma nicht direct, sondern wird erst durch besondere Apparate (Nerven) auf dasselbe übertragen. Die durch die Reizung hervorgerufenen chemischen Prozesse bewirken entweder Bewegung, Wärme oder Lichtbildung (functionelle Reizung), oder vermehrte Aufnahme und Assimilation der Nährstoffe (nutritive Reizung), oder vermehrte Neubildung protoplasmatischer Theile (formative Reizung)²². In manchen Fällen ruft der Reiz einen Stillstand der Bewegungserscheinungen hervor, das gereizte Protoplasma zeigt Neigung zur Bildung kugliger Gebilde.

F. Die Zersetzung des Protoplasmas wird bewirkt durch ungünstige Temperaturverhältnisse, durch Entziehung der Nahrung und durch Gifte. In einigen Fällen erfolgt bei gelinder oder kurzer Wirkung der Schädlichkeit eine Sistirung der Lebensprocesse, erst bei intensiver Wirkung eine Zerstörung des Protoplasmas.

Die Temperaturgrenzen, innerhalb deren die Lebensthätigkeit des Protoplasmas vor sich gehen kann, sind bei verschiedenen Organismen sehr verschieden. Die obere Grenze liegt bei 53° für flüssige und bei 64,7° für gasförmige Umgebung (Hoppe-Seyler²³), die untere Grenze liegt etwas unter 0°. Für die meisten Protoplasmen sind die Grenzen viel enger gezogen. Die Bewegungserscheinungen sind diejenigen Lebensthätigkeiten des Protoplasmas, deren Abhängigkeit von der Temperatur am leichtesten zu beobachten ist. Engelmänn bezeichnet diejenige Temperatur, bei welcher die Bewegung des Protoplasmas aufhört, ohne dass der Tod eintritt, als „Maximum“, denjenigen Wärmegrad, welcher die Zersetzung des Protoplasmas herbeiführt, als „Ultramaximum“²⁴. Beobachtungen²⁵ von Kühne, Schultze und Jürgensen ergaben für die Protoplasmaabewegung von

	Maximum	Ultramaximum
<i>Didymium serpta</i>	30°	35°
<i>Aethalium septicum</i>	39°	40°
<i>Actinosph. Eichhorni</i>	38°	43°
<i>Miliola</i>	38°	43° bis 48°
<i>Urtica urens</i>	44°	47° bis 48°
<i>Tradescantia virginica</i>	46°	47° bis 48°
<i>Vallisneria spiralis</i>	40°	47° bis 48°

Es ist nicht gleichgültig, ob das umgebende Medium Luft oder Wasser ist, in letzterem erfolgt die Zersetzung des Protoplasmas bei niedriger Temperatur als in ersterem²⁶. Bei starker Erniedrigung der Temperatur tritt ebenfalls ein Stillstand der Lebensprocesse ein²⁷²⁸.

Die Widerstandsfähigkeit des Protoplasmas gegen abnorme Temperaturen ist um so geringer, je höher der Wassergehalt desselben ist. Der Tod durch Gefrieren wird zum Theil durch die mechanischen Zerstörungen und Continuitätstrennungen bewirkt, zu welchen die Eisbildung im Innern des Protoplasmas Veranlassung giebt, in manchen Fällen tritt der Tod erst beim Aufthauen ein²⁹³⁰. Das Protoplasma der Pflanzensamen, sowie der Sporen von Schimmelpilzen und Bacterien erträgt eine viel höhere Temperatur. In trockenem Zustande können manche Sporen auf 120° und höher erhitzt werden, ohne dass sie sterben, in feuchtem Zustande sind sie weniger resistent.

Die Zersetzung des Protoplasmas wird hervorgerufen durch Säuren und Alkalien selbst in starker Verdünnung, durch Metallsalze, durch viele andere anorganische und organische Körper. Besonders wirksam sind manche Alkaloide, z. B. eine wässrige Lösung von Veratrin tödtet die Plasmodien schnell³¹. Obwohl viele Organismen im Wasser leben und alle des Wassers bedürfen, wirkt ein Ueberschuss desselben auf das seiner Hüllen beraubte Protoplasma zerstörend ein.

In einigen Fällen beobachtet man nach dem Tode des Protoplasmas Freiwerden von Wärme (postmortale Temperatursteigerung); in vielen, vielleicht in allen Fällen findet im Moment des Todes eine Sauerstoffabsorption oder die Bildung von reducirenden Substanzen statt. Löw³² beobachtete eine Reduction von Silber, Ehrlich³³ Reduction von organischen Farbstoffen beim Tode des Protoplasmas; dass der Blutfarbstoff in absterbenden Organen seinen Sauerstoff schnell verliert,

ist bekannt. Zugleich mit dem Tode oder einige Zeit nachher tritt eine Consistenzänderung des Protoplasmas ein, welche sich in einzelnen Fällen dadurch zu erkennen giebt, dass die Organe starr werden. Zuweilen erscheint diese Veränderung als Gerinnung, die Membranen an der Oberfläche und Klumpen im Innern der Protoplasamassen hervorruft³⁴⁾. Die eigenthümliche Resistenz des lebenden Protoplasmas gegen das Eindringen gelöster Stoffe geht mit dem Tode verloren, die Masse wird imbibitionsfähig. Dies tritt besonders deutlich hervor in einigen Fällen, wo das Protoplasma der Pflanzenzellen einen gefärbten Zellsaft umschliesst. Während des Lebens ist dasselbe farblos, nach dem Tode tritt der Farbstoff in das Protoplasma hinein. Kos.

Protovermiculit s. Vermiculit.

Prottsäure nannte Limpricht¹⁾ eine von ihm aus der Fleischflüssigkeit der Plötzen gewonnene amorphe, in Wasser fast unlösliche Säure, deren Zusammensetzung derjenigen der Eiweisskörper nahe kommt. Sie löst sich leicht in Säuren und Alkalien. Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure liefert sie viel Leucin, aber kein Tyrosin. Im Fleische anderer Thiere findet sich keine Prottsäure. [Als Oxyprottsäure hat Maly²⁾ neuerdings eine von Brücke zuerst dargestellte, bei der Oxydation von Eiweiss mit Permanganat gebildete amorphe Säure bezeichnet, deren Salze gleichfalls nicht krystallisiren.] Bn.

Prousttit, Arsensilberblende, lichtet Rothgiltigerz; hexagonal, rhomboëdrisch-hemiedrisch, isomorph mit Pyrargyrit, Grundgestalt *R* mit dem Endkantenwinkel $107^{\circ} 50'$, ähnliche Combinationen und dieselben Zwillinge wie jener bildend. Ausser krystallisirt derb bis eingesprengt, als Ueberzug und Anflug vorkommend. Deutlich spaltbar parallel *R*. Cochenille- bis carmoisinroth, Strich morgen- bis cochenille-roth, diamantglänzend, halbdurchsichtig bis kantendurchscheinend, hat $H. = 2,0$ bis $2,5$ und $G. = 5,5$ bis $5,8$. Nach den Analysen des von Joachimsthal in Böhmen³⁾, von Wittichen in Baden⁴⁾, aus Chile⁵⁾ und des von Chanarcillo in Chile⁶⁾ $3 Ag_2S \cdot As_2S_3$, zum Theil etwas Antimon enthaltend. Im Kolben ist er leicht schmelzbar zu dunkelbleigrauer Masse, Sublimat von Schwefelarsen absetzend, im Glasrohre Sublimat von arseniger Säure unter Bildung schwefliger Säure. Vor dem Löthrohre auf Kohle schmilzt er leicht mit Geruch nach Schwefeldioxyd und Arsen, giebt ein sprödes Metallkorn und wird schwer zu Silber reducirt. In Salpetersäure ist er löslich, S und As_2O_3 abscheidend; Kalilauge zieht Schwefelarsen aus, welches durch Säuren als citronengelbes Pulver gefällt wird. Kt.

Provenceröl syn. Olivenöl s. Bd. IV, S. 868.

Prunellensalz, *Nitrum tabulatum* s. Bd. IV, S. 785.

Prunin, Cerasin s. unter Gummi (Bd. III, S. 529).

Prunus s. unter Pflaume (Bd. IV, S. 1200).

Prussian nannte Graham das tripolymere Cyanradical C_3N_3 , s. unter Cyan und Ferrocyan.

Przibramit syn. Sammtseisenerz, dem fein- und kurzfasrigen Pyrrhosiderit von Przibram in Böhmen, welches Ueberzüge bildet. Auch syn. Wurtzit (Spiaurit) von da.

Psathyrit syn. Hartin.

Pseudaconitin $C_{36}H_{49}NO_{12} = C_{27}H_{40}NO_3 \cdot O \cdot C_9H_9O_3$ ⁷⁾ findet sich neben amorpher Base in den Wurzelknollen von *Aconitum ferox* vor (s. auch Bd. I, S. 54). Zur Darstellung desselben werden die zerkleinerten Knollen mit durch Schwefelsäure angesäuertem Alkohol ausgezogen; nach Beseitigung des Alkohols wird das klar filtrirte Extract mit Soda gefällt und das abgeschiedene Rohproduct in wenig Aether aufgenommen, welcher beim Vermischen mit Petroläther das Alkaloid in Krystallen abscheidet. Dasselbe wird dann zweckmässig an Salpetersäure gebunden, aus dem gut krystallisirenden Nitrat durch Soda wieder abgeschieden und nun durch Umkrystallisiren aus Alkohol oder Aether vollkommen rein erhalten.

Es bildet Nadeln oder körnige Krystalle, welche 1 Mol. H_2O enthalten, das

¹⁾ Ann. Chem. 127, S. 185. — ²⁾ JB. Thierchem. 1885, S. 6 ff. — ³⁾ H. Rose, Pogg. Ann. 15, S. 472. — ⁴⁾ Th. Petersen, Ebend. 134, S. 85. — ⁵⁾ F. Field, Chem. Soc. J. 12, p. 11. — ⁶⁾ E. Rethwisch, Jahrb. Min. 4, Beil.-Bd. S. 31; Kalkhoff, Ebend. 1886. 1, S. 60. — ⁷⁾ Wright u. Luff, Pharm. J. Trans. [3] 8, p. 659; 9, p. 150; JB. 1878, S. 899.

bei 100° entweicht; alsdann schmilzt es bei 104° bis 105°. Es löst sich kaum in Wasser, gut in Aether und Alkohol, wenig in Chloroform und Petroläther. Mit Salpetersäure und Goldchlorid bildet es gut krystallisirende Salze $C_{36}H_{49}NO_{13}$, $NO_3H + 3H_2O$, resp. $C_{36}H_{49}NO_{13}$, $AuCl_4H$, während die Verbindungen mit Schwefel-, Salz-, Essig- oder Oxalsäure amorph und auch in Wasser sehr löslich sind. Das Quecksilberjodidsalz $C_{36}H_{49}NO_{13}$, HJ , HgJ_2 wird als flockiger Niederschlag beim Vermischen des Acetats mit Kaliumquecksilberjodid erhalten.

Beim längeren Erhitzen auf 100° verwandelt sich das Pseudoaconitin zum Theil in eine Anhydrobase, in Apopseudoaconitin $C_{36}H_{47}NO_{11}$. Diese Base bildet sich leicht und glatt beim mehrstündigen Erhitzen einer Auflösung des Pseudoaconitins in concentrirter Weinsäure im Wasserbade. Wird dann die Lösung mit Soda alkalisch gemacht und mit Aether ausgeschüttelt, so hinterlässt dieser beim Verdunsten die Anhydrobase in mehr oder weniger reinem Zustande; durch Ueberführung derselben in das gut krystallisirende Nitrat und Abscheidung daraus mittelst Soda und Aether kann sie leicht rein erhalten werden. Dieselbe gleicht dem Pseudoaconitin in hohem Grade.

Wird Pseudoaconitin in überschüssigem Eisessig oder mit Essigsäureanhydrid auf 100° erhitzt, so bildet sich Acetylpopseudoaconitin $C_{36}H_{46}(C_2H_3O)NO_{11}$, das, aus Aether ebenfalls mit 1 Mol. H_2O krystallisiert, dem Pseudoaconitin gleicht und auch wie dieses ein krystallisirbares Nitrat und Golddoppelsalz bildet. In ähnlicher Weise ist auch das Benzoylapopseudoaconitin $C_{36}H_{46}(C_7H_5O)NO_{11}$ zu erhalten, das der acetylierten Base gleicht. Beide Derivate unterscheiden sich vom Ausgangsmaterial indess dadurch, dass sie beim Verseifen auf 1 Mol. Veratrumsäure 1 Mol. Essigsäure resp. 1 Mol. Benzoesäure bilden.

Apopseudoaconitin entsteht auch aus dem Pseudoaconitin beim Erhitzen desselben mit verdünnter Salzsäure auf 100°; nebenbei bildet sich aber fast immer Veratrumsäure und Pseudoaconin $C_{36}H_{49}NO_{13} + H_2O = C_8H_8O_4 + C_{27}H_{41}NO_9$. Die letztere Zersetzung findet ferner statt, wenn Pseudoaconitin mit Wasser in geschlossenem Rohr auf 100° erhitzt wird.

Das Pseudoaconin $C_{27}H_{39}NO_9$ löst sich leicht in Wasser, Alkohol und Aether, damit stark alkalisch reagirende Lösungen bildend, und wird beim langsamen Verdunsten des Aethers als allmählig krystallinisch werdender Rückstand erhalten. Seine wässrige Lösung giebt mit Silbersalpeter flockigen, leicht reducibaren Niederschlag, mit Fehling'scher Lösung keine Reaction. Aus Goldsolution scheidet es Gold ab.

Wird das Erhitzen von Pseudoaconitin mit Wasser auf 140° gesteigert, so bildet sich ausser Veratrumsäure Apopseudoaconin $C_{27}H_{39}NO_8$, eine amorphe Masse. Durch Erhitzen von Pseudoaconin mit Eisessig oder Essigsäureanhydrid wird dasselbe in Diacetylpopseudoaconin $C_{27}H_{39}(C_2H_3O)_2NO_9$ übergeführt und durch Benzoesäureanhydrid in Dibenzoylapopseudoaconin $C_{27}H_{39}(C_7H_5O)_2NO_9$. Beide Derivate sind amorph, in Wasser schwer löslich und bilden mit den Säuren amorphe Salze. Beim Verseifen derselben entstehen 2 Mol. Essigsäure resp. 2 Mol. Benzoesäure.

O. H.

Pseudargyrum syn. Misspickel.

Pseudoalbit syn. Andesin.

Pseudoalkannin syn. Anchusasäure s. unter Alkanna (Bd. I, 252).

Pseudoalkohole nennt man häufig die secundären Alkohole, z. B. Pseudopropylalkohol, Pseudobutylalkohol.

Pseudoapatit s. Apatit. Der von der Grube Kurprinz bei Freiberg in Sachsen (nach A. Frenzel¹⁾) eine Pseudomorphose nach Pyromorphit.

Pseudoatropin, Atrolactyltropin $C_{17}H_{23}NO_3 = C_8H_{14}N.O.C_9H_9O_2$ entsteht bei längerer Einwirkung von verdünnter Salzsäure auf atrolactinsaures Tropin im Wasserbade. Die Lösung wird dann alkalisch gemacht und die Base mit Chloroform ausgeschüttelt, welches sie beim Verdunsten krystallinisch zurücklässt. Es schmilzt bis 121° und bildet ein in Wasser schwer lösliches, in Tafeln krystallisirendes Goldsalz $C_{17}H_{23}NO_3, AuCl_4H$. Auch sein Pikrat ist schwer löslich und krystallisiert rasch in Tafeln, während seine übrigen Salze leicht löslich und schwierig krystallisirbar sind. Das Pseudoatropin wirkt ebenso mydriatisch wie das Atropin²⁾.

O. H.

¹⁾ Tschermak's mineralog. Mittheilungen 3, S. 384. — ²⁾ Ladenburg u. Koth, Ber. 15, S. 1027.

Pseudobrookit vom Aranyer Berg im Hunyader Comit in Siebenbürgen in Klüften eines zersetzten Augitandesits, kleine, oblonge, tafelfartige, rhombische Krystalle, die an Brookit erinnern¹⁾. Er fand sich auch in Trachyt von Riveau Grand, Mont Dore²⁾ und bei Junnella in Murcia in Spanien³⁾. Er ist eisen-schwarz bis dunkelbraun, in dünnen Blättchen roth durchscheinend, hat metall-artigen Diamantglanz, gelben Strich, H. = 6, G. = 4,98. A. Koch (a. a. O.) fand 52,74 Titansäure, 42,49 Eisenoxyd, 4,28 Kalkerde und Magnesia, 0,70 Glühverlust, auch Lewis (a. a. O.) bestätigte den Gehalt an Eisen und Titan. Er ist vor dem Löthrohre unschmelzbar, in concentrirter Schwefelsäure löslich. *Kf.*

Pseudocarbostyryl s. unter Oxychinoline (Bd. IV, S. 1036).

Pseudocerafin nannten Warington und Francis⁴⁾ eine beim Schmelzen des Bienenwachses mit Kali erhaltene unreine Substanz.

Pseudochinin s. Bd. II, S. 704.

Pseudochrysolith ist grüner Vesuvian.

Pseudocotunnit nannte A. Scacchi⁵⁾ ein mit Cotunnit in Vesuvlava von 1872 vorgekommene kleine, gelbe, nadelförmige, undurchsichtige Kryställchen, deren Zusammensetzung wahrscheinlich $\text{PbCl}_2 + \text{KCl}$ ist. *Kf.*

Pseudocumenol $\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3 \cdot \text{OH}$, sym. = $\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)^1(\text{CH}_3)^2(\text{CH}_3)^4(\text{OH})^5$, wurde zuerst von Reuter¹⁾ durch Schmelzen von pseudocumolsulfonsaurem Kalium mit Kalihydrat gewonnen, dann von Liebermann und Kostanecki²⁾, sowie von Auwers³⁾ durch Azotirung von Pseudocumidinchlorhydrat resp. -sulfat in verdünnter Lösung. Die Zersetzung der Azoverbindung durch Kochen ist recht langsam vorzunehmen, da sich andernfalls Dipseudocumenol bildet.

Das Pseudocumenol krystallisirt in hellgelben Nadeln, welche bei 69°¹⁾, 67° bis 73°²⁾, 73°³⁾ schmelzen. Es siedet bei 240°¹⁾, 228° bis 230°²⁾, 232°³⁾, ist mit den Wasserdämpfen flüchtig, reagirt nicht gegen Eisenchlorid und giebt mit nitroserhaltiger Schwefelsäure keine blaue Färbung, löst sich nicht in kaltem Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Bei der Behandlung mit Chloroform in alkalischer Lösung liefert es den Trimethyl-o-oxybenzaldehyd $\text{C}_6\text{H}(\text{CH}_3)_3(\text{CHO})\text{OH}$, welcher dem Reactionsproduct durch Alkali entzogen werden kann, während der aus Alkohol schön krystallisirende Körper $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{Cl}_2\text{O}$, oder bei Anwendung von Bromoform $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{Br}_2\text{O}$, ungelöst bleibt. Beim anhaltenden Schmelzen mit Kalihydrat giebt es o-Oxy-p-xylylsäure.

Monobrompseudocumenol $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{BrO}$ entsteht beim Nitriren des Phenols in verdünnter Eisessiglösung; es krystallisirt in feinen, hellgelben, bei 32°¹⁾, 35°⁴⁾ schmelzenden Nadeln, welche sich in den üblichen Lösungsmitteln leicht lösen.

Dibrompseudocumenol $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{Br}_2\text{O}$ entsteht bei Anwendung concentrirter Phenollösung. Krystallisirt in langen, farblosen, bei 149° schmelzenden Nadeln, mässig löslich in Alkohol, Eisessig und Benzol, sehr leicht dagegen in Aether und Chloroform¹⁾ 4).

m-Nitropseudocumenol $\text{C}_6\text{H}(\text{CH}_3)_3(\text{NO}_2)\text{OH}$ entsteht aus dem unten angeführten Salpetersäureester, wenn dessen alkoholische Lösung auf dem Wasserbade bis zur Syrupsconsistenz abgedampft und der Rückstand mit Wasserdampf behandelt wird, wobei ein gelbrothes, rasch erstarrendes Oel übergeht. Es bildet sich ferner, wenn der Ester in alkoholischer Lösung mit stärkster Salzsäure vermischt und diese Lösung so lange an der Luft stehen gelassen wird, bis aller Alkohol verdunstet ist.

Dasselbe krystallisirt aus Alkohol in langen, gelben Nadeln, welche bei 48° schmelzen und sich in heissem Wasser ziemlich leicht, in den übrigen gebräuchlichen Lösungsmitteln sehr leicht lösen⁴⁾.

Dinitropseudocumenol $\text{C}_6(\text{NO}_2)_2(\text{CH}_3)_3 \cdot \text{OH}$ entsteht beim Vermischen des Mononitropseudocumenolsalpetersäureesters $\text{C}_6\text{H}(\text{NO}_2)(\text{CH}_3)_3 \cdot \text{NO}_3$ mit wässrigem, alkalischem oder gasförmigem Ammoniak, wobei namhafte Wärme-

¹⁾ A. Koch, Tschermak's min. Mitthl. 1, S. 77, 344; A. Schmidt u. Groth, Zeitschr. Kryst. 6, S. 100; G. vom Rath, Ber. niederr. Ges. Bonn 1879, 3. März. — ²⁾ Gonnard, Mem. Ac. Lyon. 24, p. 161. — ³⁾ J. Lewis, Jahrb. Min. 1883. 1, S. 365 R. —

⁴⁾ Edinb. Phil. Mag. 1844, p. 17. — ⁵⁾ Att. Accad. Napoli 6; Contrib. Min. 2, p. 38.

Pseudocumenol: ¹⁾ Reuter, Ber. 11, S. 29. — ²⁾ Liebermann u. Kostanecki, Ebend. 17, S. 885. — ³⁾ Auwers, Ebend. 17, S. 2976. — ⁴⁾ Auwers, Ebend. 18, S. 2655. — ⁵⁾ Edler, Ebend. 18, S. 630. — ⁶⁾ Jacobsen, Ebend. 19, S. 1219. — ⁷⁾ Hofmann, Ebend. 17, S. 1918.

entwicklung statthat. Salzsäure scheidet aus der betreffenden Lösung das Dinitropseudocumenol ab, welches aus Alkohol in gelben, bei 112° schmelzenden Nadeln krystallisiert, die unlöslich in kaltem Wasser sind, leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform, Eisessig und in wässrigen Alkalien. Der vorerwähnte Ester entsteht seinerseits, wenn in die sechsfache Menge gut gekühlter, rother, rauchender Salpetersäure nach und nach Pseudocumenol eingetragen wird. Die Reaktionsflüssigkeit, in kaltes Wasser eingegossen, scheidet eine gelblichweisse, klebrige, bald erstarrende Masse ab, die in Aether gelöst, beim freiwilligen Verdunsten des letzteren prächtige rhombische Tafeln und Prismen liefert. Der Ester schmilzt bei 84° unter Zersetzung, ist in Wasser unlöslich, in kaltem Alkohol, Aether und Eisessig schwer, in Chloroform leicht löslich und liefert bei der Reduction mit Zinn und Salzsäure Amidopseudocumenol, Oxypseudocumidin $C_6H(CH_3)_2(NH_2)OH$, das auch aus Benzolazopseudocumenol (s. u.) erhältlich ist. Dasselbe bildet mit Salzsäure ein verhältnissmässig schwer lösliches Salz und ist daher leicht rein zu erhalten. Die aus letzterem durch Soda abgeschiedene Base, durch Umkrystallisiren aus Benzol oder Aether gereinigt, bildet weisse, bei 164° bis 165° ³⁾, 166° bis 167° ²⁾ schmelzende Nadeln, ist sublimirbar, in verdünnten Alkalien löslich und giebt mit nitrosethaltiger Schwefelsäure eine rothviolette, mit Eisenchlorid eine rothe, jedoch vergängliche Färbung. Bei der Behandlung mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat liefert es die Diacetverbindung $C_6H(CH_3)_2NH(C_2H_3O).OC_2H_3O$, welche aus Benzol in hübschen, weissen Nadeln krystallisiert, bei 184° bis 186° schmilzt und in Alkalien unlöslich ist ³⁾.

Das bei der Azotirung eines Gemisches von Pseudocumidin und Pseudocumenol mit Kaliumnitrit erhaltene Pseudocumolazopseudocumenol ²⁾ $C_6H_2(CH_3)_3N:N.C_6H(CH_3)_2.OH$ bildet in Alkali unlösliche Nadeln, krystallisiert gut aus Alkohol und schmilzt bei 147° bis 148°. Das in analoger Weise zu erhaltende Benzolazopseudocumenol $C_6H_5N:N.C_6H(CH_3)_2.OH$ krystallisiert aus Alkohol in braunen, lebhaft glänzenden Prismen, schmelzbar bei 93° bis 94° und beim vorsichtigen Erhitzen auf höhere Temperatur fast unzersetzt destillirbar. Durch Behandlung des letzteren Azokörpers mit Zinn und Salzsäure wird salzsaures Amidopseudocumenol erhalten.

Sulfanilkaliumazopseudocumenol $C_6H_4-SO_3K.N:N.C_6H(CH_3)_2.OH + 2H_2O$ entsteht, wenn 40 g sulfanilsaures Kalium und 100 g 20procentige Salzsäure in 2 l Wasser gelöst, ferner 16 g Kaliumnitrit in 0,5 l Wasser gelöst und 25 g Pseudocumenol nebst 22 g Kali in 2,5 l Wasser zusammen gemischt werden. Dasselbe krystallisiert aus Alkohol in hellorangerothern Nadeln, welche beim Trocknen unter Verlust des Krystallwassers braunroth werden ²⁾.

Aether des s-Pseudocumenols.

Der Methyläther $C_6H_2(CH_3)_3.OCH_3$ entsteht beim Erhitzen von schwefelsaurem Pseudocumidin in methylalkoholischer Lösung mit Kaliumnitrit und ist eine zwischen 213° und 214° siedende Flüssigkeit ⁷⁾. Wird Brom so lange hinzugetropt, bis die Masse vollständig erstarrt, so ist nun der Aether in Dibrompseudocumenolmethyläther ⁴⁾ $C_6Br_2(CH_3)_3.OCH_3$ übergegangen, welcher, aus Alkohol krystallisiert, weisse, glasglänzende, bei 96° schmelzende Nadeln bildet, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Eisessig, Aether, Chloroform und Benzol ist und sich bei mehrstündiger Digestion mit alkoholischem Kali nicht zersetzt.

Der Aethyläther ⁵⁾ $C_6H_2(CH_3)_3.OC_2H_5$ bildet sich beim Erhitzen eines Gemisches von 15 Thln. Pseudocumidin, 10 Thln. Schwefelsäure, 150 Thln. Alkohol und 8,5 Thln. Kaliumnitrit. Nach dem Verdunsten des Alkohols wird der Aether durch Dampf abgetrieben. Dabei geht ein aromatisches, von krystallisiertem Pseudocumenol durchsetztes Oel über, von welchem es leicht durch Natronlauge getrennt werden kann. Der Aether ist eine farblose, durchsichtige Flüssigkeit von angenehmem, aromatischem Geruch, leichter als Wasser und siedet bei 223° bis 224°.

Isoamyläther ⁶⁾ $C_6H(CH_3)_3.OC_5H_{11}$ entsteht bei Anwendung von Amylalkohol anstatt Aethylalkohol, ist flüssig und siedet bei 265° bis 266°.

m-Nitropseudocumenolmethyläther $C_6H(CH_3)_2(NO_2).OCH_3$ wird durch Methylierung des m-Nitropseudocumenols erhalten. Krystallisiert aus concentrirter alkoholischer Lösung in grossen, durchsichtigen Prismen und rhombischen Tafeln, welche bei 41° bis 42° schmelzen und sich in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln, ausgenommen Wasser, sehr leicht lösen ⁴⁾.

Dipseudocumenol $C_{18}H_{22}O_2$ ⁴⁾.

Dasselbe bildet sich bei rascher Zersetzung der Eingangs erwähnten Diazo-Verbindung sowohl als auch bei der Einwirkung von Kaliumnitrit auf salzsaures Pseudocumidin in concentrirter Lösung, besonders aber leicht bei der Oxydation des Pseudocumenols in Eisessiglösung durch Kaliumdichromat oder beim Erwärmen mit Eisenchloridlösung. Es krystallisirt ausser in langen Nadeln noch in kleinen, diamantglänzenden, regelmässigen, hexagonalen Formen, und schmilzt bei 173°. Sein Dimethyläther $C_{18}H_{20}O_2(CH_3)_2$ krystallisirt in weissen Nadeln, schmilzt bei 124° und ist unlöslich in Alkalien. Durch Bromirung des Diphenols in essigsaurer Lösung wird das Dibromdipseudocumenol $C_{18}H_{20}Br_2O_2$ erhalten, das kleine, glänzende Krystalle bildet, bei 186° bis 187° schmilzt, unlöslich in Wasser und schwer löslich in wässrigen Alkalien ist, dagegen leicht löslich in Alkohol, Eisessig, Aether und Chloroform.

a-Pseudocumenol.

unsym., $CH_3:CH_2:CH_2:OH = 1:2:4:6$, wird aus dem entsprechenden Pseudocumidin mit salpetriger Säure ⁵⁾ oder durch Schmelzen von a-pseudocumolsulfonsaurem Kali mit Kalihydrat ⁶⁾ erhalten. Dasselbe krystallisirt aus Wasser in haarfeinen, bei 95° schmelzenden Nadeln, destillirt bei 230° bis 231° und giebt beim Schmelzen mit Kalihydrat dieselbe Oxyxylsäure wie das s-Pseudocumenol. Sein Dibromderivat $C_6Br_2(CH_2)_3OH$ krystallisirt aus Alkohol in langen, bei 152° schmelzenden Nadeln.

O. H.

Pseudocumenylalkohol $C_9H_{11}O_3 = C_6H(CH_2)_3(OH)_2$. Pseudocumol wird bei 140° durch Einwirkung von Brom in Dibrompseudocumol $C_6H_9Br_2$ übergeführt und dieses durch Kochen mit Sodalösung in den betreffenden Alkohol, welcher durch Aether ausgeschüttelt werden kann. Derselbe schmilzt bei 77,5°, löst sich leicht in Aether und Alkohol, schwer in Wasser, wird von concentrirter Schwefelsäure roth gefärbt und giebt bei der Oxydation mit der berechneten Menge Chromsäure β -Xylidinsäure ⁷⁾.

O. H.

Pseudocumidin, Amidopseudocumol, sym., $C_9H_{13}N = C_6H_2(CH_2)_3.NH_2$ [1 : 2 : 4 : 5] wurde von Schaper ¹⁾ aus Nitropseudocumol durch Reduction mit Zinn und Salzsäure erhalten, dann von Hofmann ²⁾ durch Erhitzen von salzsaurem (käuflichem) Xylidin mit Holzgeist unter Druck auf höherer Temperatur und von Nölting und Forel ³⁾ durch Erhitzen von p-Xylidin mit Holzgeist auf 300°. Um es in letzten beiden Darstellungsverfahren ganz frei von anderen Producten zu erhalten, wird es in das schwer lösliche Nitrat verwandelt und aus diesem die Base wieder durch Soda abgeschieden. Es krystallisirt in bei 63° schmelzenden Nadeln und siedet bei 234° bis 235° ³⁾. Mit Chromsäure giebt es Paraxylochin ⁴⁾, mit gleichen Theilen Paraldehyd und der doppelten Menge Salzsäure auf 100° bei 110° erhitzt, Trimethylchinaldin ⁵⁾.

In Betreff seiner Salze sei in Ergänzung des Bd. II, S. 849 Mitgetheilten angeführt, dass das Chlorhydrat $C_9H_{13}N.HCl$ in dicken Prismen krystallisirt, das Platinsalz $(C_9H_{13}N)_2.PtCl_6H_2$ in feinen Nadeln und das einbasische citronensaure Pseudocumidin ⁶⁾ $C_9H_{13}N.C_6H_8O_7$ in warzenförmigen Krystallaggregaten, letztere bei 132° bis 133° schmelzend, unlöslich in Benzol und Aether, löslich in Wasser und Alkohol.

Acidylirte Derivate des s-Pseudocumidins.

Formopseudocumidid ⁷⁾ $C_6H_2(CH_2)_3.NH.CHO$, durch Destillation des ameisensauren Pseudocumidins zu erhalten, krystallisirt aus Alkohol in bei 121° schmelzenden Prismen und ist fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Mit Phosphorpentasulfid giebt es Thioformopseudocumidid $C_6H_2(CH_2)_3.NH.CHS$.

⁴⁾ Hjelt u. Gadd, Ber. 19, S. 867.

Pseudocumidin: ¹⁾ Schaper, Zeitschr. Chem. 1867, S. 13. — ²⁾ Hofmann, Ber. 15, S. 2895. — ³⁾ Nölting u. Forel, Ebend. 18, S. 2680. — ⁴⁾ Nölting u. Baumann, Ebend. 18, S. 1151. — ⁵⁾ Döbner u. Miller, Ebend. 18, S. 1710. — ⁶⁾ Schneider, Ebend. 21, S. 660. — ⁷⁾ Senier, Ebend. 18, S. 2296. — ⁸⁾ Auwers, Ebend. 18, S. 2655. — ⁹⁾ Edler, Ebend. 18, S. 629. — ¹⁰⁾ Liebermann u. Kostanecki, Ebend. 17, S. 882. — ¹¹⁾ Nölting u. Baumann, Ebend. 18, S. 1145. — ¹²⁾ Zincke u. Jänke, Ebend. 21, S. 546. — ¹³⁾ Haller, Ebend. 18, S. 91, 707. — ¹⁴⁾ Mayer, Ebend. 20, S. 966. — ¹⁵⁾ Fröhlich, Ebend. 17, S. 2673.

Acetpseudocumidid $C_6H_2(CH_3)_3 \cdot NH \cdot C_2H_5O$ entsteht beim Erhitzen der Base mit Eisessig oder Essigsäureanhydrid. Derbe, weisse Nadeln, unlöslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht löslich in Alkohol und Eisessig, sehr leicht auch in Chloroform, schmelzbar bei $164^{(8)}$, $161^{(9)}$ ¹¹⁾.

Citrotripseudocumidid ⁶⁾ $[C_6H_2(CH_3)_3 \cdot NH]_3 \cdot C_6H_5O_4$ bildet sich beim Erhitzen von 1 Mol. Pseudocumidin und 1 Mol. Citronensäure 12 Stunden lang auf 160° . Die dunkelbraune, nach dem Erkalten spröde Masse besteht jedoch im Wesentlichen aus Citrodipseudocumidid, welches sich beim Auskochen mit Alkohol löst, während das Tripseudocumidid ungelöst bleibt und nur durch Umkrystallisieren aus viel Alkohol gereinigt werden kann. Es ist ein weisses, bei 185° schmelzendes Pulver, unlöslich in Wasser und Ammoniak und durch Salzsäure in

Citrodipseudocumidid ⁶⁾ $C_9H_{11}N : C_6H_5O_4 \cdot H.N \cdot C_9H_{11}$ zu überführen. Dasselbe wird gänzlich frei von Tripseudocumidid erhalten beim Erhitzen von 1 Mol. Citronensäure und 2 Mol. Pseudocumidin etwa 3 Stunden auf 140° bis 150° . Es krystallisiert in hexagonalen Prismen, schmilzt bei 173° , ist in Wasser und Aether unlöslich, in Alkohol, Benzol, Eisessig und Chloroform ziemlich löslich, gegen Säuren indifferent und wird durch Alkalien in

Citrodipseudocumidsäure ⁶⁾ $(C_9H_{11}NH)_2 \cdot C_6H_5O_4 \cdot OH$ verwandelt, deren Natriumsalz $C_{24}H_{39}N_2O_5Na$ durch Kochen des Dipseudocumidids mit verdünnter Natronlauge zu erhalten, ein weisser, unlöslicher, krystallinischer Niederschlag ist, schmelzbar bei 235° bis 236° . Die aus diesem Salze durch Salzsäure abgeschiedene Säure krystallisiert aus Alkohol in Blättchen, löslich in Benzol und Eisessig, nicht in Wasser und schmelzbar bei 194° . Ausser diesem schwer löslichen Salze giebt die Säure ein in Wasser und Alkohol schwer lösliches Silbersalz, sowie ein schwer lösliches Kalk- und Barytsalz. Beim Erhitzen verliert die Säure 1 Mol. Wasser und liefert Citrodipseudocumidid.

Phthalpseudocumidid und damit verwandte Körper s. S. 533 und 534.

Nitro- und Amidoderivate des s-Pseudocumidins.

o-Mononitropseudocumidin ⁹⁾ $C_6H(NO_2)(CH_3)_3 \cdot NH_2$, durch Salzsäure aus der entsprechenden Acetverbindung abzuspalten, krystallisiert aus wässrigem Alkohol in langen, hellrothen Nadeln vom Schmelzpunkt 46° bis 47° , leicht löslich in Aether. Das aus demselben durch Reduction mit Zinn und Salzsäure erhaltene Pseudocumyldiamin $CH(CH_3)_2(NH_2)_2$ krystallisiert aus Wasser in farblosen, bei 90° schmelzenden Blättchen, löst sich leicht in Alkohol und Aether, sowie in heissem Wasser. Die sehr verdünnte Lösung seines Chlorhydrats wird durch Eisenchlorid intensiv roth gefärbt.

m-Mononitropseudocumidin s. Bd. II, S. 849. Durch Zinn und Salzsäure wird es in m-Pseudocumyldiamin $C_6H(CH_3)_2(NH_2)_2$ verwandelt, das in bei 84° schmelzenden Nadeln krystallisiert und dessen Lösung sich mit Eisenchlorid intensiv roth färbt ¹⁴⁾. Bei der Reduction des Trinitropseudocumidins mit Schwefelwasserstoff entsteht ausser dem obigen Nitropseudocumidin noch die entsprechende Nitrosulfonsäure $C_6H_{12}(NO_2)NSO_3$, deren Natriumsalz $C_6H_{11}(NO_2)NSO_3 \cdot Na$ krystallinisch ist. Diese Säure spaltet sich beim Erhitzen mit Schwefelsäure auf 140° bis 150° in Schwefelsäure und m-Nitropseudocumidin ¹⁴⁾.

Dinitropseudocumidin $C_6(NO_2)_2(CH_3)_3 \cdot NH_2$, aus der entsprechenden Acetverbindung durch Auflösen derselben in concentrirter Schwefelsäure zu erhalten, krystallisiert aus heissem Alkohol in langen, orangegelben Nadeln, welche bei 183° schmelzen. Wird es in heisser, concentrirter Schwefel- oder Salzsäure gelöst, so scheiden sich aus den erkaltenden Lösungen krystallinische Salze dieser Base ab, die indess durch Wasser sogleich in ihre Componenten zerlegt werden. Durch Zinn und Salzsäure wird es in eine Amidosubstanz übergeführt, die in hohem Grade unbeständig ist.

o-Nitroacetpseudocumidid $C_6H(NO_2)(CH_3)_3 \cdot NH(C_2H_5O)$ wird erhalten, wenn man die verdünnte Lösung von Acetpseudocumidid in Eisessig mit Salpetersäure vermischt. Feine, weisse Nadeln, schmelzbar bei 202° bis $204^{(8)}$, 193° bis $194^{(9)}$, unlöslich in kaltem Wasser, mässig löslich in Alkohol, Eisessig und Chloroform, wenig in Aether. Wird diese Verbindung in die sechsfache Menge rother Salpetersäure eingetragen, so bildet sich aus derselben Dinitroacetpseudocumidid $C(NO_2)(CH_3)_3 \cdot NH(C_2H_5O)$. Dasselbe ist sublimirbar, schmilzt bei 280° , löst sich nicht in Wasser, schwer in den übrigen gebräuchlichen Lösungsmitteln und wird von concentrirter Schwefelsäure, in welcher es sich löst, in Essigsäure und Dinitropseudocumidin gespalten. Durch Reduction mit Zinn und Salzsäure wird das Chlorhydrat $C_{11}H_{15}N_3 \cdot 2HCl$ erhalten, aus welchem Kalilauge das mit $2H_2O$ krystallisierende Amidopseudocumylenäthénylamidin

$C_{11}H_{15}N_3 = C_6(CH_3)_3 \cdot NH_2 \langle \begin{smallmatrix} N \\ NH \end{smallmatrix} \rangle C \cdot CH_3$ (?) abscheidet, das bei 215° bis 218° schmilzt. Dasselbe löst sich leicht in Alkohol, wenig in Aether⁸⁾.

Azoderivate des s-Pseudocumidins.

Diazoamidopseudocumol $C_6H_2(CH_3)_3N:N \cdot NH \cdot C_6H_2(CH_3)_3$ bildet sich beim Vermischen äquivalenter Mengen von salzsaurem Pseudocumidin und Kaliumnitrit¹⁰⁾. Nach Nölting und Baumann¹¹⁾ ist in folgender Weise zu verfahren: 10 g Pseudocumidin werden in 18 g 30procentiger Salzsäure und 500 g Wasser gelöst. Zu der mit Eis gekühlten Lösung werden 5 g Natriumnitrit in concentrirter Lösung hinzugefügt, das Diazopseudocumol sodann in essigsäure Lösung von 10 g Pseudocumidin, die mit etwa 12 g Natriumacetat versetzt ist, eingetragen. Nach einiger Zeit wird das Diazopseudocumidin abfiltrirt, abgepresst und über Schwefelsäure getrocknet.

Es krystallisirt aus Aether in gelben, bei 114°¹⁰⁾, 130,5°¹¹⁾ unter Zersetzung schmelzenden Blättchen oder Tafeln und wird von verdünnter Salzsäure beim Kochen in Pseudocumidin und Pseudocumenol zersetzt. Die gleiche Azoverbindung wird erhalten, wenn die Azotirung auf ein Gemisch von gleichen Aequivalenten p-Nitrophenol und Pseudocumidin statthat. Wenn dagegen anstatt des genannten Phenols Resorcin zugegen ist, so bilden sich besondere Farbstoffe. Dabei sind gleiche Aequivalente salzsaures Pseudocumidin, Kaliumnitrit, Resorcin und Kalihydrat zu nehmen, und dann scheidet sich ein alkalilöslicher und ein alkaliumlöslicher Farbstoff ab. Letzterer ist Pseudocumoldiazoresorcin $[C_6H_2(CH_3)_3N:N]_2 \cdot C_6H_3(OH)_2$, kleine, rothe Nadeln, in concentrirter Schwefelsäure mit rother Farbe löslich, ersterer Pseudocumolazoresorcin $C_6H_2(CH_3)_3N:N \cdot C_6H_3(OH)_2$, in Alkali mit braungelber Farbe löslich und kleine, rothe Nadeln bildend, welche bei 199° unter Zersetzung schmelzen.

Das Diazopseudocumol verwandelt sich durch Umlagerung leicht in o-Amidoazopseudocumol $C_6H_2(CH_3)_3N:N \cdot NH \cdot C_6H(CH_3)_2$ ^{11) 12)}. Zu dem Zwecke werden 20 g Diazoamidopseudocumol, 40 g Pseudocumidin und 13 g Pseudocumidinchlorhydrat 4 Stunden auf 60° bis 80° erhitzt. Nach Beendigung der Reaction wird die zur Sättigung der Salzsäure nöthige Menge Alkali hinzugefügt, das überschüssige Pseudocumidin mit Wasserdampf abgetrieben, der Rückstand in Aether gelöst und aus diesem durch gasförmige Salzsäure das Chlorhydrat der Amidoazoverbindung abgeschieden. Dasselbe ist ein orangefarbenes, krystallinisches Pulver, welches beim Liegen an der Luft die Salzsäure zum Theil vollständig durch Wasser verliert. Die freie Azoverbindung krystallisirt aus Alkohol in orangefarbenen Blättchen, die bei 138° bis 139° schmelzen. Sie ist leicht löslich in Aether, Benzol, Aceton, weniger in Alkohol, woraus sie nicht gut krystallisirt. Durch Einleiten von salpetriger Säure in die essigsäure Lösung der Azoverbindung wird diese in Diazoamidopseudocumol zurückverwandelt. Mit Bromwasser vermischt geht die Diazoverbindung in das Perbromid $C_{18}H_{21}N_4Br_3$ über, welches sich aus der essigsauren Lösung als ein dunkelrother, krystallinischer Niederschlag abscheidet, schmilzt bei 122° bis 124°, wobei Zersetzung stattfindet. Durch alkoholisches Ammoniak wird dasselbe in das Diazoimid $C_{18}H_{21}N_5$ übergeführt, welches durch Lösen in Aether und Alkohol und Verdunsten des erateren gereinigt werden kann. Es bildet dicke, rothe Krystallnadeln, welche bei 90° bis 91° unter beginnender Zersetzung schmelzen. Rasch erhitzt, tritt Verpuffung ein, ebenso beim Zusammenbringen mit concentrirter Schwefelsäure; in essigsaurer Lösung erhitzt, verläuft die Zersetzung ruhig und bildet sich eine um

2 At. N ärmere Verbindung $C_{18}H_{21}N_3 = (CH_3)_3C_6H \langle \begin{smallmatrix} N \\ N \end{smallmatrix} \rangle NC_6H(CH_3)_3$, welche

auch bei der Oxydation des o-Amidoazopseudocumols in essigsaurer Lösung durch Kaliumdichromat entsteht. Dieselbe, zunächst aus Eisessig, dann aus Methylalkohol umkrystallisirt, bildet glänzende, schmutzig weisse Blättchen, welche bei 83° bis 85° schmelzen.

Endlich wird ein Diazohydrür $C_{18}H_{22}N_4$ erhalten, wenn das Diazochlorid in essigsaurer Lösung mit Zinnchlorür reducirt wird. Das aus heissem Alkohol umkrystallisirte Hydrür bildet kleine, glänzende, fast farblose Tafeln oder auch dickere, anscheinend monokline Krystalle, welche bei 151° bis 153° schmelzen. In heissem Alkohol, in Eisessig und Benzol ist es ziemlich leicht, in Aether und Benzin schwer löslich. Gegen Reductionsmittel ist es beständig, wird aber von Oxydationsmitteln leicht angegriffen. Salpetersäure führt es in das schwer lösliche Diazoamidopseudocumolnitrat, Brom in das oben erwähnte Perbromid über.

Pseudocumylhydrazin und Derivate desselben¹³⁾.

Diazopseudocumolchloridlösung wird mit einer gesättigten Lösung von Natriumsulfit vermischt. Sobald sich aus der rothen Lösung diazopseudocumolschwefligsaures Natrium in gelben Krystallen abgeschieden hat und es sich in der darüberstehenden Lösung, nach Vorversuchen, beim Erwärmen wieder klar und ohne Gasentwicklung löst, wird die ganze Masse bis zur Lösung erwärmt, zunächst mit Salzsäure neutralisirt, dann mit Essigsäure angesäuert und bis zur Entfärbung mit Zinkstaub reducirt. Aus der heiss filtrirten Lösung scheidet sich dann pseudocumylhydrazinschwefligsaures Natrium $C_9H_{13}N \cdot SO_2Na + 1\frac{1}{2}H_2O$ in weissen, glänzenden Blättchen ab, welches in kaltem Wasser und Alkohol schwer löslich, in heissem Wasser leicht löslich ist. Dasselbe wird in der zehnfachen Menge kochenden Wassers gelöst, $\frac{1}{2}$ Vol. starke Salzsäure dazu gebracht, worauf sich allmählig salzsaures Pseudocumylhydrazin $C_9H_{13}N_2 \cdot HCl$ in gelblichen Nadeln abscheidet, die auf Zusatz von Alkali die Base selbst liefern. Diese, das Hydrazin, krystallisirt aus Aether in farblosen, bei 120° schmelzenden Nadeln, ist unlöslich in Wasser und Alkalien, leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform, weniger leicht dagegen in Benzol und Ligroin.

Pseudocumylzinnacetessigester $C_{15}H_{22}O_2N_2$. Pseudocumylhydrazin giebt beim Vermischen mit einem Ueberschuss von Acetessigester eine Verbindung beider, wobei sich die Masse in einen dicken Brei von Krystallen verwandelt. Diese Verbindung, aus Alkohol krystallisirt, bildet lange, gelbe, bei 77° bis 78° schmelzende Nadeln, aus Aether beim langsamen Verdunsten desselben auch derbe Prismen. Ist leicht löslich in heissem Alkohol und in Aether, wenig in Ligroin und kaltem Alkohol und für sich sehr unbeständig.

Pseudocumyloxymethylchinizin, Pseudocumylmethoxychinizin $C_{13}H_{16}N_2O$ entsteht aus voriger Verbindung beim zweistündigen Erhitzen desselben auf 130° bis 140°. Es scheidet sich aus Alkohol in schönen, glänzenden, bei 154° bis 155° schmelzenden Krystallen ab, löst sich sehr schwer in Wasser, Aether und Ligroin, leicht in Alkohol und warmer Salzsäure, aus letzterer in Verbindung mit HCl in feinen Nadeln sich abscheidend.

Isonitroso-pseudocumyloxymethylchinizin, Isonitrosopseudocumylmethoxychinizin $C_{13}H_{15}N_2O \cdot NO$ scheidet sich als schaumige, gelbe Masse ab, wenn die vorgenannte Verbindung mit Natriumnitrit vermischt wird. Es krystallisirt aus verdünntem Alkohol in strauchartig verzweigten Nadeln vom Schmelzpunkt 156°, löst sich sehr schwer in Wasser, leicht dagegen in Eisessig, Alkohol, Aether, warmer Salzsäure und Alkalien. Indess scheidet überschüssige Natronlauge aus letzterer Lösung ein gelbes Natriumsalz ab.

Pseudomethyloxymethylchinizin, Pseudodimethyloxychinizin, Pseudocumylantipyryn $C_{14}H_{18}N_2O$. Ein Gemenge gleicher Theile Pseudocumylmethyloxychinizin, Jodmethyl und Methylalkohol werden im Rohr 4 bis 5 Stunden auf 100° erhitzt, die Flüssigkeit mit schwefliger Säure entfärbt und durch Destillation von überschüssigem Jodmethyl und Methylalkohol befreit. Natronlauge scheidet dann das Pseudocumylantipyryn als ein bräunlich gefärbtes Oel ab. Aus Aether krystallisirt es in schwach gelblich gefärbten, bei 105° bis 106° schmelzenden Nadeln, welche sich in kaltem Wasser und Aether ziemlich schwer lösen, leicht in warmem Wasser, Alkohol und Chloroform. Durch Eisenchlorid wird die verdünnte Lösung tiefroth, durch salpetrige Säure blaugrün gefärbt. Aus concentrirter Lösung dagegen scheidet salpetrige Säure Isonitrosopseudocumylantipyryn in hellgrünen Krystallen ab.

Alkylrte Derivate des s-Pseudocumidins.

Die Alkylgruppe kann sowohl in der Amidogruppe wie in dem Kern eingeführt sein. Die Derivate ersterer Art sind als Pseudocumidinverbindungen im engeren Sinne aufzufassen und werden hier angeführt, die anderen in dem Artikel Xylidin. In ersterer Beziehung ist zur Zeit nur das Verhalten des Pseudocumidins zu Jodmethyl bekannt. Wird diese Base mit Jodmethyl im Wasserbad erhitzt, so werden die Wasserstoffatome der Amidogruppe ziemlich rasch durch Methyl ersetzt; dabei wird ausser jodwasserstoffsaurem Pseudocumidin die monomethylirte und dimethylirte Base erhalten, sowie in untergeordneter Menge auch die Ammoniumbase²⁾.

Das monomethylirte Pseudocumidin schmilzt bei 44° und siedet bei 237°. Sein schwer lösliches, in schönen Nadeln krystallisirendes Platinsalz ist nach $(C_9H_{11} \cdot NHC_2H_5)_2PtCl_6$ zusammengesetzt.

Das dimethylirte Pseudocumidin wird durch Destillation des mit Silberoxyd aus dem Jodid dargestellten Hydroxyd rein gewonnen. Es ist ein blumenartig riechendes Oel, bei 222° siedend. Sein Platinsalz ist $[C_9H_{11}.N(CH_3)_2]_2.PtCl_6.H_2O$.

Das Jodid der Ammoniumbase krystallisirt in dicken Prismen und besitzt alle Eigenschaften dieser Klasse von Verbindungen. Das Platinsalz $[C_9H_{11}.N(CH_3)_2]_2.PtCl_6$ ist ein mikrokrySTALLINISCHER Niederschlag ²⁾.

Benzopseudocumidin $C_6H(C_7H_5O)(CH_3)_3NH_2$ ¹³⁾.

Dasselbe wird aus dem Phthalbenzopseudocumidid (s. S. 534) durch Kochen mit Alkali oder verdünnter Salzsäure erhalten. Es krystallisirt in citronengelben Blättchen und Nadeln, schmilzt bei 130° und ist fast unlöslich in Wasser, schwer löslich in Ligroin, leicht löslich in Alkohol und Aether. Acetylchlorid führt diese Verbindung in Acetbenzopseudocumidid $CH(C_7H_5O)(CH_3)_3.NH(C_2H_5O)$ über, welches in glänzenden, bei 170° schmelzenden Nadeln krystallisirt, die in Wasser unlöslich sind, schwer löslich in Alkohol; Aether und kaltem Eisessig. Eine Auflösung von Benzopseudocumidin in Schwefelkohlenstoff entwickelt reichliche Mengen Schwefelwasserstoff; indess ist der hierbei gebildete Thioharnstoff, ein Harz, noch nicht rein erhalten worden. Dagegen lässt sich durch Zuführung von berechneter Menge Chlorkohlensäureäther das

Urethan $C_6H(C_7H_5O)(CH_3)_3N.CO_2.C_2H_5$ leicht rein gewinnen; es bildet feine, farblose, bei 105° schmelzende Nadeln. Ferner giebt das Benzopseudocumidin beim Erhitzen mit Jodmethyl

Dimethylbenzopseudocumidinmethyljodid $CH(C_7H_5O)(CH_3)_3.N(CH_3)_2.CH_3J$, welches in schönen, farblosen Prismen krystallisirt, die bei 187° unter Zersetzung schmelzen.

a-Pseudocumidin ⁹⁾,

unsym. = $CH_3:CH_3:CH_3:NH_2 = 1:2:4:6$ wird aus dem entsprechenden Nitropseudocumol durch Reduction mit Eisenfeile und Essigsäure gewonnen. Es verflüchtigt sich mit den Wasserdämpfen; beim Abkühlen erstarrt es zu einer farblosen, bei 36° schmelzenden Krystallmasse. Sein salpetersaures Salz ist viel leichter löslich als das a-Pseudocumidinnitrat und krystallisirt in kleinen, glänzenden Blättchen, während das Oxalat grosse, farblose Blätter bildet, das Chlorhydrat feine, verfilzte, wasserfreie Nadeln, das Sulfat kleine Nadeln.

v-Pseudocumidin ¹⁴⁾

$CH_3:CH_3:CH_3:NH_2 = 1:2:4:3$. Das aus dem oben erwähnten m-Nitropseudocumidin durch Aethylnitrit in alkoholischer, mit 2 Mol. SO_4H_2 angesauerter Lösung erhaltene Nitrocumol wird durch Zinn und Salzsäure reducirt. Das hierbei erhaltene Pseudocumidin ist flüssig, siedet bei 236° und ist vielleicht identisch mit dem von Nölting und Forel ²⁾ durch weitere Kernmethylierung von v-o-Xylidin erhaltenen Cumidin.

O. H.

Pseudocurarin s. Bd. IV, S. 721.

Pseudocouroumin nennt Schlumberger ¹⁾ ein aus der Borsäureverbindung des Curcumins entstehendes gelbes Harz, das von Borsäure nicht mehr geröthet wird.

Pseudoerythrin = Orsellinsaures Aethyl s. Bd. IV, S. 910.

Pseudoessigsäure syn. Butteressigsäure s. unter Propionsäure (Bd. V, S. 815).

Pseudo-Gaylussit ist in Calciumcarbonat umgewandelter Gaylussit.

Pseudoharnsäure, Pseudothioharnsäure s. unter Barbitursäure (Bd. I, S. 955).

Pseudoheptylalkohol, Pseudoheptylenhydrat syn. Dimethylisobutylcarbinol s. Oenanthylalkohol (Bd. IV, S. 844).

Pseudoindican s. unter Thevetia.

Pseudoisopyren, Pseudoisopyrin s. unter Isopyrum (Bd. III, S. 859).

¹⁾ JB. 1866, S. 652.

Pseudojervin nannten Wright und Luff ein Veratrumalkaloid, dessen Menge von ihnen in den Wurzeln von *Veratrum album* zu 0,040 Proc. und in denen von *V. viride* zu 0,015 Proc. bestimmt wurde. Beim Behandeln des aus diesen Wurzeln erhaltenen Alkaloidgemenges mit wenig Aether bleibt es in der Hauptsache in dem Rückstand, dem es sich durch heissen Alkohol entziehen lässt, wobei es in wasserfreien kleinen Krystallen erhalten wird. Aus saurer Lösung wird es durch Natron als ein schneeweisses Pulver gefällt, das bei 229° schmilzt. Es ist nach $C_{29}H_{43}NO_7$ zusammengesetzt und bildet mit Schwefelsäure ein in Wasser leicht lösliches Salz. Von concentrirter Schwefelsäure wird es gelb gelöst, später schön grün werdend, von alkoholischem Kali nicht verseift. Es besitzt keine niesenirregende Wirkung ¹⁾. O. H.

Pseudokrystalle oder Pseudomorphosen werden im Allgemeinen diejenigen bei verschiedenen Mineralen vorkommenden Krystalle genannt, deren krystallographische Gestalt im Gegensatz zu den wirklichen Krystallen nicht durch die Krystallisation der vorhandenen Substanz entstanden ist. So sind z. B. reguläre Krystalle, welche ihrer Substanz nach Malachit sind, Pseudokrystalle des Malachit, welche durch Umwandlung des Cuprit in Malachit entstanden sind. Solche Pseudokrystalle ²⁾ sind für die Mineralogie, Geologie und Chemie von grosser Wichtigkeit und finden sich sehr häufig, ihre Entstehung und Erscheinungsweise ist eine sehr verschiedene, wehalb sie im Einzelnen auf verschiedene Weise groupirt und benannt worden sind. Die Hauptsache ist dabei, dass die Substanz der Pseudokrystalle bis auf wenige Ausnahmen eine andere geworden ist und dass die früher vorhandene Substanz durch ihre von ihr abhängige Krystallisation die Gestalten bildete, welche die Pseudokrystalle zeigen. Es handelt sich demnach immer darum, zu ermitteln, von welcher ursprünglichen Substanz die Gestalten selbständig gebildet wurden, um angeben zu können, nach welchem Minerale die Gestalten der Pseudokrystalle, die Pseudomorphosen gebildet sind. So sind die oben als Beispiel angeführten regulären Pseudokrystalle ihrer Substanz nach Malachit, die ursprüngliche Substanz, welche die regulären Krystallgestalten bildete, war der reguläre krystallisirende Cuprit, und der Malachit bildet, wie man sich ausdrückt, Pseudomorphosen nach Cuprit. Die Vorgänge, durch welche die Substanz der ursprünglichen Krystalle, deren Gestalten man bei den Pseudokrystallen sieht, im Laufe der Zeit durch eine andere Substanz ersetzt wurde, welche man jetzt in der Gestalt der ursprünglichen Substanz sieht, sind sehr verschiedene. Sie lassen sich nicht unmittelbar durch die Pseudokrystalle erschliessen, sondern es sind verschiedene Vorkommnisse mit einander zu vergleichen, welche den Verlauf der Bildung aufklären. In der Regel beginnt die Veränderung der ursprünglichen Substanz von der Oberfläche der Krystalle aus, wodurch die bezüglichen Krystalle einen dünnen Ueberzug, eine Rinde oder Kruste zeigen, die eine andere substantielle Beschaffenheit hat, als die noch unter ihr vorhandene ursprüngliche Substanz. Solche Anfänge der Pseudomorphosen dienen als Wegleitung für die nach und nach fortschreitende Bildung, welche damit ihr Ende erreicht, dass der ganze Pseudokrystall durch eine andere Substanz gebildet wird.

Die grosse Verschiedenheit der Vorgänge, durch welche die Pseudokrystalle eine andere Substanz aufweisen, welche die der ursprünglichen Krystalle ersetzt, bedingt daher die Unterscheidung der Pseudomorphosen. So unterschied Th. Scheerer als eine besondere Art die Paramorphosen, bei denen die Substanz scheinbar dieselbe geblieben ist. Das bekannteste Beispiel dieser Art bildet der Schwefel, welcher zwar als Mineral keine Paramorphosen finden liess, den Vorgang aber und den Begriff der Paramorphosen deutlich macht. Der geschmolzene Schwefel nämlich krystallisirt, in geeigneter Weise behandelt, monoklin und bildet so eine eigene Modification des Elementes Schwefel, der als Mineral vorkommende

¹⁾ Wright u. Luff, Chem. News 39, p. 224.

²⁾ Reinhard Blum, Die Pseudomorphosen des Mineralreiches, Stuttgart 1843, mit vier Nachträgen dazu von 1847, 1852, 1863 und 1879; W. Haidinger's Handbuch der bestimmenden Mineralogie S. 228; F. Hausmann's Untersuchungen über die Formen der leblosen Natur. 1, S. 665; Th. Scheerer's Artikel „Afterkrystalle“ in der 2. Aufl. des Handwörterbuches der reinen und angewandten Chemie; F. E. Gleinitz, Studien über Mineral-Pseudomorphosen im N. Jahrb. f. Min. 1876, S. 449; A. Delesse's Recherches sur les pseudomorphoses in Ann. min. [5] 16, p. 317; J. Roth's allgemeine u. chemische Geologie 1879, 1; G. Winkler's gekrönte Preisschrift „Die Pseudomorphosen des Mineralreiches“. München 1855. Elemente der Mineralogie von C. F. Naumann, 12. Aufl., bearbeitet von F. Zirkel, S. 128; Breithaupt über die Aechtheit der Krystalle, Freiberg 1815; Landgrebe, Ueber die Pseudomorphosen des Mineralreiches. Kassel 1841.

Schwefel krystallisirt rhombisch. Die monoklinen Krystalle aber ändern sich, ihre Form behaltend, in die Substanz des rhombischen Schwefels wieder um, bilden Paramorphosen des rhombischen Schwefels nach dem monoklinen. Im Mineralreiche sind derartige Paramorphosen sehr selten, wie z. B. die Pseudokrystalle des Calcit nach Aragonit und die des Disthen nach Andalusit.

Pseudomorphosen im engeren Sinne oder Pseudomorphosen schlichthin, Blum's Umwandlungs-Pseudomorphosen sind diejenigen Pseudokrystalle, bei denen die ursprüngliche Substanz durch eine nachweisbare chemische Umwandlung eine andere geworden ist. Hierbei kann man dreierlei Vorgänge unterscheiden, insofern entweder nur ein Verlust an ursprünglichen Bestandtheilen eingetreten ist (z. B. Pseudokrystalle des Argentit Ag_2S nach Pyrargyrit $3\text{Ag}_2\text{S} \cdot \text{Sb}_2\text{S}_3$), oder nur neue Bestandtheile zu den vorhandenen hinzutreten (z. B. Pseudokrystalle des Malachit nach Cuprit) oder, was am häufigsten bemerkt werden kann, gewisse Bestandtheile ausgeschieden wurden und neue zu den übrig gebliebenen hinzutreten (z. B. Pseudokrystalle des Hämatit Fe_2O_3 nach Pyrit FeS_2 oder Pseudokrystalle des Galenit PbS nach Pyromorphit $3(3\text{PbO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5) + \text{PbCl}_2$).

Verschieden davon sind die Verdrängungs-Pseudomorphosen R. Blum's, diejenigen Pseudokrystalle, bei denen die ursprüngliche Substanz durch eine ganz andere ersetzt erscheint (z. B. Pseudokrystalle des Quarzes nach Gyps, nach Fluorit oder Calcit, oder die Haytorit genannten Pseudokrystalle des Quarzes nach Datolith). Bei diesen ist der Vorgang der Verdrängung der ursprünglichen Substanz durch eine ganz andere kaum oder schwierig zu erklären.

Ausserdem wurden noch von Blum die Umhüllungs-Pseudomorphosen und die Ausfüllungs-Pseudomorphosen unterschieden. Die ersteren (kürzer als Perimorphosen zu benennen) stellen eigentlich keine Pseudokrystalle dar, sondern sie lassen nur erkennen, dass auf der Oberfläche vorhandener Krystalle sich ein Ueberzug einer anderen Mineralsubstanz absetzte, welcher die überdeckten Krystalle unmittelbar nicht erkennen lässt, sondern nur die Gestalt derselben. So findet man z. B. Fluoritkrystalle von einer mehr oder weniger dicken Rinde mikrokristallischen Pyrites oder Quarzes bekleidet und bezeichnet solche Vorkommnisse als Perimorphosen (Umhüllungs-Pseudomorphosen des Pyrit oder des Quarzes) nach Fluorit. Nach zufälliger Entfernung der überrindeten Krystalle, z. B. durch eine langsame Auflösung ihrer Substanz, bleibt nur unter Umständen die Rinde übrig und zeigt auf der Innenseite den Abdruck der ursprünglichen überrindeten Krystalle.

Die Ausfüllungs-Pseudomorphosen (kürzer Pleromorphosen genannt) endlich sind Pseudokrystalle, welche dadurch entstanden, dass der Raum, welchen durch irgend eine Auflösung fortgeführte Krystalle einnahmen, durch eine andere Mineralsubstanz ausgefüllt wurde. In dieser Weise bilden z. B. Mangunit, Pyrolusit oder Hämatit Pleromorphosen nach Calcit.

Die Vorgänge, durch welche Pseudokrystalle der verschiedensten Art entstehen, sind sehr mannigfaltige und die Untersuchungen noch lange nicht als abgeschlossen zu betrachten. Bei den wichtigsten, den Pseudomorphosen im engeren Sinne oder den Umwandlungs-Pseudomorphosen, lässt sich auch häufig nicht angeben, welchem bekannten Minerale die neue Substanz entspricht, oder ob sie überhaupt eine neue Mineralspecies darstelle, wenn die Umwandlung und Neubildung noch nicht als abgeschlossen zu betrachten ist. Kt.

Pseudolibethenit nannte C. Rammelsberg ¹⁾ zwei Substanzen, eine von Libethen in Ungarn und eine von Ehl bei Linz am Rhein, welche wasserreicher als der Libethenit sind, als Kupferphosphate aber dieselben Verhältnisse von Cu, P und O zeigen. Kt.

Pseudolith wurden Pseudomorphosen nach Spinell von Edenville in Nordamerika genannt.

Pseudomalachit syn. Lunnit, vergl. A. Schrauf ²⁾ wegen Namensänderung.

Pseudomauvein ³⁾, Phenomauvein ⁴⁾ $\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{N}_4 = \begin{matrix} \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ || \\ \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \end{matrix}$ (?)

findet sich neben Mauvein (s. Bd. I, S. 628) in dem käuflichen Mauvanilin ³⁾. Wahrscheinlich identisch damit ist das durch Einwirkung von salzsaurem Anilin auf Nitrosodiphenylamin neben Indulinen entstehende Phenylsafranin ⁴⁾.

Zur Darstellung aus Mauvanilin löst man die trockne Farbpaste in dem dreifachen Gewichte schwach angesäuerten Alkohols auf, fügt eine kleine Menge con-

¹⁾ Dessen Mineralchem. 2, S. 325. — ²⁾ Zeitschr. Kryst. 4, S. 1. — ³⁾ Perkin, Chem. Soc. J. 35, p. 725; JB. 1879, S. 1164. — ⁴⁾ O. Fischer u. Hepp, Ber. 1888, S. 2620.

centrirter Schwefelsäure hinzu und lässt einige Tage stehen, wonach das Sulfat des Mauveins sich abscheidet. Das Filtrat wird mit der doppelten Menge Aether versetzt, nach einigen Tagen vom niedergefallenen Farbstoff getrennt, abermals mit Aether versetzt, nach dem Stehen filtrirt, von Neuem mit einer grossen Menge des letzteren übergossen, endlich nach mehreren Tagen wiederum filtrirt, und das letzte Filtrat vom Aether befreit. Zur rückständigen purpurnen Lösung setzt man alkoholisches Kalihydrat, sodann kochendes Wasser, erhitzt zur Vertreibung des Alkohols, löst den abgeschiedenen und gewaschenen Farbstoff in heisser, concentrirter Schwefelsäure, fällt mit Wasser und löst den ausgewaschenen Niederschlag in kochendem Wasser, fällt wieder mit Schwefelsäure und wiederholt diese beiden Operationen noch einmal, wäscht aus und kocht mit Kali. Der getrocknete, schwarz aussehende Rückstand wird zuletzt in Alkohol, dem etwas Kali zugefügt, gelöst, und das erhaltene Filtrat verdampft³⁾. — Das Pseudomauvein ist in Alkohol leichter löslich als das Mauvein, ist jedoch analog diesem eine starke Base, die sich mit Kohlensäure verbindet und Seide, dem Mauvein ähnlich, färbt. Mit concentrirter Schwefelsäure giebt es eine grüne, beim Verdünnen blau bis purpurn werdende Lösung. — Die Salze des Pseudomauveins sind zum Unterschiede von den Mauveinsalzen in Alkohol sehr leicht löslich. — Das chlorwasserstoffsäure Salz $C_{24}H_{20}N_4 \cdot HCl$ ist ein in Wasser und Alkohol leicht löslicher Körper mit goldgrünem Reflex. Pentachlorid scheidet aus seiner Lösung das schwarze, nicht krystallinische Platindoppelsalz $(C_{24}H_{20}N_4 \cdot HCl)_2 PtCl_4$ ab.

Pseudomekonin = Dimethyloxyphthalid s. Bd. V, S. 571.

C. H.

Pseudomorphin, Dehydromorphin, Phormin. Die Bd. IV, S. 530 erwähnte, von Polstorff für dieses Alkaloid aufgestellte Formel $C_{34}H_{26}N_2O_6$ hat sich inzwischen als richtig erwiesen^{1) 2)}, indem das Morphin fast quantitativ diese Substanz liefert, wenn dessen salzsaures Salz, in der 40fachen Menge Wasser gelöst, mit 4 Mol. KOH in concentrirter Lösung vermischt und dazu sogleich Kaliumferrocyanid (2 Mol.) in wässriger Lösung (1 : 10) gebracht wird: $2 C_{17}H_{19}NO_3 \cdot HCl + 4 KOH + 2 K_2FeCy_6 = C_{34}H_{26}N_2O_6 + 2 K_4FeCy_6 + 4 H_2O + 2 KCl$. Auf dieses Verhalten stützt sich auch die von Lister Armitage³⁾ angegebene sehr empfindliche Reaction auf Morphin⁴⁾.

Das Pseudomorphin bildet sich auch, wenn die Auflösung von Morphin in Alkalien der Luft ausgesetzt wird⁵⁾. Mit Schwefelsäure und Kaliumarseniat verrieben, färbt es sich erst braun, dann intensiv grün⁶⁾, mit Schwefelsäure und wenig Rohrzucker erst intensiv dunkelgrün, dann braungrün, mit eisenoxydhaltiger Schwefelsäure und Rohrzucker erst prächtig blau, dann dunkelgrün. Aehnliche Reaction zeigt es bei Anwendung von Milchzucker oder Glycose anstatt Rohrzucker. Ebenso wie Pseudomorphin verhält sich auch das Diacetylpsudomorphin zu Schwefelsäure und genannten Zuckerarten⁶⁾.

O. H.

Pseudomorphit, eine grünliche Pseudomorphose nach Spinell von Newton in New-Jersey.

Pseudomorphosen s. Pseudokrystalle.

Pseudomucin syn. Metalbumin s. unter Eiweissstoffe (Bd. II, S. 1152).

Pseudonatrolith nannte Grattarola*) ein wahrscheinlich rhombisches Mineral in Granit von San Piero auf Elba, welches kleine, sechsseitige, farblose bis weisse, glas- bis perlmutterglänzende Nadelchen von H. = 5 bis 6 bildet und 62,64 Kieselsäure, 14,76 Thonerde, 8,54 Kalkerde, Spur Magnesia, 1,0 Lithia, Natron, Kali und 14,82 Wasser enthält. Vor dem Löthrohre schmilzt es weniger leicht als Natrolith und ist theilweise in Chlorwasserstoffsäure löslich.

Kt.

Pseudonephelin ist etwas veränderter Nephelin.

Pseudonephrit nannte A. Emmerling**) ein scheinbar dichtes, lichtgrünes Mineral von Easton in Pennsylvanien, welches im Handel als Nephrit vorkommt. Es ist matt, kantendurchscheinend, hat H. = 6 und G. = 2,6, schmilzt vor dem Löthrohre nicht leicht an den Kanten zu weissem Email und ist in Säuren unvollständig löslich. Es enthält 34,62 Kieselsäure, 13,66 Thonerde, 2,89 Eisenoxyd, 14,28 Kalkerde, 16,23 Magnesia, 0,43 Kali, 0,94 Natron, Spur Lithion, 10,27 Wasser und 7,00 Kohlensäure.

Kt.

¹⁾ Polstorff, Ber. 19, S. 1760. — ²⁾ Hesse, Ann. Chem. 235, S. 229.

— ³⁾ Lister Armitage, Pharm. J. Trans. [3] 18, p. 761. — ⁴⁾ Hesse, Ebend. p. 801.

— ⁵⁾ Hesse, Ann. Chem. 234, S. 253 — ⁶⁾ Donath, J. pr. Chem. [2] 33, S. 359.

*) Att. Soc. Tosc. 4, p. 229. — **) Jahrb. Min. 1868, S. 558.

Pseudonitrole werden die aus secundären Nitroparaffinen mittelst salp-triger Säure zu erhaltenden Nitrosokörper genannt (s. unter Nitrosoverbindungen, Bd. IV, S. 781).

Pseudoorcin = Erythrit s. Bd. III, S. 70.

Pseudopapaverin $C_{21}H_{21}NO_4$. Gegen die von Goldschmiedt¹⁾ behauptete Nichtexistenz des Alkaloids von der Formel $C_{21}H_{21}NO_4$ sprechen die übereinstimmen-den analytischen Resultate, welche sowohl von Hesse, wie von Beckett und Wright²⁾ mit dem reinen Alkaloid erhalten wurden. Weitere Versuche, welche Verf. mit dem noch 1870 wiederholt dargestellten „Papaverin“ ausgeführt hat, ergaben Resultate, die zum Theil zu $C_{20}H_{21}NO_4$ führten, zum Theil zu einer Substanz, die etwas mehr Kohlenstoff ergab, als die eben angeführte Formel verlangte. Dabei liess im letzteren Falle das betreffende Oxalat deutlich zweierlei Formen erkennen. Die Trennung der beiden Substanzen gelang bis jetzt (1888) nicht, so dass der Verf.³⁾ sich deshalb auf die Angabe der früher von ihm für das reine Alkaloid $C_{21}H_{21}NO_4$ ermittelten Eigenschaften beschränken muss. Jenes Alkaloid wurde von ihm in den Jahren 1868 bis 1870 theils wiederholt selbst aus Opium dargestellt, theils aus dem von Merck bezogenen Papaverin, wobei letzteres zur Beseitigung von Papaveranin (s. Bd. IV, S. 1129), an dem es sehr reich war, an Oxalsäure gebunden und das saure Oxalat wiederholt aus heissem Wasser umkrystallisirt wurde.

Bezüglich seiner Eigenschaften verhält es sich dem Papaverin⁴⁾ ähnlich; wie dieses schmilzt es auch bei 147°. Ob es optisch wirksam oder unwirksam ist, wurde entgegen Goldschmiedt's⁵⁾ Behauptung noch nicht geprüft. Anscheinend lässt es sich wesentlich leichter nitriren als das Alkaloid $C_{20}H_{21}NO_4$, auch quillt sein Oxalat in heissem Weingeist nicht auf.

Salzsaures Pseudopapaverin $C_{21}H_{21}NO_4, HCl$ krystallisirt in grossen, wasserfreien Prismen, welche sich bei 18° in 37,3 Thln. Wasser lösen. Mit Platinchlorid bildet es eine in kleinen Prismen krystallisirende Verbindung $(C_{21}H_{21}NO_4)_2, PtCl_6H_2 + 2H_2O$, mit Quecksilberchlorid farblose, rhombische Blättchen $(C_{21}H_{21}NO_4)_2, HgCl_4H_2$.

Jodwasserstoffsäures Pseudopapaverin krystallisirt in derben, wasser-freien Prismen; rhodanwasserstoffsäures in schönen, farblosen Nadeln.

Saures oxalsäures Pseudopapaverin $C_{21}H_{21}NO_4, C_2O_4H_2$ bildet kleine Prismen, die sich schwer in kaltem, leicht in heissem Weingeist lösen und bei 10° in 338 Thln. Wasser.

Saures mekonsäures Pseudopapaverin $C_{21}H_{21}NO_4, C_8H_4O_7$, kleine farb-lose Prismen, schwer löslich in Alkohol und Wasser.

Nitropseudopapaverin. Pseudopapaverin (1 Thl.) wird in Salpetersäure von 1,06 spec. Gew. (10 Thln.) bis zum Kochen erhitzt, dann die Lösung erkalten gelassen, worauf sich Nitropseudopapaverinnitrat in Krystallen abscheidet. Dasselbe wird mit Ammoniak zersetzt, die Base an Schwefelsäure gebunden und in Form von Sulfat gereinigt. Das aus letzterem abgeschiedene Alkaloid wird aus starkem Alkohol in kleinen Prismen, aus verdünntem Alkohol in zarten Nadeln erhalten, die, wenn das Licht dabei vollständig abgeschlossen war, farblos, andernfalls blass-gelb gefärbt sind. Es enthält 1 Mol. Krystallwasser, welches es bei 163°, dem Schmelzpunkt der Substanz, verliert, wobei sich dieselbe jedoch gelb und schliesslich braun färbt. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich bei gewöhnlicher Temperatur mit gelber Farbe, die bei 150° und darüber in Braun übergeht.

Salzsaures Nitropseudopapaverin $C_{21}H_{20}(NO_2)NO_4, HCl + 1\frac{1}{2}H_2O$ krystallisirt in zarten, blassgelben, seidenglänzenden Nadeln, die sich bei 16° in 288 Thln. Wasser lösen. Das Platinsalz $[C_{21}H_{20}(NO_2)NO_4]_2, PtCl_6H_2$ ist krystallinisch.

Jodwasserstoffsäures Nitropseudopapaverin $C_{21}H_{20}(NO_2)NO_4, HJ$ bildet kleine, rectanguläre, dem Jodblei an Farbe ähnliche Blättchen oder kurze Prismen.

Salpetersäures Nitropseudopapaverin $C_{21}H_{20}(NO_2)NO_4, NO_3H + H_2O$, kleine Prismen.

Neutrales schwefelsäures Nitropseudopapaverin $[C_{21}H_{20}(NO_2)NO_4]_2, SO_4H_2 + 8H_2O$, zarte blassgelbe Prismen, ziemlich leicht löslich in heissem, wenig in kaltem Wasser.

Saures oxalsäures Nitropseudopapaverin $C_{21}H_{20}(NO_2)NO_4, C_2O_4H_2 + 2H_2O$, zarte, gelbe Prismen, sehr schwer löslich in kaltem Wasser.

Pseudopapaverin: 1) Goldschmiedt, Monatsh. 7, S. 504. — 2) Hesse, Ann. Chem. 153, S. 75; Suppl. 8, S. 289. — 3) Goldschmiedt, Monatsh. 9, S. 42. — 4) Claus u. Huetlin, Ber. 1898 S. 1578. — 5) Beckett u. Wright, Chem. Soc. J. 1, p. 653.

Halogenalkyladditionsproducte des Pseudopapaverins.

Dieselben wurden von Claus und Huetlin⁴⁾ dargestellt und untersucht; wenigstens erhielten beide Chemiker bei ihrer Untersuchung Zahlen, die scharf zur Formel $C_{21}H_{21}NO_4$ stimmen. Diese Verbindungen wurden durch Erhitzen der Componenten in geschlossenem Rohr im Wasserbad erhalten und durch Umkrystallisiren aus Wasser unter Zusatz von Thierkohle gereinigt.

Pseudopapaverinmethyljodid $C_{21}H_{21}NO_4, CH_3J$ krystallisirt aus wässriger oder alkoholischer Lösung in zarten, farblosen Blättern, leicht löslich in Chloroform, schwer löslich in Benzol.

Pseudopapaverinäthyljodid $C_{21}H_{21}NO_4, C_2H_5J$ krystallisirt aus Wasser oder Alkohol, worin es sich ziemlich leicht löst, in kurzen, körnigen, weingelb gefärbten Krystallen, welche wasserfrei sind und bei 216° schmelzen.

Das Bromid $C_{21}H_{21}NO_4, C_2H_5Br$ krystallisirt aus Wasser in zu kleinen Warzen aggregirten Nadeln, welche Krystallwasser enthalten und entwässert bei 110° bis 111° schmelzen.

Das Chlorid $C_{21}H_{21}NO_4, C_2H_5Cl + 2H_2O$ scheidet sich aus Wasser oder wässrigem Alkohol in glasglänzenden, farblosen Säulen ab, welche über Schwefelsäure rasch verwittern. Das Chloroplatinat $(C_{21}H_{21}NO_4, C_2H_5)_2, PtCl_6$, ein pulveriger Niederschlag, schmilzt bei 223° .

Das aus dem Chlorid durch Silberoxyd erhaltene Hydroxyd resultirt beim Verdunsten seiner wässrigen Lösung als unkrystallinische, braun gefärbte Masse, aus deren alkoholischer Lösung Kohlensäure kohlensaures Salz fällt.

Das Nitrat $C_{21}H_{21}NO_4, C_2H_5NO_3$ bildet kleine, glasglänzende Krystalle, welche über Schwefelsäure 2 Mol. H_2O verlieren.

Pseudopapaverinbenzylchlorid $C_{21}H_{21}NO_4, C_7H_7Cl$ bildet, aus Wasser abgeschieden, prachthvolle, grosse, anscheinend octaëdrische Krystalle, die 7 Mol. H_2O enthalten, von denen 5 im Exsiccator entweichen. Mit Platinchlorid giebt es ein feinkrystallinisches, hellgelbes Pulver, das sich kaum in Wasser löst und nach $(C_{21}H_{21}NO_4, C_7H_7)_2, PtCl_6$ zusammengesetzt ist. O. H.

Pseudophit ist ein im Aussehen an Serpentin erinnerndes grünes, schimmerndes und kantendurchscheinendes Mineral vom Berge Zdjär bei Aloythal in Mähren mit $H. = 2,5$ und $G. = 2,75$ bis $2,77$, welches, von C. v. Hauer¹⁾ analysirt, ein kryptokrystallischer Klinochlor ist und als Gestein auftritt. Mit ihm zu vereinen ist ein ähnliches Vorkommen von Borostyánkő im Eisenburger Comitatz in Ungarn und von Granden in Vorarlberg, analysirt von Szilassi²⁾, und von Nassfeld im Salzburgischen, analysirt von J. Telek³⁾. Kf.

Pseudopurpurin syn. Purpurincarbonsäure s. unter Purpurine.

Pseudoschwefelcyan hat man den gelben amorphen Körper genannt, welcher durch Einwirkung von Chlor und oxydirenden Agentien auf Sulfocyan-säure und gelöste Schwefelcyanmetalle entsteht, s. unter Cyansäure (Bd. II, S. 889). Er wurde von Wöhler entdeckt. Laurent und Gerhardt gaben ihm die Formel $C_3N_3S_2H$.

Pseudosolanin nannte Döbereiner den im Kartoffelsaft durch Ammoniak entstehenden, wesentlich aus phosphorsaurer Ammoniak-Magnesia bestehenden Niederschlag.

Pseudosommit syn. Pseudonephelin.

Pseudosteatit von Bathgate in Linlithgowshire in Schottland, Klüfte in einem serpentinarartigen Gestein ausfüllend, dunkelgrün, stellenweise bräunlich, matt, leicht zerbrechlich, derb, unkrystallinisch mit unebenem Bruche, $H. = 2,0$ und $G. = 2,469$. Es hat grünlichgrauen Strich, ist seifenartig anzufühlen, wird vor dem Löthrohre braun und schmilzt nicht. Es enthält nach M. Thomson und M. Binney*) im Mittel 42,33 Kieselsäure, 6,46 Eisenoxydul, 6,46 Magnesia, 2,48 Kalkerde, 22,29 Thonerde und 19,45 Wasser. Kf.

Pseudotoxin nannte Brandes das aus Belladonnablättern bereitete giftige Extract.

Pseudotriplit nannte R. Blum**) ein im Granit vom Rabenstein bei Bodenmais in Bayern in derben Massen vorkommendes Mineral mit drei Spaltungsrichtungen, von denen eine deutlich ist. Es ist schwärzlichbraun bis bräunlichschwarz,

Pseudophit: 1) Wien. Acad. Ber. 16, S. 170. — 2) Földani Közlöny 16, p. 79. —

3) Ehend.

*) Edinb. new phil. J. 16, p. 55. — **) Dessen Lehrb. d. Min. 4. Aufl. S. 494.

schimmernd, undurchsichtig, hat gelblichbraunen Strich, $H. = 3,5$ und $G. = 3,0$ bis $3,1$. Vor dem Löthrobre etwas anschwellend, schmilzt es zu graulichschwarzer, glänzender, magnetischer Schlacke und giebt im Kolben Wasser. Nach den Analysen von Delffs und Fuchs¹⁾ enthält es $3 Fe_2O_3$ mit etwas Manganoxyd, $2 P_2O_5$ und $3 H_2O$. Scheint ein Umwandlungsproduct des Triphylin zu sein. *Kt.*

Pseudotropin $C_8H_{15}NO$ bildet sich nach Ladenburg²⁾ neben Tropasäure bei der Zerlegung des Hyoscins durch Barytwasser (mehrständiges Erwärmen von 1 Thl. Alkaloid, 2 Thln. krystallisirtem Barythydrat und 12 Thln. Wasser auf 60°). Weisse Krystallmasse, welche zwischen 241° und 243° überdestillirt, sehr hygroscopisch ist und bald zerfließt. — Das Platinchloriddoppelsalz $(C_8H_{15}NOHCl)_2PtCl_4$ bildet kleine rhombische Pyramiden, $a : b : c = 0,702 : 1 : 0,879$, beobachtete Formen, $P, \frac{3}{2}P\infty$, zuweilen auch eine nicht bestimmbare Pyramide ∞Pn . — Das Golddoppelsalz $C_8H_{15}NOHCl.AuCl_3$ bildet kleine, glänzende, scharf begrenzte, wahrscheinlich rhombische Formen. — Auch das Pikrat und Quecksilberdoppelsalz krystallisiren hübsch.

Hyoscin $C_{17}H_{23}NO_3$ findet sich neben Hyoscyamin im Bilsenkrautsamen, *Hyoscyamus niger*, und lässt sich aus der bei der Darstellung des Hyoscyamins herrührenden Mutterlange durch Ueberführung in das schwer lösliche Golddoppelsalz rein darstellen. Farbloser, zäher Syrup, der in seinem Verhalten dem Hyoscyamin gleicht und ebenfalls stark mydriatisch wirkt. Beim Erwärmen mit Barytwasser zerfällt es in Tropasäure und Pseudotropin. — Das Golddoppelsalz $C_{17}H_{23}NO_3.HCl.AuCl_3$ krystallisirt aus heissem Wasser in breiten, gelben Prismen, welche in Wasser weniger löslich sind als das Hyoscyaminsalz, auch matter aussehen, und beim Erhitzen erst bei 196° bis 198° unter Aufschäumen schmelzen. — Das Platinchloriddoppelsalz bildet kleine octaëdrische Krystalle. — Das bromwasserstoffsäure Salz $C_{17}H_{23}NO_3.HBr + 3\frac{1}{2}H_2O$ bildet dicke rhombische Prismen, sehr leicht löslich in Wasser. Verliert im Vacuum 3 Mol. Wasser. $a : b : c = 0,6005 : 1 : 0,4112$. Beobachtete Formen $\infty P, \infty P\infty, \infty P\infty, 2P\infty, P\infty, \frac{P}{2}$. — Das jodwasserstoffsäure Salz $C_{17}H_{23}NO_3.\frac{1}{2}H_2O$ (bei 100°) bildet kleine monokline Prismen. $a : b : c = 0,9383 : 1 : 1,3565; \beta = 85^\circ 20'$. Beobachtete Formen $\infty P\infty, 0P, \infty P, +P$. Es ist mässig löslich in Wasser, lenkt die Polarisationsebene nach links ab. — Auch das chlorwasserstoffsäure Salz kann krystallisirt erhalten werden. — Das Pikrat $C_{17}H_{23}NO_3.C_6H_2(NO_2)_3OH$ fällt ölig aus und krystallisirt allmählig. Aus heissem Wasser kann es in schönen Prismen erhalten werden. *C. H.*

Pseudoveratrin nannte Poggendorff die im Sabadillsamen vorkommende harzartige Substanz (s. Veratrumharz).

Psilomelan, kryptokrystallisch, kugelige, traubige, nierenförmige und andere stalaktitische Gestalten bildend mit glatter oder rauher Oberfläche, welche innen bisweilen Spuren von radialfaseriger Bildung, zum Theil auch krummschalige Absonderung zeigen. Ausserdem findet er sich dicht, derb bis eingesprengt, erdig und als dendritischer Ueberzug. Der Bruch ist muschelig bis uneben. Eisen- bis bräunlich- und blaulichschwarz, schimmernd bis matt, undurchsichtig, hat graulich- bis bräunlichschwarzen Strich, $H. = 5,5$ bis $6,5$ oder niedriger und $G. = 4,0$ bis $4,7$. Nach vielen nicht genügend übereinstimmenden Analysen³⁾ ergab er MnO_2 , MnO und wenig Wasser, enthält aber auch wechselnde Mengen von BaO und K_2O oder von beiden (daher die Unterscheidung von Baryt- und Kali-Psilomelan), Li_2O und FeO oder Fe_2O_3 . Vor dem Löthrobre ist er unschmelzbar oder schwierig an scharfen Kanten schmelzbar. In Chlorwasserstoffsäure ist er löslich, Chlor entwickelnd. Nach Rammelsberg ist kein Zweifel, dass der Psilomelan eine bestimmte Verbindung darstelle, die mitunter von Pyrolusit begleitet ist. Das Mangan ist nach ihm weder als Oxyd noch als Bioxyd vorhanden.

Laspeyres⁴⁾ nannte Calvonigrit den Psilomelan von Kalteborn. *Kt.*

Psittacinit, ein grünes, mit Volberthit von Woskressenskoj im Gouvernement Perm am Ural vorkommend, analysirt von F. A. Genth⁵⁾, mit welchem ein von Knabe in der Iron Rod Mine, Silver Star District in Montana entdecktes, auch

¹⁾ R. Blum, Lehrb. d. Min. 4. Aufl. S. 494. — ²⁾ Ann. Chem. 206, S. 299; Ber. 1881, S. 1870. — ³⁾ Rammelsb. Mineralchem. 2, S. 189 u. Ergänzungsheft S. 189. — ⁴⁾ J. pr. Chem. [2] 13, S. 226. — ⁵⁾ Am. J. sc. [3] 12, p. 35.

in der Green Campbell-Grube vorkommendes Mineral¹⁾ zu vereinigen ist, das zuerst für ein Tellurat von Kupfer und Blei gehalten wurde. Es bildet dünne kryptokrystallinische, zeisig- bis olivengrüne, auch graulichgrüne Krusten, ist warzig bis traubig, auch erdig; vor dem Löthrohre leicht schmelzbar zu schwarzer glänzender Masse, giebt Reactionen auf Blei, Kupfer und Vanadium, ist in Salpetersäure löslich und wurde von Genth²⁾ analysirt. Dasselbe findet sich nach Brakebusch in der Grube Concepcion bei las Cortaderas in der Sierra San Louis in Argentinien und wurde von Döring³⁾ analysirt, desgl. zu Laurium bei Athen, analysirt von F. Pisani⁴⁾. Rammelsberg berechnete 2 PbO, 2 CuO, 1 V₂O₅ und 2 H₂O. Kt.

Psoralea. Die ungetrocknete Wurzel von *Psoralea esculenta* enthält 0,63 Proc. Stickstoff und 1,67 Proc. Asche⁵⁾.

Psoralea glandulosa oder *Ilex paraguensis* s. unter *Ilex* (Bd. III, S. 765). Das von Lenoble darin aufgefundene Psorallin ist identisch mit Caffein.

Psoromasäure C₂₀H₁₄O₉ findet sich neben Usminsäure in *Psoroma crassum* Var. *caespitosa*, einer in Sicilien wachsenden Flechte, und kann daraus durch Ausziehen mit Aether gewonnen und durch heisses Benzol, worin sie nicht löslich ist, von der Usminsäure getrennt werden. Farblose Nadeln (aus Alkohol), schmilzt bei 263° bis 264° und verhält sich wie ein Anhydrid. — Das Silbersalz ist nach C₂₀H₁₆AgO₁₀ zusammengesetzt. C. H.

Psychosin, eine Base, welche Thudichum⁷⁾ bei kurzer Einwirkung zersetzender Agentien auf Phrenosin gewann; er schreibt ihr die Zusammensetzung C₂₃H₁₅NO₇ zu. Ba.

Psychrometer s. unter Hygrometrie (Bd. III, S. 752).

Pteleyl nannte Kane das von ihm in den Mesitylenverbindungen angenommene Radical C₃H₅. Trichlormesitylen wurde z. B. als Pteleylchlorid C₃H₃Cl bezeichnet, s. Bd. IV, S. 328.

Pteritannsäure s. unter *Aspidium filix mas* (Bd. I, S. 824).

Pterocarpin nannte 1874 Cazeneuve⁸⁾ eine Krystallmasse, welche derselbe aus dem zerkleinerten Sandelholze in der Weise darstellte, dass er dieses mit $\frac{1}{4}$ gelöschem Kalk und etwas Wasser kochte, dann die Masse auf dem Wasserbade eintrocknete, mit Aether extrahirte und den Rückstand aus Alkohol umkrystallisirte. Indem Cazeneuve und Hugouenq⁹⁾ neuerdings solchen Rückstand aus Aether umkrystallisirten, bemerkten sie zweierlei Krystalle, welche durch kalten Schwefelkohlenstoff trennbar waren, und nannten nun den unlöslichen Körper Pterocarpin und den löslichen Homopterocarpin. Nach den Eigenschaften und der Zusammensetzung zu urtheilen, die das frühere Pterocarpin besass, bestand dasselbe im Wesentlichen aus Homopterocarpin.

Pterocarpin, zu 0,1 Proc. im Sandelholz enthalten, löst sich nicht in Wasser, kaltem Alkohol, Schwefelkohlenstoff, in Säuren und Alkalien, wenig in Aether, besser in heissem Alkohol, gut in Chloroform und krystallisirt aus letzterem in klinorhombischen Prismen, aus Aether in Blättchen. Es ist nach C₉H₈O₃ zusammengesetzt, zeigt in chloroformischer Lösung bei $p = 4,64$ (α)_D = -211° , schmilzt bei 152° und entwickelt mit schmelzendem Kalihydrat Cumaringeruch.

Das Homopterocarpin C₁₂H₁₂O₈, zu 0,5 Proc. im Sandelholz enthalten, löst sich leicht in Aether, Schwefelkohlenstoff, Benzol und Alkohol, scheidet sich aus Aether in langen, bei 82° bis 86° schmelzenden Nadeln ab und giebt in chloroformischer Lösung bei $p = 4,22$ (α)_D = -199° . Es wird beim Kochen mit Kalilauge nicht angegriffen, giebt aber beim Schmelzen mit Kalihydrat unter Entwicklung von Cumaringeruch Phloroglucin. Beim 10stündigen Erhitzen mit concentrirter Salzsäure auf 120° lässt es neben färbenden harzigen Substanzen Chlormethyl und Resorcinäther entstehen. O. H.

Pterolith, ein federartig gruppirter Glimmer im Brevig Sund in Norwegen. von A. Breithaupt¹⁰⁾ als eigene Species aufgefasst, vollkommen basisch spaltbar, zwischen olivengrün und leberbraun, mit olivengrünem Strich, perlmutterartigem

¹⁾ Genth, Am. Phil. Soc. Philadelphia 14, p. 229. — ²⁾ Am. J. sc. [3] 12, p. 35. —

³⁾ Rammelsb. Ergänzungsh. z. Mineralchem. S. 189. — ⁴⁾ Compt. rend. 92, p. 1292. —

⁵⁾ Payen, JB. 1849, S. 708. — ⁶⁾ Spica, Gazz. chim. ital. 12, p. 431; Ber. 1883, S. 427. — ⁷⁾ J. pr. Chem. (N. F.) 25, S. 19. — ⁸⁾ Cazeneuve, Ber. 7, S. 1798. —

⁹⁾ Cazeneuve u. Hugouenq, Compt. rend. 104, p. 1722. — ¹⁰⁾ Berg- u. hüttenm. Ztg. 24, S. 336.

Glanze und etwas metallisirend, in dünnen Blättchen durchscheinend, milde, mit $H. = 2,5$ und $G. = 3,063$ bis $3,066$. Er enthält nach R. Müller 39,38 Kieselsäure, 19,59 Eisenoxyd, 6,65 Thonerde, 16,43 Eisenoxydul, 5,47 Kalkerde, 0,56 Magnesia, 7,86 Kali, 2,81 Natron und 1,39 Wasser, und in Chlorwasserstoffsäure sind 76,78 Proc. löslich. Kt.

Ptilolith, nach Whitman Cross und L. G. Eakins¹⁾ ein neues zeolithisches Mineral in Hohlräumen eines Augitandesit des Green Mountain, Jefferson-County in Colorado, zarte, lockere, weisse Aggregate sehr kleiner, farbloser, haarbis nadelförmiger Kryställchen mit quadratischem Durchschnitt bildend. Vor dem Löthrobre zu klarem Glase schmelzbar, in Chlorwasserstoffsäure kaum, in concentrirter Schwefelsäure langsam zersetzbar. Er enthält 70,35 Kieselsäure, 11,90 Thonerde, 3,87 Kalkerde, 2,83 Kali, 0,77 Natron und 10,18 Wasser. Kt.

Ptomaine syn. Leichenalkaloide s. d. Artikel.

Ptyalin, Speicheldiastase s. Art. Speichel.

Ptyalose nannte O. Nasse²⁾ die durch Einwirkung von Speichel auf Glycogen und Stärke gebildete reducirende Substanz, welche kein Traubenzucker ist. Musculus und v. Mering³⁾ erkannten dieses Kohlehydrat als Maltose. Bn.

Ptychotis Ajowan oder *Pt. coptica* hatte De Candolle die kleine ostindische Umbellifere genannt, welche von Bentham und Hooker nunmehr als *Carum Ajowan* bezeichnet wird. Aus dem ätherischen Oele der Früchtchen dieser Pflanze wird das Thymol gewonnen⁴⁾. F. A. F.

Puccin nannte Gibb ein in *Sanguinaria canadensis* neben Sanguinarin enthaltene Alkaloid, das nach Wayne⁵⁾ gelöst bleibt, wenn die Auflösung der Rohalkaloide in Aether mit Schwefelsäure ungenügend ausgefällt wird. Das nach dem Verdunsten des Aethers erhaltene Alkaloid wird durch Auflösen in Weingeist und Fällen mit Wasser gereinigt. Es ist ein rothes, geschmackloses Pulver, unlöslich in kaltem Wasser, schmelzbar in heissem Wasser und bildet mit Salzsäure ein in hellrothen Nadeln krystallisirendes Salz, mit Schwefelsäure rothe Warzen. O. H.

Pucherit vom Pucher Richtschacht der Grube Wolfgang Maassen bei Schneeberg in Sachsen, sehr kleine aufgewachsene rhombische Krystalle mit vollkommener Spaltbarkeit nach einer Richtung, wurde von A. Frenzel⁶⁾ als neue Species aufgestellt, welche nach seiner Analyse $Bi_2O_3 \cdot V_2O_5$ mit wenig Arsen- und Phosphorsäure darstellt. Nach M. Wehsky⁷⁾ erinnern die Gestalten an Brookit und Niobit. Er ist röthlich- bis gelblichbraun, hyacinthroth bis bräunlichroth und bräunlichschwarz, glas- bis diamantglänzend, undurchsichtig bis durchscheinend, hat $H. = 4$ und $G. = 6,249$. Vor dem Löthrobre heftig decrepitirend, auf Kohle schmelzbar, sie grünlichgelb beschlagend; giebt mit Soda Wismuth, mit Borax ein grünlichgelbes, in der Reductionsflamme braunes, mit Phosphorsalz ein gelbes, in der Reductionsflamme grünes Glas. Er ist in Chlorwasserstoffsäure unter Chlorentwicklung löslich, die Lösung ist tiefroth, wird beim Stehen oder Eindampfen grün und giebt beim Verdünnen gelblichen Niederschlag.

A. Weisbach⁸⁾ beschrieb ein neues Vorkommen von Ullersreuth bei Hirschberg im reussischen Voigtlande und von Sasa bei Eibenstock in Sachsen. Kt.

Puddeln s. unter Eisen, Gewinnung (Bd. II, S. 1068).

Puddingstein, ein Quarzconglomerat mit Hornstein und Jaspieschieben.

Pudrette nennt man die durch verschiedene mechanische und chemische Processe in ein trocknes, streubares Pulver verwandelten und dadurch transport- und handelsfähig gemachten Fäcalien. Die Verwandlung der gesammten menschlichen Auswurfstoffe der Städte in Streudünger von genau normirtem und garantirtem Gehalte an Stickstoff, Phosphorsäure und Kali ist das von der modernen Landwirthschaft und Volkswirthschaft zu erstrebende Ziel.

Die Austrocknung der Fäces mit Kehrriecht, Abfällen und Asche von Torf, Braunkohle und Steinkohle liefert nur Composte von sehr beschränkter Transport-

¹⁾ Am. J. sc. [3] 32, p. 117. — ²⁾ Pfüger's Arch. 14, S. 473. — ³⁾ Zeitschr. physiol. Chem. 2, S. 403. — ⁴⁾ Flückiger, Pharmac. Chem. 2 (1888) S. 333; Flückiger und Hanbury, Pharmacographia, London 1879, p. 302. — ⁵⁾ Wayne, Pharm. Vierteljahrschr. 6, S. 254. — ⁶⁾ J. pr. Chem. [2] 4, S. 227, 361; Jahrb. Min. 1872, S. 939. — ⁷⁾ Tschermak's mineral. Mitthl. 1872, S. 245. — ⁸⁾ Jahrb. Min. 1880, 2, S. 118.

Pudrette: Heiden, Die menschlichen Excremente, Hannover 1883; Heiden, Müller u. Langsdorff, Verwerthung der städtischen Fäcalien, Hannover 1885. —

fähigkeit. Knochenmehl und Superphosphate würden, wenn in der nöthigen Menge beschaffbar, ein vortreffliches Aufsaugungsmaterial sein.

Kalk verdickt die fünffache Menge Fäces derartig, dass sie die Consistenz von feuchtem Lehm annehmen. Zur Bindung des durch den Kalk frei werdenden Ammoniaks wird der Gruben-, resp. Kasteninhalt mit einer geringen Menge Superphosphat, Torfpulver oder mit Schwefelsäure befeuchtetem Sägemehl überstreut. Die Kalkpudrette ist eine dickbreiige, ziemlich geruchlose und an der Luft schnell trocknende Masse.

Schon viel wichtiger als die bisher besprochenen Aufsaugungsstoffe ist die in nordwestdeutschen Städten bereits mehrfach zur Pudrettirung der Fäcalien angewendete Torfstreu¹⁾. Man benutzt hierzu den die obere Schicht der Torflager bildenden, bisher fast werthlosen Fasertorf. Durch Trocknen, Zerkleinern und Sieben desselben gewinnt man den pulverförmigen „Torfmull“, welcher die sieben- bis neunfache Menge Wasser aufzusaugen vermag. Er bildet das hauptsächlichste Füllmaterial der Torfstreu-Closets.

Der Torfstreudünger ist von schwarzbrauner Farbe und von fast unmerklichem süßlichen Geruch. Er hat das Aussehen nassen Torfes und kann ohne Belästigung am Tage in offenen Wagen transportirt werden.

Die Zusammensetzung des Torfstreudüngers veranschaulichen folgende Analysen:

Analytiker	I. H. Schultze, Braunschweig	II. M. Müller, Hildesheim	III. Schlimper, Pommritz
Wasser	83,10	79,46	87,97
Organische Substanz . .	14,60	17,47	10,85
Asche	2,30	1,70	1,18
	100,00	98,63	100,00
Stickstoff	0,78	0,41	0,69
Phosphorsäure	0,22	0,26	0,18
Kali	0,28	?	0,21

Die Fäcalverarbeitung von Buhl und Keller²⁾ in Freiburg i. Br. bestand in der Ausfällung der werthvolleren festen Bestandtheile durch successiven Zusatz von Chlorcalcium, Manganchlorür und etwas Aluminiumsulfat, dem Pressen des Niederschlages und dem Trocknen und Zerkleinern der Presskuchen einerseits, während andererseits aus der vom Niederschlage abgeklärten Flüssigkeit das Ammoniak durch Destillation und Absorption in Schwefelsäure als (circa 99 Proc.) Ammoniumsulfat gewonnen wurde.

Die Buhl-Keller'sche Rohpudrette aus den gemahlenden Presskuchen enthält nach Heiden:

Wasser	13,63 Proc.
Organische Substanz	35,87 „
Darin Gesamtstickstoff	2,27 „
Stickstoff in Ammoniakform	0,39 „
Asche	42,37 „
Darin Phosphorsäure	6,72 „
Kali	0,62 „

Indessen gelangte die meiste in Freiburg fabricirte Pudrette mit anderen concentrirten Düngmitteln gemischt als Specialdünger in den Handel.

Der Podewils'sche Fäcalextract³⁾ wird durch Eindampfen der Fäcalien im Vacuum erhalten. Die durch Luftdruck zerstäubte Fäcalmasse wird zunächst zur Bindung des Ammoniaks mit Schwefelsäure vermischt und hierauf durch eingepressten Rauch aus der Dampfkesselfeuerung desodorisirt. Hierauf folgt das Eindampfen, Austrocknen und Pulverisiren des Trockenrückstandes. Derselbe ist ein dunkelbraunes, dem Perugano ähnliches Pulver, welches aber weniger unangenehm als dieser riecht.

Das Fäcalextract kommt theils als solches, theils als „Fäcalguano“ (ein Gemisch

¹⁾ Eyslein, Vierteljahrschr. f. d. Gesundheitspfl. 13, S. 2; Hoppe, Zwei Vorträge über Gesundheitspflege, Braunschweig 1880. — ²⁾ D. R. P. 19776 u. 27671. — ³⁾ Verwerth. d. städt. Fäcalien, S. 79. — ⁴⁾ Ebend. S. 145; Liernur, Rationelle Städteentwässerung, Berlin 1883; van Overbeck de Meyer, Les systèmes d'évacuation des eaux et immondices d'une ville, Paris 1883.

von Fäcalextract und Knochenmehlsuperphosphat) in den Handel mit nachstehendem garantirtem Gehalte:

	Fäcalextract	Fäcalgano
Stickstoff in Ammoniaksalz	6 Proc.	3 Proc.
„ „ organischer Substanz	2 „	2 „
Gesammtstickstoff	8 „	5 „
Phosphorsäure, wasserlösliche	— „	5,5 „
„ präcipitähnliche	3,5 „	4 „
Gesamtphosphorsäure	3,5 „	9 „
Kali	3,5 „	2 „
Organische Substanz	66 bis 70 „	ca. 48 „

Der Podewils'sche Fäcalextract wird in Augsburg fabrikmässig gewonnen. Die Adoption des Podewils'schen Verfahrens in Verbindung mit der pneumatischen Fäcalleitung nach Liernur's Differenzirsystem⁴⁾ wird es ermöglichen, die Pudretfabrikation zukünftig in jeder grösseren Stadt in ähnlicher Weise wie die Gas- und Wasserversorgung einzurichten. *Bk.*

Pufferit ist Desmin von der Puffer Lahn an der Seiser Alpe in Tyrol, analysirt von F. Buckeisen*) und Th. Petersen**), der früher für eine eigene Species gehalten wurde.

Pulegium vulgare Miller (*Mentha Pulegium* L.), ein durch den grössten Theil des europäisch-asiatischen Florengebietes verbreitetes Kraut, welches auch hier und da angebaut wird. Das ätherische Oel desselben (Poleiöl) besteht nach Kane¹⁾ der Hauptsache nach aus der bei 183° bis 188° siedenden Flüssigkeit C₁₀H₁₆O. — Nach den Versuchen des Referenten ist weder Carvol²⁾, noch ein Aldehyd in dem Oele vorhanden.

Auch in der südrussischen Form der gleichen Pflanze, welche man gelegentlich als *Pulegium micranthum* bezeichnet, hat Buttlerow³⁾ eine Flüssigkeit C₁₀H₁₆O als Hauptbestandtheil erkannt; diese siedet aber bei 227°. *F. A. F.*

Pulque heisst das Lieblingsgetränk der Mexicaner, welches nicht aus Palmen (Bd. IV, S. 1123), sondern aus den dort wachsenden Agaven, Familie der Amaryllidaceen, bereitet wird. Diese Pflanzen entwickeln in der sehr umfangreichen Knospe, welche bestimmt ist, den oft bis 10 m hohen Blüthenschaft zu treiben, ansehnliche Mengen von Zucker, so dass der ausschliesslich nur in diesem Zeitabschnitte abgezapfte Saft¹⁾ leicht in Gährung versetzt werden kann und alsdann die Pulque darstellt. Man nennt gewöhnlich *Agave americana* und *A. mexicana* als die Arten, welche das Getränk liefern, doch werden vermuthlich mehrere der schwer auseinander zu haltenden, sehr zahlreichen Agaven zur Gewinnung der Pulque herbeigezogen. In Südeuropa und Algerien ist von der dort seit dem 16. Jahrhundert sehr viel cultivirten *Agave americana* ein besonderer Zuckergehalt nicht nachgewiesen²⁾. Dagegen enthält *Agave deserti* Engelman, in Arizona als „Mescal“ bekannt, wie es scheint in reichlicher Menge Zucker oder doch ein leicht in Zucker übergehendes Kohlehydrat³⁾.

In Mexico wird die vorzugsweise geeignete Agave unter dem Namen Melt oder Maguey cultivirt und zwar mit solchem Erfolge, dass nach Boussingault⁴⁾ der Ertrag an Alkohol von einer mit Maguey bepflanzten Bodenfläche weit höher ausfallen kann, als z. B. der Alkoholgehalt des in Frankreich einem Weinberge von gleicher Grösse abgewonnenen Weines. Die Art und Weise der Cultur der Agave und der Bereitung der Pulque ist von Boussingault⁵⁾ mit grosser Sorg-

*) Chem. Centr. 2, S. 709. — **) Jahrb. Min. 1874, S. 430.

Pulegium vulgare: ¹⁾ Phil. Mag. 13 (1838) p. 442. Vergl. auch Flückiger und Hanbury, l. c. S. 486. — ²⁾ Flückiger, Ber. 1876, S. 474. — ³⁾ Bull. de l'Acad. de St. Petersburg 12 (1854) p. 241, auch in Gmelin, Handb. d. org. Chem. 4 (1862) S. 327.

Pulque: ¹⁾ Keineswegs der Saft der Blätter wie in Bd. I, S. 200 dieses Wörterb. angegeben ist. Eine solche Agave kann während mehrerer Monate täglich 1 bis 10 Liter Saft geben, wenn sie im richtigen Zeitpunkte angeschnitten wird. — ²⁾ Flückiger, Osterferien in Ligurien, Buchner's Rep. d. Pharm. 25 (1876) S. 499. Balland, J. pharm. 25 (1877) S. 97. — ³⁾ Löw, Zeitschr. d. Ges. f. Erdk. zu Berlin. 1877, S. 92. — ⁴⁾ JB. 1866, S. 887. — ⁵⁾ A. a. O., aus Ann. ch. phys. 7 (1866), p. 429 u. JB. 1867, S. 941, aus Ann. ch. phys. 11, p. 447; vergl. auch Winkler, „Das Ausland“ 1872, S. 134 u. Pharm. J. 17 (London 1887), S. 549. — ⁶⁾ Beiträge zur Geschichte der Agaveen, Münchener Gelehrte Anzeig. 1855. Nr. 44 bis 51; vergl. auch Marggrat, Hist. de l'Acad. roy. des Sciences de Berlin 1747, p. 89; Jacopo Danielli, Studi sull'Agave americana, Nuovo

falt geschildert worden. Er fand in Pulque aus Tlascala unweit Mexico 5,8 Gewichtsproc. Alkohol, 0,21 Proc. Glycerin, 0,14 Proc. Bernsteinsäure, geringe Mengen von freien Säuren (Buttersäure?), stickstoffhaltigen Substanzen und Phosphaten. In dem ungegohrenen Saft wies Boussingault Lävulose (2,6 Proc.), Rohrzucker (8,1 Proc.), Eiweiss (1 Proc.), Gummi (0,5 Proc.) und anorganische Substanzen (0,6 Proc.) nach.

Die naturgeschichtlichen und historischen Beziehungen der Pulque sind durch C. F. Ph. von Martius ausführlich erörtert worden ⁶⁾. F. A. F.

Pulsatilla vulgaris Miller (*Anemone Pulsatilla* L.) und *P. pratensis* Miller (*Anemone pratensis* L.) sind durch den grössten Theil des europäisch-asiatischen Florengbietes, doch nicht überall verbreitete Kräuter von sehr scharfem Geschmack. Beckurts ¹⁾ destillirte dieselben oder auch das Kraut der *Anemone nemorosa* mit gespanntem Wasserdampfe und schüttelte das Destillat mit Chloroform aus, welches bei der Verdunstung zuerst Krystalle von Anemonin, nachher solche von Anemonencampher lieferte.

Das erstere erhielt Beckurts in wohlausgebildeten rhombischen Tafeln, welche bei 152° schmelzen und, abweichend von den Ergebnissen früherer Beobachter ²⁾, nach der Formel $C_6H_4O_2$ zusammengesetzt gefunden wurden. Indem Beckurts das Anemonin mit Salzsäure oder mit Alkalien kochte, erhielt er eine Säure, welche noch nicht weiter untersucht ist.

Die Krystalle des Anemonencamphers sintern bei 150° zusammen, zeigen aber keine eigentliche Schmelzung und zersetzen sich bei 300°. Die Reinigungsversuche fielen nicht befriedigend aus, da sich der Campher leicht zersetzt und amorphe Anemonsäure liefert. Der Anemonencampher greift die Schleimhäute der Augen und der Athnungswerkzeuge heftig an und ruft auf der Haut nur langsam heilende Brandblasen hervor. F. A. F.

Pulvinsäure s. unter Vulpinsäure.

Pumpen s. Luftpumpe.

Punahlit syn. Poonahlith.

Punamu oder **Punamustein** ist Nephrit von Neuseeland.

Punicin nennt neuerdings E. Schunck ³⁾ den Farbstoff einer Purpurschnecke, *Purpura lapillus*, der südenselischen Küste. Man erhält aus einem besonderen, dem Kopfe benachbarten Gehäuse des Thieres einen gelben, im Sonnenschein in grün blau, purpur oder scharlachroth übergehenden Saft. Diese Farbenfolge wird nicht durch Oxydation herbeigeführt; schliesslich fällt aus der purpurnen Flüssigkeit ein krystallinisch-körniges Pulver von dieser Farbe heraus, in welchem Schunck ein Glied der Indigogruppe erblickt.

Dasselbe erhielt Schunck auch aus der *Purpura patula* der centralamerikanischen Küsten; die dunkelgrüne Auflösung in heissem Anilin zeigte im Spectroskop gleichfalls die Absorptionsstreifen, welche dafür sprechen, dass das Punicin zu den Indigostoffen zu zählen sei ⁴⁾.

Wie schon Bizio ⁵⁾ gedenkt auch Schunck eines an *Asa foetida* erinnernden Geruches, welcher sich bei jener Farbenänderung des Saftes der Purpurschnecke entwickelt. F. A. F.

Punicin nannte Righini ⁶⁾ eine aus der Granatwurzel erhaltene Substanz, welche gelblich, harzartig war, scharf schmeckte und sich in Säuren löste, aus welchen sie Ammoniak wieder abschied. Vermuthlich war diese Substanz ein Gemenge von Pelletierin und seiner Begleiter (s. Bd. IV, S. 1172). Mit dem gleichen Namen bezeichnete später Bender ⁷⁾ das ein krystallisirbares Sulfat liefernde Pseudopelletierin, dann die Mischung der Alkaloide, welche in der Mutterlauge dieses Sulfats gelöst blieben und endlich die Mischung sämmtlicher Alkaloide

Giornale bot. ital. 17 (1885), p. 119 bis 126; Pax, in Engler u. Prantl, Die natürl. Pflanzenfamilien 2 (1887), S. 117; Terracciano, A. Primo contributo ad una monogr. delle Agave in Annali della Accademia degli Aspiranti Naturalisti, diretta da A. Costa. Napoli 1887.

¹⁾ Tagebl. d. Vers. deutsch. Naturf. u. Aerzte zu Strassburg. September 1885, S. 191. — ²⁾ Dieses Wörterb. I, S. 558. — ³⁾ Ber. 1879, S. 1359. Punicin wegen der Granatblüthe (*Punica Granatum*). — ⁴⁾ Ber. 1880, S. 2087. — ⁵⁾ J. de chim. méd. 10 (1834), p. 99; Auszug in Gmelin, Organ. Chem. 4 (1870) S. 2357, auch im JB. Berz. 15 (1836) S. 464. — ⁶⁾ Righini, J. pharm. 5, p. 298; JB. Berzel. 25 (1846) S. 717. — ⁷⁾ Bender, Pharm. Centralhalle 1885, S. 53.

der Granatwurzelrinde. Falck*) möchte indess unter Punicin nur das Pelletierin von Tanret verstanden wissen.

O. H.

Punktachat s. Achat.

Purgiröl, **Purgueiraöl**, **Pulgueraöl**, das fette Oel der Bd. II, S. 819 erwähnten Samen von *Jatropha Curcas* L. (*Curcas purgans Medicus*), einer ursprünglich in Westindien und Südamerika einheimischen Euphorbiacee, welche jetzt in den Tropenländern weit verbreitet ist¹⁾. Die Samen²⁾ und das daraus gepresste Oel sind nicht regelmässig im Handel zu treffen³⁾; das letztere wirkt stark purgirend⁴⁾, wenn auch keineswegs so heftig, wie der demselben beigelegte Namen *Oleum infernale* erwarten lässt. Die Untersuchungen von Arnaudon und Ubaldini und von Silva haben die Zusammensetzung dieses Oeles noch keineswegs aufgeklärt; es scheint wohl Ricinusöläure (s. d.) zu liefern, da es nach Silva bei der Destillation mit Kali Octylalkohol (Caprylalkohol) giebt⁵⁾.

In Europa sind die „*Pinones purgativos*“ durch den spanischen Arzt Nicolaus Monardes⁶⁾ in Sevilla bekannt geworden. Auch andere der 70 Arten *Jatropha* sind mit heftig wirkenden Oelen ausgestattet.

F. A. F.

Purple ore nennt man die ausgelaugten und entkupferten Schwefelkiesabbrände, welche dann ein mit etwas kieseliger Gangart gemengtes und durch Spuren von Sulfaten oder Sulfiden des Kupfers, Bleies, Zinks etc. verunreinigtes Eisenoxyd darstellen, welches gewöhnlich in Folge unvollständiger Auslaugung noch etwas Natriumsulfat oder -chlorid enthält. Auch Arsen und Wismuth sind häufig in nachweisbaren Mengen vorhanden. Seine hauptsächlichste Verwendung findet das Purple ore zur Darstellung von „Eisenschwamm“ durch Reduction mit Kohle bei mässiger Temperatur oder zur Gattirung von anderen Eisenerzen, wozu es sich, weil phosphorfrei, unter Umständen besonders empfiehlt.

C. Horn.

Purpur. Rothe Farben verschiedenen Ursprunges führten im Alterthum den Namen Purpur. So z. B. die auf Amorgos¹⁾ und anderen Inseln des Archipelagus aus Flechten, besonders *Rocella phycopsis* Acharius, bereitete Farbe, welche während des Mittelalters auch den berühmten Färbereien in Florenz diente²⁾. Der Purpur von Tyrus wurde zur phönikischen Zeit aus Murex und Purpura, den Purpurschnecken, gewonnen³⁾; er bestand daher vermuthlich aus dem von Schunck⁴⁾ untersuchten Punicin.

F. A. F.

Purpur der Alten. Schunck**) fand, dass dieser Farbstoff aus einem gelblichen Secret von *Purpura lapillus* entsteht, wenn dasselbe dem Sonnenlicht ausgesetzt wird, wobei das Secret erst grün, dann purpurroth wird. Luftzutritt ist nicht erforderlich. Das gekochte Secret verhält sich wie das frische. Das Chromogen des Purpurs ist kein Glycosid. Der gereinigte Farbstoff, welchen Schunck Punicin nennt, stellt ein undeutlich krystallinisches Pulver dar, welches in manchen Beziehungen dem Indigo ähnlich sich verhält, von diesem aber besonders dadurch sich unterscheidet, dass es gegen Oxydationsmittel (Salpetersäure) viel beständiger ist, als dieser, und durch seine Unfähigkeit, in Wasser lösliche Sulfosäuren zu bilden. Beim Erhitzen liefert das Punicin (bei 190°) ein blaues, dem Indigo ähnliches Sublimat. Es löst sich in Benzol und Eisessig, noch leichter in kochendem Anilin. Diese Lösung zeigt ein breites Absorptionsband, welches von C bis D hinausreicht.

Bn.

*) Falck, Arch. Pharm. [3] 14, S. 528.

Purgiröl: ¹⁾ De Candolle, Prodromus 15 (1862) [2], S. 1080; Müller Argov, in Flora Brasiliensis 11 (1874), Fol. 478, 722. — ²⁾ Abgebildet bei Guibourt, Hist. nat. des Drogues simples 2 (1876) 357; auch Hanausek, Zeitschr. d. österr. Apotheker-Vereins 1878, S. 174. — ³⁾ Flückiger, Pharmacognosie, 1. Aufl. 1867, S. 695. — ⁴⁾ Pereira, Elements of Materia medica and Therapeutics 2 (London 1855), p. 1, 427; Husemann u. Hilger, Pflanzenstoffe. 1884, S. 903. — ⁵⁾ JB. 1858, S. 536; 1868, S. 448. — ⁶⁾ Libro de los cosas que se traen de nuestras Indias occidentales. Sevilla 1574, p. 37.

Purpur: ¹⁾ Lefranc, Bulletin de la Société de Botanique de France 21 (1874) p. 85. — ²⁾ Perrens, Histoire de Florence 3 (Paris), p. 233; A. von Reumont, Lorenzo de' Medici. il Magnifico, 1 (1883) p. 152; Passerini, Storia della famiglia Rucellai, Firenze 1861. — ³⁾ Girardin, J. pharm. 27 (1878) p. 214; Bizio, Ziegler etc. in Gmelin, Org. Chem. 4 (1870) p. 2357; De Negri, A. e G. Della Porpora degli Antichi. Roma 1876. 4, 56, p. 4 tav. col. — ⁴⁾ S. oben S. 892 den Art. Punicin.

**) Chem. Soc. J. 35, p. 589; 37, p. 613; JB. Thierchem. 1879, S. 262; 1880, S. 376.

Purpur, Hessischer. Ein seit Kurzem fabrikmässig hergestellter rother Azofarbstoff, welcher durch Combination von 1 Mol. Tetrazostilbendisulfosäure mit 2 Mol. β -Naphthylaminsulfosäure gewonnen wird.

Die für die Tetrazostilbendisulfosäure erforderliche Diamidostilbendisulfosäure $\text{SO}_3\text{H} \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}=\text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{SO}_3\text{H}$ wird nach der Patentvorschrift¹⁾

(2) (4) (1) (4) (2)
dadurch erhalten, dass p-nitrotoluol-o-sulfosaures Natrium mit Natronlauge und Zinkstaub²⁾, eventuell zunächst mit Natronlauge und dann mit Reductionsmitteln so lange zum Sieden erhitzt wird, bis sich die Flüssigkeit an der Luft nicht mehr roth färbt, worauf die zunächst durch Condensation zweier Moleküle der Nitrosulfosäure entstandene Azoxystilbendisulfosäure völlig in die Diamidostilbendisulfosäure übergegangen ist³⁾, und aus dem Filtrate durch Zusatz von Salzsäure in Form eines gelben, schwer löslichen Niederschlages abgeschieden werden kann. Durch Behandeln mit salpetriger Säure lässt sich diese Diamidoverbindung, welche für sich die Eigenschaften eines gelben Säurefarbstoffes besitzt, in ein Tetrazoderivat überführen, welches seinerseits mit zwei gleichen oder zwei verschiedenen Molekülen aromatischer Amine oder Phenole, resp. deren Sulfo- und Carbonsäuren in Wechselwirkung tritt, und damit eine Reihe gelber bis rother Farbstoffe liefert (s. Stilbenfarbstoffe), deren wichtigster Repräsentant der mit β -naphthylaminsulfosaurem Natrium entstehende sogenannte Hessisch-Purpur ist.

Dieser besonders zum Färben von Baumwolle geeignete Farbkörper bildet ein braunrothes Pulver, welches ziemlich leicht in Wasser und in verdünntem Alkohol löslich ist. Mineralsäuren rufen in der verdünnten Lösung einen blauschwarzen Niederschlag der freien Farbstoffsäure hervor, welcher sich durch Zusatz von Alkali mit der ursprünglichen safraninrothen Farbe wieder löst. Zinkstaub entfärbt in neutraler oder alkalischer Flüssigkeit rasch bei gewöhnlicher Temperatur; bei Gegenwart freier Säure tritt dagegen Entfärbung des blauschwarzen Niederschlages in der Kälte nicht ein.

Was das allgemeine Verhalten der auf obigem Wege aus der Tetrazostilbendisulfosäure hervorgehenden Farbstoffe betrifft, so zeigen sie, wie auch die aus ihrer Muttersubstanz, dem Diamidostilben⁴⁾ selbst entstehenden Farbkörper, die bemerkenswerthe Eigenschaft, sich direct auf der ungebeizten Pflanzenfaser zu fixiren, wodurch sie sich nahe an die Benzidin- und Tolidinfarbstoffe (s. d. Art.) anschliessen, wiewohl letztere jedoch auffallender Weise dieses Verhalten nicht zeigen, sobald die Sulfogruppen in den Benzidin- oder Tolidinrest selbst getreten sind. Die bei der Bildung von Stilbenderivaten aus dem p-Nitrotoluol oder der o-Sulfosäure desselben stattfindende Oxydationswirkung der Nitrogruppe auf die Methylgruppe, welche in einem gewissen Sinne an die früher beobachtete Wechselwirkung beider Gruppen in der Orthostellung (Bildung von Anthranilsäure aus o-Nitrotoluol) erinnert⁵⁾, ist bis jetzt nicht genügend aufgeheilt.

Die Ausfärbungen des „Hessisch-Purpur“ auf Baumwolle, die in einfacher Weise unter Zusatz von Kochsalz zum Färbegrad ausgeführt werden, zeichnen sich durch Feuer und Widerstandsfähigkeit gegen Seife aus; dagegen sind dieselben gegen Licht und Säuren empfindlich, und bleibt es vorläufig noch dahingestellt, ob die Verwendung des „Purpurs“ in der Färberei eine dauernde sein wird.

C. Horn.

Purpurcoruorin *), ein von Stokes für reducirtes Hämoglobin gebrauchter, später wieder aufgebener Namen.

Ba.

Purpurein s. unter Purpurine.

Purpurine. Das im Krapp in Form eines noch nicht isolirten Glycosids enthaltene Purpurin wurde von Robiquet und Colin¹⁾ im Jahre 1828 fast gleichzeitig mit dem Alizarin entdeckt. Gaultier de Claubry und Persoz²⁾ bezeichneten dann denselben Körper als *matière colorante rose*, während er später von Runge³⁾, welcher ihn zuerst in reinem Zustande erhielt, Krapppurpur genannt wurde.

In der Folge beschäftigten sich namentlich Debus⁴⁾, Rochleder⁵⁾, Schiel⁶⁾, Strecker und Wolff⁷⁾, sowie auch Schützenberger und Schiffert⁸⁾ mit

Purpur, Hessischer: ¹⁾ A. Leonhardt & Co. Mühlheim, Hessen. D. R. P. 38735 vom 29. Jan. 1886; Ber. 20, S. 183 R. — ²⁾ P. Ann. Kl. 22, L. 4049 vom 13. Decbr. 1886. — ³⁾ Bender u. Schultz, Ber. 19, S. 3234. — ⁴⁾ D. R. P. Nr. 39756 vom 22. Mai 1886. Ber. 20, S. 489 R. — ⁵⁾ Ber. 13, S. 288.

⁶⁾ Lond. R. Soc. Proc. 13, p. 355; JB. 1864, S. 652.

Purpurine: ¹⁾ Ann. ch. phys. [2] 36, p. 225. — ²⁾ Ebend. 48, p. 69. — ³⁾ J. pr. Chem. 5, S. 362. — ⁴⁾ Ann. Chem. 66, S. 358. — ⁵⁾ Ebend. 80, S. 323; 82, S. 208.

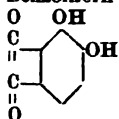
der Zusammensetzung dieses Farbstoffes, dessen richtige Formel jedoch erst von Strecker⁹⁾ und von Gräbe und Liebermann¹⁰⁾ festgestellt wurde. Bei dieser Gelegenheit erkannten letztere Forscher die nahen Beziehungen des Purpurins zum Anthracen und sprachen es weiterhin als ein Anthrachinon an, in welchem drei H-Atome durch drei Hydroxylgruppen vertreten sind; eine Auffassung, welche durch die nachträglich gefundenen Bildungsweisen des Purpurins eine willkommene Bestätigung gefunden hat. Im Verlaufe der siebziger Jahre lehrten dann W. H. Perkin, Auerbach, Schunk und Römer, Caro, Liebermann u. A. die als Begleiter des künstlichen Alizarins auftretenden Purpurine kennen, an welche sich später das von Seuberlich entdeckte Anthragallol anschloss.

Von den 14 von der Theorie vorhergesehenen isomeren Trioxyanthrachinonen $C_{14}H_6O_2(OH)_3$ sind bis jetzt nur fünf genauer bekannt; ein sechstes ist vorläufig nur sehr wenig studirt, und ein siebentes nur in der Form eines Homologen der Purpurine erhalten worden.

Im Folgenden sollen nach Hervorhebung des dieser Gruppe von Isomeren gemeinsamen Charakters die Eigenschaften etc. der einzelnen Verbindungen im Speciellen beschrieben werden, sofern dies nicht schon wie z. B. beim Oxychrysazin (s. Bd. IV, S. 1002) in einem früheren Theile dieses Werkes geschehen ist.

Sämmtliche Trihydroxylderivate des Anthrachinons sind in Wasser mehr oder weniger unlöslich, lösen sich aber ihrer sauren Natur entsprechend in fixen Alkalien unter Salzbildung, und zwar mit grüner, violetter oder rother Farbe, aus welcher Lösung sie durch Säuren wieder unverändert gefällt werden, falls nicht vorher durch Einwirkung von Luft und Licht auf die alkalische Flüssigkeit eine Veränderung stattgefunden hat. Durch Behandeln mit Kalk- oder Barytwasser verwandeln sie sich in intensiv gefärbte Lacke, die durchgängig schwerer löslich sind als die entsprechenden Verbindungen der correspondirenden Dioxyanthrachinone. Fünf derselben besitzen den Charakter von polygenetischen Farbstoffen; doch haben nur drei von diesen, das Anthrapurpurin, das Flavopurpurin und in geringerem Maasse das Anthragallol heute eine technische Bedeutung, während dem eigentlichen Purpurin hinsichtlich seines Werthes für die tinctorialen Industrien ein mehr historisches Interesse zukommt.

Nach den Untersuchungen von Liebermann und v. Kostanecki¹¹⁾ sind die färbenden Eigenschaften der Oxyanthrachinone wesentlich von der relativen Stellung zweier Hydroxylgruppen resp. von der Art ihrer Vertheilung in einem Benzolkern abhängig, und ist speciell das Vorhandensein der sog. „Alizarinstellung“



für das Zustandekommen des Farbstoffcharakters dieser Körper aus-

schlaggebend. Denjenigen Polyoxyanthrachinonen, in welchen nicht mindestens

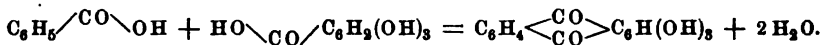
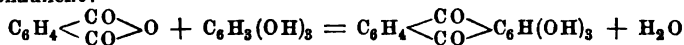
— ⁶⁾ Ebend. 60, S. 74. — ⁷⁾ Ebend. 75, S. 3. — ⁸⁾ Bull. soc. ind. de Mulh. 34, p. 70. — ⁹⁾ Zeitschr. Chem. 1868, S. 263. — ¹⁰⁾ Ber. 1868, S. 104. — ¹¹⁾ Ann. Chem. 240, S. 245 ff. — ¹²⁾ Kircher, Ebend. 238, S. 340. — ¹³⁾ Ber. 1874, S. 968. — ¹⁴⁾ Bayer u. Caro, Ber. 1875, S. 152. — ¹⁵⁾ Seuberlich, Ebend. 1877, S. 38. — ¹⁶⁾ Auerbach, Ebend. 1882, S. 2918. — ¹⁷⁾ Bourcart, J. Soc. ind. 1884, p. 146. — ¹⁸⁾ Georgievicz, Monatsh. f. Chem. 6, S. 754. — ¹⁹⁾ Liebermann, Ber. 1888, S. 435. — ²⁰⁾ Liebermann u. v. Kostanecki, Ann. Chem. 240, S. 281. — ²¹⁾ Schützenberger, Die Farbstoffe. 2, S. 120. — ²²⁾ Zeitschr. anal. Chem. 22, S. 323. — ²³⁾ De Lalande, Ber. 1874, S. 1545; s. auch Franz, P. S. 2841 vom 18. Aug. 1874; Ber. 1876, S. 644. — ²⁴⁾ Ann. Chem. 240, S. 267. — ²⁵⁾ Diehl, Ber. 1878, S. 183. — ²⁶⁾ v. Perger, J. pr. Chem. [2] 18, S. 176. — ²⁷⁾ Ann. Chem. 201, S. 353. — ²⁸⁾ Liebermann u. Giessel, Ber. 1877, S. 608. — ²⁹⁾ Schunk u. Römer, Ebend. 1877, S. 550. — ³⁰⁾ Dralle, Ebend. 1884, S. 376. — ³¹⁾ Compt. rend. 96, p. 465. — ³²⁾ D. R. P. 3565 vom 4. April 1878; Ber. 1879, S. 715. — ³³⁾ D. R. P. 8764 vom 1. März 1879; Ber. 1880, S. 294. — ³⁴⁾ Schunk u. Römer, Ber. 1877, S. 172. — ³⁵⁾ Plath, Ebend. 1877, S. 614. — ³⁶⁾ Ber. 1876, S. 332. — ³⁷⁾ Stenhouse, Ann. Chem. 130, S. 337. — ³⁸⁾ Liebermann u. Fischer, Ber. 1875, S. 974. — ³⁹⁾ Ebend. 1877, S. 554. — ⁴⁰⁾ Liebermann u. Plath, Ebend. 1877, S. 1818. — ⁴¹⁾ Rosenstiehl, Ann. chim. [5] 13, p. 256; Ber. 1874, S. 1545; 1877, S. 734. — ⁴²⁾ Schunk u. Römer, Ber. 1877, S. 972. — ⁴³⁾ J. of the chem. soc. 37, p. 557. — ⁴⁴⁾ Schunk u. Römer, Ber. 1876, S. 678. — ⁴⁵⁾ Caro, Ebend. 1876, S. 681. — ⁴⁶⁾ Monit. scient. 1872, p. 368, 686. — ⁴⁷⁾ Chem. News 1873; 27, p. 82, 609. — ⁴⁸⁾ W. H. Perkin, Ber. 1876, S. 281. — ⁴⁹⁾ Auerbach, Das Anthracen und seine Derivate. 2. Aufl. S. 33. — ⁵⁰⁾ Liebermann u. Dehnst, Ber.

zwei Hydroxyle in dieser Anordnung vorhanden sind, scheint ganz allgemein die Fähigkeit abzugehen, geheizte Baumwolle anzufärben. Der Eintritt weiterer Hydroxyle hat dagegen einen verhältnissmässig nur geringen Einfluss auf die Nüance des Farbstoffs. Auch die Alkyläther der Purpurine färben mit Ausnahme eines einzigen Anthragallolmonomethyläthers nicht⁵⁹⁾. — Die Trioxyanthrachinone bilden sich bei der Umsetzung anderer Trisubstitutionsproducte des Anthrachinons, durch Oxydation von Dioxyanthrachinonen und in nahem Zusammenhang damit beim Schmelzen von Anthrachinondisulfosäuren mit Natronhydrat, wobei neben resp. nach dem Ersatz der Sulfogruppen durch Hydroxyle in Folge der Gegenwart von überschüssigem Alkali eine weitergehende Oxydationswirkung stattfindet, wie dies bekanntlich auch bei den Monohydroxyderivaten und den Monosulfosäuren dieses Diketons unter denselben Verhältnissen der Fall ist. Diese Sauerstoffaufnahme dauert jedoch nur so lange an, bis die „Alizarinstellung“ in einem Benzolring erreicht ist und erstreckt sich auffallender Weise nicht auf den zweiten¹¹⁾. Substituirte Disulfosäuren scheinen sich dagegen nicht in derselben Weise zu verhalten; wenigstens liefert die Tetrachloranthrachinondisulfosäure beim Schmelzen mit Natronhydrat überhaupt kein hydroxylirtes Anthrachinon, sondern Phtalsäure¹²⁾.

Zum Aufbau von Oxyanthrachinonmolekülen stehen hauptsächlich zwei Wege offen, welche jedoch, so fruchtbringend sie sich sonst erwiesen haben, vorläufig nur zur Synthese eines Trihydroxyderivates, des Anthragallols und seiner Abkömmlinge, geführt haben.

Dasselbe ist sowohl auf Grund der von Bayer und Caro¹⁵⁾ aufgefundenen Wechselwirkung zwischen Phtalsäure und Phenolen, als auch unter Zuhilfenahme der sogenannten „Rufreaction“, welche in ihrer ursprünglichen Form auf der Condensation zwischen 2 Mol. von Oxybenzoësäuren beruht und in erweiterter Auffassung dieses Begriffes auch auf die zwischen Benzoësäure und Oxybenzoësäuren bei Gegenwart von Schwefelsäure statthabende Reaction ausgedehnt werden kann, aus Benzoësäure und Gallussäure erhalten worden.

Beide Bildungsweisen des Anthragallols werden durch folgende Gleichungen veranschaulicht:



Unter dem Einfluss reducirender Agentien erleiden die Purpurine ebenso wie die anderen Oxyanthrachinone eine mehr oder weniger tiefgreifende Veränderung. Als letztes Reductionsproduct tritt Anthracen oder ein Hydrür dieses Kohlenwasserstoffs auf; bei gemässiger Einwirkung kann dagegen der Process in zwei verschiedenen Richtungen verlaufen. In dem einen Falle wird durch den nascirenden Wasserstoff eine Verringerung der Anzahl der Hydroxyle bewirkt; in dem anderen findet dagegen durch den Uebergang der Diketongruppe $\begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CO} \end{smallmatrix}$ in die Anthranol-

$\begin{smallmatrix} \text{C}(\text{OH}) \\ | \\ \text{CH} \end{smallmatrix}$ resp. die isomere Hydroanthranolstufe $\begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_2 \end{smallmatrix}$ die Bildung einer eigentlichen (küpenbildenden) Leukoverbindung statt.

Unter Umständen kann jedoch auch die an sich unbeständige Reductionsstufe

$\begin{smallmatrix} \text{C}(\text{OH}) \\ | \\ \text{C}(\text{OH}) \end{smallmatrix}$ in ihrer beständigeren acetylirten Form erhalten werden¹⁹⁾.

Trioxyanthrachinone, welche die Hydroxyle in einem Benzolring enthalten.

Ihre Constitution ergibt sich zunächst daraus, dass sie bei der Oxydation Phtalsäure liefern. Indem ferner das Purpurin durch gemässigte Oxydation sowohl des Alizarins als auch des Chinizarins entsteht und die Hydroxyle in ersterem die Stellung 1, 2, in letzterem 1, 4 einnehmen, so muss das dritte eintretende Hydroxyl

1879, S. 1287. — ⁵¹⁾ Schunk u. Römer, Ebend. 1880, S. 41. — ⁵²⁾ Schunk u. Römer, Ebend. 1877, S. 1821 ff. — ⁵³⁾ D. R. P. 15 616 vom 28. Jan. 1881; Ber. 1881, S. 2318. — ⁵⁴⁾ Perkin, Chem. Soc. J. [2] 11, p. 425. — ⁵⁵⁾ Tesmer, Ber. 1885, S. 2610. — ⁵⁶⁾ Ebend. 1878, S. 186. — ⁵⁷⁾ Liebermann u. v. Kostanecki, Ann. Chem. 240, S. 303. — ⁵⁸⁾ Schultz, Die Chemie des Steinkohlentheers. 1. Aufl. S. 917. — ⁵⁹⁾ Liebermann u. Telinek, Ber. 1888, S. 1164.

1, 2, 4 oder 1, 3, 4 sein. Da sich nun in Anthrachinon die beiden CO-gruppen in der Orthostellung zu einander befinden, so sind die Gruppierungen 1, 2, 4 und 1, 3, 4 thatsächlich identisch¹⁴⁾. Dementsprechend bleibt für das einzig mögliche engere Isomere nur die Stellung 1, 2, 3.

1) Anthragallol $\text{OH}:\text{OH}:\text{OH} = 1:2:3$ bildet sich beim langsamen Erhitzen eines Gemenges von 2 Thln. Phthalsäureanhydrid und 1 Thl. Pyrogallol mit 50 Thln. concentrirter Schwefelsäure auf 155° bis 160°, bei welcher Temperatur eine Ausscheidung schwarzer Massen unter sehr schwacher Gasentwicklung stattfindet. Aus dem Reactionsproduct wird es durch Eingiessen in Wasser, Abfiltriren des Niederschlages, Auswaschen resp. Auskochen desselben bis zum Verschwinden der schwarzen Farbe des Waschwassers und wiederholtes Ausziehen des Rückstandes mit Aether, in welchem es mit gelber Farbe löslich ist, gewonnen¹⁵⁾. Entsprechend der häufig beobachteten Thatsache, dass sich unter Umständen Gallussäure an Stelle von Pyrogallol mit demselben Erfolg verwenden lässt, kann es auch durch Erhitzen von Phthalsäureanhydrid mit Gallussäure unter Zusatz von Chlorzink neben Gallin erhalten werden, welch letzteres der Schmelze durch kochendes verdünntes Alkali entzogen wird, worauf man die zurückbleibende Zinkverbindung des Anthragallols mit Säuren zerlegt¹⁶⁾. Verwendet man an Stelle des Chlorzinks concentrirte Schwefelsäure, so entsteht jedoch nur Rufigallussäure. In reichlicherer Menge (ca. 40 Proc. der Theorie) wird es durch achtstündiges Erhitzen von 2 Thln. Benzoesäure und 1 Thl. Gallussäure mit 20 Thln. Schwefelsäure zuerst auf 70° und dann auf 150°, Eingiessen in Wasser, Auskochen des Unlöslichen und Extrahiren des Rückstandes mit schwach angesäuertem Alkohol, welcher die gleichzeitig entstandene Rufigallussäure zurücklässt, gewonnen und durch Umkrystallisiren aus kochendem Alkohol gereinigt¹⁶⁾.

Es bildet rothe Nadeln, oder, wenn aus der alkoholischen Lösung durch Eingiessen in Wasser gefällt, orangerothe Flocken, welche bei 290°, ohne zu schmelzen, sublimiren. Es ist in Wasser, Chloroform und Schwefelkohlenstoff fast ganz unlöslich und löst sich ziemlich schwer in Aether, Eisessig und in kaltem (1 : 250), leichter in heissem Alkohol. Concentrirte Schwefelsäure löst es ohne Veränderung mit rother Farbe. Verdünnte Salpetersäure wirkt bei 80° unter Gasentwicklung ein und führt es in Phthalsäure über.

Reine Kali- oder Natronlauge lösen es unter Salzbildung mit grüner Farbe, welche bei Luft- und Lichtabschluss keine Veränderung erleidet, indem verdünnte Säuren aus dieser Lösung die ursprüngliche Verbindung wieder ausfallen. Lässt man jedoch Licht und Luft einwirken, so geht die Farbe sehr schnell durch Violett in ein helles Gelbbraun über, wobei eine Zerstörung des Anthragallolmoleküls stattfindet. Kohlensäure Alkalien verhalten sich ähnlich. Ammoniak löst mit blauschwarzer Farbe.

Barytwasser wandelt die orangen Flocken in dunkelgrüne um. Kalt gesättigte Alaunlösung löst in der Siedhitze mit braunrother Farbe; bei längerem Stehen dieser Lösung scheidet sich ein brauner Niederschlag ab. Bleiacetat giebt in alkoholischer Lösung mit Anthragallol einen violettbraunen Niederschlag von der Zusammensetzung $\text{C}_{14}\text{H}_5\text{O}_5\text{Pb}_3\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2$ (?). Auf mit Thonerde gebeizter Baumwolle ruft Anthragallol ein lebhaftes Brauuroth hervor, während Eisenbeize ein schönes Schwarz erzeugt. Beide Färbungen sind seifen- und lichtbeständig¹⁷⁾. Mit Thonerde gebeizte Wolle nimmt eine braune, mit Zinnchlorür gebeizte eine rothbraune und mit Kupfersulfat gebeizte eine kastanienbraune Farbe an, und zeichnen sich diese Färbungen gleichfalls durch grosse Echtheit aus. In neuester Zeit wird für diese Zwecke ein unreines Anthragallol unter dem Namen Anthracenbraun in Form einer 20 proc. braunen Paste in den Handel gebracht, und steht der allgemeineren Verwendung dieses Farbstoffes, welcher in der gleichen Weise wie Alizarin verwendet wird, nur sein hoher Preis im Wege.

Triacetylanthragallol wird durch Kochen von Anthragallol mit Essigsäureanhydrid erhalten und bildet nach dem Umkrystallisiren aus Essigsäure hellgelbe, in Wasser unlösliche Nadeln, welche zwischen 171° bis 175° schmelzen und sich durch Alkalien sehr leicht verseifen lassen¹⁵⁾.

Anthragallolmonoäthyläther $\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{O}_2(\text{OH})_2(\text{OC}_2\text{H}_5)$ ist in zwei isomeren Formen erhalten worden⁵⁹⁾. Die eine, gebeizte Baumwolle nicht färbende Modification, bildet sich beim Kochen von Anthragallol mit Jodäthyl und Kalilauge und scheidet sich aus Alkohol in Form kleiner, rother Nadeln vom Schmelzpunkt 175° ab, welche sich ziemlich leicht in heissem Alkohol, Aether, Benzol und Eisessig lösen. Ein beizenfärbendes Isomeres entsteht dagegen beim Erhitzen der Bleiverbindung des Anthragallols mit Jodäthyl in Benzollösung. Es schmilzt bei 245° und ist in Alkohol und Aether schwer löslich. Die alkalische Lösung oxydirt sich im Gegensatz zu einer solchen von Anthragallol an der Luft nicht.

Gleichzeitig mit den Monoäthyläthern entsteht so ein isomerer Diäthyläther $C_{14}H_{18}O_2(OH)(OC_2H_5)_2$, von welchen der dem zuerst beschriebenen Monoäthyläther entsprechende in Form brauner Nadeln vom Schmelzpunkt 134° erhalten wird, während der mit dem zweiten correspondirende citronengelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 198° bildet.

Anthrakollolamid $C_{14}H_9ON$ bildet sich beim Behandeln von Anthragallol mit überschüssigem Ammoniak bei höherer Temperatur und wird in Form eines rothbraunen Pulvers oder schwarzer Nadeln erhalten, welche sich nicht in Wasser, dagegen leicht in Alkalien mit blauer, in Schwefelsäure, Aether, Benzol und Eisessig mit intensiv rother Farbe lösen¹⁸⁾.

Oxyanthragallol s. unter Tetroxyanthrachinone.

Anthranol des Anthragallols $C_6H_4 \begin{array}{c} \text{C(OH)} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{OH} \end{array} > C_6H(OH)_2$ wird durch Erwärmen von 1 Thl. Anthragallol mit 5 Thln. Zinn und 40 Thln. Essigsäure unter allmählichem Zusatz von 5 Thln. Salzsäure bis zum Verschwinden der gelben Farbe der Lösung und Füllen des Filtrats mit Wasser in Form kleiner Nadeln erhalten, welche durch Umkrystallisiren aus Eisessig gereinigt werden.

Auch Zinkstaub und Ammoniak können als Reductionsmittel angewandt werden. Diese Leukoverbindung löst sich in Alkali mit gelber Farbe, die an der Luft rasch in Violett übergeht.

Der Schmelzpunkt der Acetylverbindung liegt bei 203° bis 205° , während sich bei dem nicht acetylierten Körper der Schmelzpunkt nicht feststellen lässt¹⁹⁾.

Homologe des Anthragallols²⁰⁾.

Monomethylanthrakollale $C_6H_3(CH_3) \begin{array}{c} \text{C(O)} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CO} \end{array} > C_6H(OH)_2$ entstehen durch Condensation der isomeren Toluylsäuren mit Gallussäure und werden am leichtesten durch 12- bis 15stündiges Erhitzen von 3 Thln. der ersteren mit 2 Thln. der letzteren unter Zusatz von 50 Thln. Schwefelsäure auf 135° erhalten. Von der gleichzeitig entstehenden Rufigallussäure werden sie durch Ausziehen mit Alkohol, in welchem sie leicht löslich sind, getrennt. Sie verhalten sich dem Anthragallol sehr ähnlich und lösen sich in concentrirten Alkalien mit grüner, in verdünnten mit violetter Farbe.

1-Methylanthrakollol entsteht aus o-Toluylsäure und Anthragallol. Goldgelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 297° bis 298° . Die Acetylverbindung krystallisirt in Täfelchen vom Schmelzpunkt 208° bis 210° .

3-Methylanthrakollol entsteht aus p-Toluylsäure und Gallussäure. Schmelzpunkt 275° . Die Acetylverbindung bildet goldglänzende Prismen vom Schmelzpunkt 204° .

2- u. 4-Methylanthrakollol entstehen neben einander aus m-Toluylsäure und Gallussäure und können durch Umkrystallisiren ihrer Acetylverbindungen, von welchen die des ersteren bei 188° bis 190° , die des zweiten bei 217° bis 218° schmilzt, getrennt werden.

Dimethylanthrakollol entsteht in sehr geringer Menge durch Condensation von m-Xylylsäure ($CH_3:CH_3:COOH = 1:3:4$) mit Gallussäure. Es bildet glänzende gelbrothe, in Alkohol lösliche Nadeln, und verhält sich gegen Alkalien wie das Anthragallol.

Trimethylanthrakollol entsteht in entsprechender Weise aus Durylsäure und Gallussäure. Es bildet glänzende braune Nadeln, welche bei 244° schmelzen, sich leicht in Alkohol und Eisessig, schwer in Benzol lösen, und sich dem Anthragallol sehr ähnlich verhalten. Bei der Destillation mit Zinkstaub liefert es Trimethylanthracen. Die Acetylverbindung bildet hellgelbe, rhombische Tafeln vom Schmelzpunkt 174° .

2) Purpurin $OH:OH:OH = 1:3:4$ wird aus Krapp am zweckmässigsten nach dem Verfahren von E. Kopp gewonnen (s. den Art. Alizarin Bd. I, S. 235). Das Kopp'sche Präparat ist zwar im Gegensatz zu der nach dem älteren, auf der leichten Löslichkeit des Purpurins in Alaunlösung beruhenden Methode²¹⁾ hergestellten Product alizarinfrei, enthält aber erhebliche Mengen von Purpurincarbonsäure. Da diese Säure durch Erhitzen auf 120° (am besten in einem indifferenten Medium, wie Glycerin etc.) unter Abspaltung von Kohlensäure in Purpurin übergeht, so giebt diese Operation ein Mittel an die Hand, den Procentgehalt des Kopp'schen Präparates an Purpurin auf einfachem Wege zu erhöhen. Auch durch Ausziehen mit Boraxlösung lässt sich das Purpurin in ziemlich reinem Zustande erhalten²²⁾. In allen Fällen muss es durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt werden. Ueber die Mengen, welche aus

Krapp erhalten werden können, liegen keine bestimmten Angaben vor; doch scheint der Maximalgehalt zwischen 3 bis 4 Proc. zu liegen.

Zur Ueberführung von Alizarin in Purpurin löst man 1 Thl. dieses Farbstoffes in 10 Thln. Schwefelsäure, setzt 1 Thl. Arsensäure (oder ein anderes oxydirendes Agens, wie Braunstein etc.) zu und erhitzt auf 160°, worauf man in Wasser giesst, den sich ausscheidenden Niederschlag nach dem Auswaschen mit Alaunlösung auskocht und aus dem Filtrat das Purpurin mit verdünnter Schwefelsäure fällt²³). Die Ausbeute ist beinahe die theoretische. Auf demselben Wege lässt sich auch das Chinizarin in Purpurin umwandeln¹⁴). Xanthopurpurin geht dagegen schon beim blossen Erhitzen mit Kalihydrat im offenen Gefäss in Purpurin über²⁴). Es entsteht ferner beim Schmelzen von Tribromanthrachinon²⁵) mit Natronhydrat (Kalihydrat liefert Oxyppurpurin), beim Schmelzen von Alizarinsulfosäure²⁶) mit Kalihydrat, beim Erhitzen von α -Nitroalizarin²⁷) mit Schwefelsäure, sowie in sehr geringer Menge bei der Einwirkung von Phtalsäureanhydrid auf p-Chlorphenol²⁸) vermuthlich in Folge einer weitergehenden Oxydation des hierbei sich bildenden Chinizarins.

Das Purpurin krystallisirt aus wasserhaltendem Alkohol in orangen Nadeln mit 1 Mol. Wasser (Purpurinhydrat von Schützenberger und Rosenstiehl), welches erst bei 160° vollständig entweicht. Aus absolutem Alkohol schiesst es dagegen in kleinen tiefrothen Nadeln an, welche wasserfrei sind. Es schmilzt bei 253°²⁹) oder 256°²⁵), und beginnt schon von 150° ab, bei höherer Temperatur jedoch unter theilweiser Verkohlung zu sublimiren. Es löst sich sehr schwer in kaltem, etwas leichter in kochendem Wasser, dem es eine tiefgelbe Färbung ertheilt, sowie etwas reichlicher in Alkohol, Aether, Eisessig, Benzol und Schwefelkohlenstoff. Kali- oder Natronlauge lösen es mit hochrother Farbe, die jedoch am Licht und an der Luft nach wenigen Stunden (unter Bildung von Phtalsäure³⁰) verschwindet. Ammoniak und kohlensaure Alkalien lösen es mit Leichtigkeit; dagegen ist es in alkoholischer Natronlauge fast unlöslich. Kalk- und Barytwasser bilden unlösliche purpurfarbene Lacke. Eine kalt gesättigte Alaunlösung nimmt es in der Siedhitze mit gelbrother, stark fluorescirender Farbe auf; beim Erkalten fällt es theilweise als solches resp. in Form einer Thonerdeverbindung aus²⁹). Auf mit Thonerde gebeizter Baumwolle erzeugt es ein lebhaftes Scharlachroth, auf mit Eisenacetat gebeizter ein dunkles Violett (s. d. Art. Krapp, Bd. III, S. 1133). Bleiacetat giebt mit der alkoholischen Lösung einen rothvioletten, Kupferacetat einen gelben Niederschlag.

Ueber Absorptionsspectren des Alizarins und der Oxyanthrachinone vergl.: Vogel, Ber. 1876, S. 64, 1845; Liebermann und v. Kostanecki, Ann. Chem. 240, S. 293. Durch längeres Erhitzen auf 300° geht das Purpurin in Chinizarin über²⁹).

Bei der Oxydation des Purpurins mit verdünnter Salpetersäure oder mit einer alkalischen Lösung von Ferridcyankalium³⁰) entsteht Phtalsäure. Reduktionsmittel, wie Jodwasserstoff, Phosphor in alkalischer Flüssigkeit, Zinnoxydulnatron etc., führen es bei gemässiger Einwirkung in Xanthopurpurin über³¹). Rauchende Schwefelsäure³²) oder Schwefelsäuremonochlorhydrin³³) wirken angeblich unter Bildung einer nicht isolirten Sulfosäure ein.

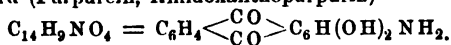
Ueber den Nachweis von Purpurin neben Alizarin vergl. Schunk u. Römer, Ber. 1877, S. 175, 555.

Handelspurpurin. Künstliches Purpurin ist nicht Gegenstand der industriellen Gewinnung und entsteht auch nicht bei der fabrikmässigen Gewinnung des Alizarins und der hierher gehörenden Producte; dagegen war das nach dem Kopp'schen Verfahren gewonnene Präparat, welches neben Spuren von Alizarin²⁹) im wesentlichen aus Purpurin, Purpurincarbonsäure, Xanthopurpurin⁸) und Xanthopurpurincarbonsäure³⁴)³⁵) bestand, längere Zeit hindurch am Farbenmarkt, von welchem es jedoch seit Einführung des künstlichen Alizarins vollständig verschwunden ist. Vergl. auch den Art. Krapp-Präparate, Bd. III, S. 1138.

Triacetylpurpurin wird durch Kochen von Purpurin oder Purpurincarbonsäure³⁵) mit Essigsäureanhydrid erhalten und bildet hellgelbe Nadeln, welche bei 192° bis 193°³⁶), nach anderen Angaben²⁹) bei 198° bis 200° schmelzen, und sehr leicht von Alkalien verseift werden.

Diäthylpurpurin entsteht beim Erhitzen von Purpurinkalium mit Jodäthyl auf 150° und bildet rothe krystallinische, in Alkohol wenig lösliche Körner.

Purpurinamid (Purpurëin, Amidoxanthopurpurin)



OH:OH:NH₂ = 1:3:4 bildet sich beim Erhitzen von Purpurin oder Purpurincarbonsäure mit Ammoniak auf 150° im geschlossenen Rohr³⁷). Schwarze, grün-

glänzende Krystalle, welche sich wenig in kaltem, etwas mehr in heissem Wasser und leicht in Alkohol lösen.

Aether und concentrirte Schwefelsäure lösen es gleichfalls, in verdünnten Säuren und in Schwefelkohlenstoff ist es jedoch ganz unlöslich. Beim Erwärmen mit Natronlauge entwickelt sich Ammoniak. Durch Einleiten von salpetriger Säure in die heisse alkoholische Lösung geht es in Xanthopurpurin über³⁹⁾.

Monobrompurpurin $C_{14}H_7BrO_6$ wird durch Einwirkung von Brom auf Purpurin³⁹⁾ oder Purpurincarbonsäure⁴⁰⁾, sowie beim Erwärmen von Dibromxanthopurpurin³⁹⁾ mit Schwefelsäure auf 200° erhalten.

Es bildet rothe, in Alkohol und Eisessig lösliche Nadeln, welche bei 276° schmelzen und beim stärkeren Erhitzen mit Natronhydrat in Purpurin übergehen.

Purpurincarbonsäure (Pseudopurpurin) $C_{14}H_4O_2(OH)_2COOH$ ist im Krapp enthalten⁸⁾ und bildet einen Bestandtheil des nach dem Kopp'schen Verfahren gewonnenen Purpurins, aus welchem es durch Ausziehen mit verdünnter Sodälösung, Ausfällen des Filtrats mit Schwefelsäure und Extrahiren des Niederschlags mit kaltem Alkohol oder Chloroform, welche das Purpurin aufnehmen und die Säure zurücklassen, isolirt werden kann^{41) 39)}. Durch Umkrystallisiren aus heissem Benzol oder Chloroform wird die Purpurincarbonsäure in Form kleiner rother Blättchen vom Schmelzpunkt 218° erhalten⁴⁰⁾. Sie löst sich nur wenig in kaltem Alkohol und Wasser; beim Kochen mit diesen Agentien, sowie beim Erhitzen³⁹⁾ für sich auf ca. 200° zerfällt sie ziemlich rasch in Purpurin und Kohlensäure⁴¹⁾. Kali- und Natronlauge zerlegen sie schon in der Kälte; in kohlensauren Alkalien löst sie sich bei gewöhnlicher Temperatur mit oranger Farbe. Mit Erkalien resp. Carbonaten derselben bildet sie unlösliche Salze (Farblacke), welche durch kochendes Wasser nicht verändert werden. Mit Thonerdebeizen liefert sie violette, mit Eisenbeize violettgraue Töne von geringer Beständigkeit⁴¹⁾.

Kochendes Eisigsäureanhydrid führt sie in Triacetylpurpurin, Brom in Brompurpurin über.

In einem nahen Zusammenhange mit der Purpurincarbonsäure steht die Xanthopurpurincarbonsäure (Dioxyanthrachinoncarbonsäure), welche früher von Rosenstiehl als ϵ -Purpurin bezeichnet worden ist (s. den Art. Xanthopurpurin).

Ob zwischen dem in der Rhabarberwurzel und der Faulbaumrinde vorkommenden Trioxymethylanthrachinon oder Emodin (s. d. Art. Bd. III, S. 18) und der Purpurincarbonsäure genetische Beziehungen vorhanden resp. ob beide Körper als Abkömmlinge desselben Methylanthracens aufzufassen sind, bleibt vorläufig dahingestellt.

Trioxyanthrachinone,

welche die Hydroxyle auf beide Benzolringe vertheilt enthalten.

Ihre Constitution ergibt sich daraus, dass sie nur aus solchen Dioxyanthrachinonen resp. Anthrachinondisulfosäuren entstehen, in welchen die Hydroxylgruppen von vornherein vertheilt sind. Die Stellung der einzelnen Substituenten ist noch nicht mit Sicherheit erforscht und lässt sich daher vorläufig nur die Formel $C_6H_3(OH) \begin{smallmatrix} CO \\ CO \end{smallmatrix} > C_6H_2(OH)_2$ für dieselben aufstellen. Doch ist es sehr wahrscheinlich, dass in den beizefärbenden Isomeren die beiden in einem Benzolring enthaltenen Hydroxyle die „Alizarinstellung“ einnehmen. Ob sich die Synthese des einen oder des anderen dieser Körper durch Condensation von Oxyphthalsäure mit zweiwerthigen Phenolen realisiren lässt, bleibt dahingestellt.

3) Anthrapurpurin (Isopurpurin) bildet sich bei der Einwirkung von Alkali auf m-Benzdioxyanthrachinon⁴²⁾, sowie beim Schmelzen von α -Dibromanthrachinon⁴³⁾ oder Isanthraflavinsäure⁴⁴⁾ mit Kali- oder Natronhydrat. Da die Isanthraflavinsäure beim Schmelzen von β -Anthrachinondisulfosäure mit Natronhydrat entsteht, und bei Anwendung überschüssigen Natronhydrats in Folge fortschreitender Oxydation unter Abgabe eines Wasserstoffatoms und Aufnahme einer Hydroxylgruppe während des Schmelzprocesses selbst in Anthrapurpurin übergeht^{45) 48)}, so kann letzteres auch direct durch Schmelzen von β -anthrachinondisulfosäurem Natrium mit Natronhydrat dargestellt werden. Dieser Oxydationsvorgang, welcher in der Bildung des Alizarins beim Schmelzen von Anthrachinonmonosulfosäure mit Natronhydrat sein Analogon findet, und für alle Mono- und Dioxyanthrachinone mit Ausnahme des Alizarins selbst charakteristisch ist, wird durch Luftzutritt, zweckmässiger durch Zusatz sauerstoffabgebender Agentien, wie

*) Das Pseudopurpurin ist früher irrtümlicher Weise als ein Tetroxyanthrachinon angesprochen worden (Ann. Chem. Suppl. 7, S. 304).

Kaliumchlorat, Natriumnitrat etc., begünstigt und kann unter gewissen Bedingungen zu einem fast glatt verlaufenden Process gestaltet werden. Ein auf diesem Wege fabrikmässig gewonnenes Anthrapurpurin bildet für sich oder im Gemenge mit Flavopurpurin das sog. Alizarin für Gelbstich. Aus diesem Producte, welches einige Jahre lang irrthümlicher Weise als „künstliches Purpurin“ bezeichnet worden ist, obwohl bei der fabrikmässigen Gewinnung der verschiedenen Alizarinsorten Purpurin nicht auftritt, ist das Anthrapurpurin auf Grund der Löslichkeit seiner Bariumverbindung in heissem Barytwasser fast gleichzeitig von Auerbach⁴⁶⁾ und W. H. Perkin⁴⁷⁾ isolirt (resp. entdeckt) worden. Zur Herstellung des gelbstichigen Alizarins im Grossen geht man heute ausschliesslich vom Anthracen resp. Anthrachinon aus und führt letzteres durch Behandeln mit rauchender Schwefelsäure (von einem Gehalt von 20 bis 40 Proc. Anhydrid auf 80 bis 60 Proc. Schwefelsäurehydrat) bei höherer Temperatur in ein Gemenge zweier Sulfosäuren über, von welchen diejenige, deren Natriumsalz schwerer löslich ist und welche der Anthraflavinsäure entspricht, als α -Disulfosäure, diejenige, deren Natriumsalz leichter löslich ist und welche der Isanthraflavinsäure entspricht, als β -Disulfosäure bezeichnet wird. Auf das Ueberwiegen der einen oder der anderen der isomeren Disulfosäuren ist die Temperatur in dem Sinne von Einfluss, dass bei schwachem Erhitzen die β -, bei starkem die α -Modification präponderirt. Dieselben Sulfosäuren entstehen auch durch Behandeln von Dichloranthracen⁴⁸⁾ (oder Dibromanthracen) mit Schwefelsäure bei ca. 210°, indem sich die zunächst gebildeten Dichloranthracendisulfosäuren auf Kosten überschüssiger Schwefelsäure und unter Entbindung von Schwefliger- und Salzsäure in Anthrachinondisulfosäure verwandeln, welcher Process übrigens auch durch eigentliche Oxydationsmittel, wie Braunstein etc., eingeleitet werden kann.

Dieses sogenannte „Chlorverfahren“, bei welchem die Verarbeitung der Sulfonate dieselbe bleibt wie bei dem gewöhnlichen, ist längere Zeit von seinem Erfinder W. H. Perkin zur Fabrikation des Alizarins für Gelbstich benutzt worden⁴⁹⁾, dürfte aber seit einigen Jahren vollständig aufgegeben sein, da es einerseits hinsichtlich der Ausbeute keine so günstigen Resultate liefert wie die gewöhnliche Methode, und anderseits nur zu einer ganz bestimmten Nüance führt, während die sonst übliche Arbeitsweise durch Variiren der Temperatur beim Sulfuriren des Anthrachinons einen gewissen Spielraum zulässt. Die durch Oxydation von α - und β -Anthrachendisulfosäure mit Salpetersäure entstehendem χ - und ρ -Anthrachinondisulfosäuren führen dagegen überhaupt nicht zum Anthra- oder Flavopurpurin, sondern zum Oxychrysazin und entsprechen dem Chrysazin resp. Anthraflavin⁵⁰⁾.

Die weitere Verarbeitung der event. durch partielle Krystallisation getrennten oder gereinigten Natriumsalze erfolgt in der Art, dass dieselben im fein gepulverten Zustand in etwas mehr als die berechnete Menge Natronhydrat, welches durch Erhitzen mit etwas Wasser verflüssigt ist, eingetragen werden, worauf die Masse unter gleichzeitigem Zusatz einer gewissen Menge Kaliumchlorat, welches der Bildung von Reductionsproducten der Anthrachinonsulfosäuren etc. unter dem Einfluss von nascentem Wasserstoff vorbeugt, bis zur vollständigen Umsetzung auf 180° bis 200° erhitzt wird.

Der Schmelzprocess wird in cylindrischen liegenden Kesseln von Schmiedeeisen, welche mit den erforderlichen verschliessbaren Öffnungen zum Füllen und Entleeren etc. versehen sind, unter beständigem Umrühren der Masse mit Hilfe einer durch die Stirnwände des Kessels durchgehenden Welle mit Rührwerk ausgeführt. Nachdem die genannten Materialien in den Kessel eingetragen sind, wird derselbe dampfdicht verschlossen und allmählig auf die angegebene Temperatur gebracht, wobei sich ein Druck von einigen Atmosphären entwickelt. Das Erhitzen im geschlossenen Gefässe (Autoklaven) gewährt gegenüber dem früher üblichen Schmelzen im offenen den Vortheil, dass es die Anwendung einer dünnflüssigeren Natronlauge von verhältnissmässig niedrigem Siedepunkt gestattet, wodurch ein sorgfältigeres und vollkommeneres Mischen der Ingredienzien, sowie die Einhaltung einer bestimmten durch die ganze Masse hindurch gleichförmigen Temperatur ermöglicht wird. Nach Beendigung der Operation, welche ca. 24 bis 36 Stunden in Anspruch nimmt, wird der noch heisse, tief dunkel gefärbte und dünnflüssig gewordene Kesselinhalt in geräumige Holzbottiche übergedrückt, welche bereits das zur Lösung resp. zum Verdünnen der Schmelze erforderliche Wasser enthalten. Man giebt dann eventuell nach Beseitigung des zuerst Ausfallenden unter Umrühren und Einleiten von Dampf so viel Salzsäure zu, als zur vollständigen Zersetzung des „Alizarinnatriums“ nöthig ist. Das freie „Alizarin“ scheidet sich sofort in Form oranger Flocken aus und wird von der das Natriumbisulfid und Chlornatrium etc. enthaltenen Flüssigkeit durch Filterpressen getrennt und sorg-

fältig ausgewaschen. Da sich das einmal getrocknete und in Pulverform gebrachte Präparat in Wasser nicht mehr bis zu dem für Färbezwecke erforderlichen Grade der Feinheit und Gleichmässigkeit vertheilen lässt, so wird der noch feuchte Niederschlag direct in Wasser vertheilt, auf 10 oder 20 Proc. Trockensubstanz eingestellt und dann in Form einer dünnen Paste (*en pâte*) in den Handel gebracht. Das technische Anthrapurpurin ist nicht ganz rein, sondern enthält leicht etwas Isantraflavinsäure und, wenn nicht von dem reinen β -disulfosauren Salze ausgegangen worden ist, naturgemäss auch Flavopurpurin, Anthraflavinsäure und event. Alizarin, von welchen Körpern es, wie Eingangs erwähnt, getrennt werden kann. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man das Anthrapurpurin in Form (wasserfreier) oranger Nadeln, welche bei 170° zu sublimiren beginnen und erst über 360° schmelzen. Es löst sich leicht in Alkohol und Eisessig, schwer in Aether, Chloroform und kochendem Wasser, und ist in Benzol fast ganz unlöslich. Aetzende und kohlen saure Alkalien lösen es mit violetter Farbe; die Lösung zeigt zwei Absorptionsbänder in derselben Lage wie das Alizarin. In heissem Barytwasser ist es wenn auch schwer löslich, während Flavopurpurin weit weniger, Isantraflavinsäure dagegen schon in der Kälte löslich ist. Kochende Alaunlösung nimmt nur sehr wenig auf und lässt es beim Erkalten fast vollständig wieder ausfallen. Thonerdegebeizte Baumwolle färbt es echt und feurig scharlachroth; eisengebeizte grau violett an. Der ersteren Eigenschaft verdankt es seine ausgedehnte Anwendung für sich oder in Mischung mit Flavopurpurin oder Alizarin, welches letzteres, beiläufig bemerkt, ein mehr bläuliches (*carmoisin*) Roth liefert (s. auch den Art. Türkischroth). Auf mit Kaliumdichromat gebeizter Wolle giebt Anthrapurpurin ein Bordeauxbraun, Alizarin dagegen eine matte Purpurfarbe. Bleiacetat giebt in alkoholischer Lösung einen dunkel violetten, beim Kochen mit überschüssigem Bleiacetat löslichen Niederschlag. Alkoholisches Kupferacetat löst es unter Violettfärbung. Concentrirte Schwefelsäure nimmt es mit rothbrauner Farbe auf⁵²⁾. Beim Kochen mit verdünnter Salpetersäure entsteht Oxalsäure, bei anhaltendem Schmelzen mit Kalihydrat Protocatechusäure unter gleichzeitiger Bildung anderer Spaltungs- oder Zersetzungsproducte. Durch Behandeln mit concentrirter Salpetersäure liefert es angeblich einen Nitrokörper, welcher beim Erhitzen mit Schwefelsäure in eine Sulfosäure übergehen soll⁵³⁾.

Triacetylanthrapurpurin bildet hellgelbe Schuppen vom Schmelzpunkt 220° bis 222° , welche sich schwer in Alkohol, leichter in Eisessig lösen⁵⁴⁾.

Tribenzoylanthrapurpurin. Gelbe Krystalle vom Schmelzp. 183° bis 185° .

Anthrapurpurinmonoäthyläther $C_{14}H_5O_2(OH)_2(OC_2H_5)$ entsteht aus Anthrapurpurin, Kalilauge und Jodäthyl und bildet orangerothe Nadelchen vom Schmelzpunkt 265° . Gleichzeitig wird ein Diäthyläther in Form gelber Nadeln vom Schmelzp. 162° erhalten, welcher möglicherweise mit dem aus der Bleiverbindung des Anthrapurpurins und Jodäthyl darstellbaren Product identisch ist⁵⁵⁾.

Anthrapurpurinamid (Amidoisantraflavinsäure) $C_{14}H_5O_2(OH)_2NH_2$ wird durch Erhitzen von Anthrapurpurin mit Ammoniak auf über 150° erhalten und bildet schwarzgrüne Krusten, welche sich leicht in Alkohol, nicht in Wasser lösen. In kochender Kalilauge löst es sich unzersetzt mit violetter Farbe. Durch Einleiten von salpetriger Säure in die heisse alkoholische Lösung geht es in Isantraflavinsäure über.

Anthranol (Hydroanthrol?) des Anthrapurpurins bildet sich bei der Reduction des Anthrapurpurins mit Zinkstaub und Ammoniak. Gelbliche Nadelchen, welche sich in Alkali mit gelbbrauner Farbe lösen. Die Triacetylverbindung schmilzt bei 167° ¹⁹⁾.

4) Flavopurpurin ist bis jetzt nur durch Schmelzen von Anthraflavinsäure⁴⁴⁾ oder von α -anthrachinondisulfosaurem Natrium⁴⁵⁾ mit Natronhydrat erhalten worden. Da die Anthraflavinsäure nur schwierig in Flavopurpurin übergeht und leicht theilweise Verkohlung eintritt, so muss man längere Zeit bei möglichst niedriger Temperatur arbeiten, was unter Zuhülfenahme eines Druckkessels leicht ausführbar ist. Zur Befreiung des aus der wässrigen Lösung der Schmelze mit Salzsäure abgeschiedenen Farbstoffes von Anthraflavinsäure benutzt man den Umstand, dass letztere leicht in heissem Barytwasser löslich ist, während das Flavopurpurin resp. die Bariumverbindung desselben sich auch in der Siedehitze kaum löst. Das durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigte Product bildet (wasserfreie) goldgelbe Nadeln, welche bei 160° zu sublimiren beginnen und erst über 360° schmelzen.

Das Flavopurpurin löst sich wenn auch schwierig in Alkohol, Benzol (Unterschied von Anthrapurpurin) und kochendem Eisessig mit goldgelber Farbe, wenig

in Aether und ist in Wasser fast ganz unlöslich. Aetzende und kohlen-saure Alkalien lösen es mit Purpurfarbe, welche beim Verdünnen mit Wasser rein roth wird und bei längerem Stehen verschwindet. Die nur schwach violettroth gefärbte Lösung in Barytwasser zeigt an Alizarin erinnernde Absorptionsbänder. In Alaunlösung ist es kaum löslich; mit Thonerde gebeizte Baumwolle färbt es mit rother, ins Gelbe ziehender, mit Eisensalzen gebeizte mit rothvioletter Nüance an, und sind diese Ausfärbungen durch denselben Grad von Echtheit ausgezeichnet, wie die des Alizarins und Anthrapurpurins.

Bleiacetat giebt mit der alkoholischen Lösung einen rothbraunen, im Ueberschuss des Fällungsmittels kaum löslichen Niederschlag. Kupferacetat löst unter Rothfärbung. Reine Schwefelsäure löst mit rothvioletter Farbe.

Das Flavopurpurin, welches wie das Anthrapurpurin in grossem Maassstabe fabrikmässig gewonnen wird, kommt gleichfalls in Form einer 10- bis 20 proc. Paste in den Handel. Für sich wird es hauptsächlich für gelbrothe Töne auf Baumwolle verwendet; in Mischung mit variablen Mengen Anthrapurpurin oder Alizarin oder beiden zusammen bildet es die verschiedenen Marken des Alizarins. Die Erkennung und annähernde Trennung der drei Farbstoffe neben einander kann annähernd durch fractionirte Sublimation ausgeführt⁵¹⁾, die Gegenwart der etwa begleitenden Anthra- und Isanthraflavinsäure, welche keine entsprechenden Färbeeigenschaften besitzen und daher werthlos sind, kann durch das Verhalten gegen Barytwasser constatirt werden.

Diacetylflavopurpurin bildet sich neben der Triacetylverbindung beim Kochen von Flavopurpurin mit Essigsäureanhydrid und scheidet sich beim Erkalten in Form goldgelber Blättchen, welche sich schwer in Eisessig und sehr schwer in Alkohol lösen, aus. Es beginnt bei 125° zu sublimiren und schmilzt bei 238°. Alkalien zersetzen es leicht⁵²⁾.

Triacetylflavopurpurin wird am besten durch Erhitzen von Flavopurpurin oder Diacetylflavopurpurin mit Essigsäureanhydrid auf 180° bis 200° erhalten. Es bildet schwefelgelbe Nadeln, welche sich leichter als die Diacetylverbindung in Eisessig lösen, bei 150° sublimiren und bei 195° bis 196° schmelzen. Von Alkalien wird es erst in der Siedehitze verseift⁵³⁾.

Dibenzoylflavopurpurin bildet sich beim Kochen von Flavopurpurin mit Benzoylchlorid und wird in Form blaugelber, in Alkohol schwer löslicher Nadeln vom Schmelzpunkt 208° bis 210° erhalten⁵⁴⁾.

Flavopurpurinmonoäthyläther $C_{14}H_5O_2(OH)_2(OC_2H_5)$ bildet sich in sehr geringer Menge bei der Einwirkung von Jodäthyl und Kalilauge auf Flavopurpurin; in reichlicherer Menge entsteht dagegen hierbei ein Diäthyläther, welcher röthlichgelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 209° darstellt und mit dem aus dem Bleisalz des Flavopurpurins und Jodäthyl erhaltlichen identisch ist⁵⁵⁾.

Tribromflavopurpurin entsteht bei der Einwirkung von Brom auf in kochendem Eisessig gelöstes Flavopurpurin. Während sich Purpurin leicht auch mit einer Lösung von Brom in Schwefelkohlenstoff bromiren lässt, findet eine Bromirung des Flavopurpurins unter diesen Umständen nicht statt, und verdient die Thatsache, dass das Purpurin 1 Atom, das Flavopurpurin 3 Atome und das Anthrapurpurin sehr wahrscheinlich nur 2 Atome Brom aufnimmt⁵²⁾, besonderes Interesse. Das Tribromflavopurpurin bildet orangegelbe Nadeln, welche unter theilweiser Zersetzung bei 284° schmelzen. In Natronlauge löst es sich mit ähnlicher Farbe wie das Alizarin.

Diphenylcarbamylflavopurpurin $C_{14}H_5O_2(O.CO.NH.C_6H_5)_2$ wird beim Erhitzen von Flavopurpurin mit Phenylcyanat auf 185° gebildet und bleibt nach dem Auswaschen des Reactionsproductes mit Benzol, Alkohol und Eisessig in Form gelber, in allen Lösungsmitteln unlöslicher Blättchen zurück. Kochendes Anilin zerlegt es in Flavopurpurin und Diphenylharnstoff⁵⁶⁾.

5) Oxychryszazin ist bereits unter dem Synonym Oxyanthrarufin (Bd. IV, S. 1002) beschrieben.

6) Trioxyanthrachinon von Diehl⁵⁶⁾. Beim Erhitzen von Tetrabromanthrachinon mit der zehnfachen Menge Natronhydrat auf 210° entsteht ein Körper von der Zusammensetzung $C_{14}H_5O_2(OH)_3$, welcher aus Eisessig in Form kleiner verfilzter Nadeln krystallisirt, in Alkohol mit braunrother, in Natronlauge, Ammoniak oder Schwefelsäure mit braunvioletter Farbe löslich ist und keine färbenden Eigenschaften besitzt. Die auffallende Bildungsweise dieses noch nicht mit der genügenden Schärfe studirten „Trioxyanthrachinons“ lässt eine erneute Untersuchung auch von anderer Seite wünschenswerth erscheinen.

Ein an die Purpurine sich anschliessendes Homologes, das Methyloxyalizarin

$C_6H_2(OH)_2 \begin{smallmatrix} \diagup CO \\ \diagdown CO \end{smallmatrix} C_6H_2(CH_3)OH$, ist zunächst in Form seines Dimethyläthers durch Erhitzen von Hemipinsäure mit p-Kresol bei Gegenwart von Schwefelsäure erhalten worden. Durch Verseifen mit einer Mischung von Eisessig und Salzsäure wird das freie Methyloxyalizarin in Gestalt braungelber, in Wasser und Eisessig leicht löslicher Flocken erhalten⁵⁷⁾.

Ueber die unter der Bezeichnung Benzopurpurin, Deltapurpurin etc. im Handel vorkommenden Tetratzofarbstoffe s. d. Art. Tolidinfarbstoffe. C. Harn.

Purpurogallin s. unter Brenzgallussäure (Bd. II, S. 208).

Purpurophyll nannte Hartsen¹⁾ ein durch Kochen mit Kalilauge aus Chlorophyll gewonnenes Product, dessen Lösung in Alkohol mit Grün und Carminroth fluorescirt. Bn.

Purpurschnecken. Der aus mehreren Murexarten gewonnene Purpur besteht nach A. und G. de Negri²⁾ aus zwei Farbstoffen, von welchen einer Indigo ist. Bn.

Purree s. Euxanthinsäure und Euxanthon (Bd. III, S. 174 bis 177).

Puschkinit von Neyvorondiansk, Werchneiwinak und Kyschtinsk am Ural, lose, grüne, gelbe bis hyacinthrothe Krystalle mit $H. = 6,0$ bis $7,0$ und $G. = 3,06$ bis $3,43$, zuerst von Wagner³⁾ als besondere Species benannt und analysirt, wird nach späteren Bestimmungen von Osersky⁴⁾ und R. Hermann⁵⁾ zum Epidot gestellt. Kt.

Putranjiva Roxburghii Wallich (*P. amblyocarpa* Müller Arg.), ein sehr stattlicher Baum⁶⁾ der vorderindischen Küstenländer aus der Familie der Euphorbiaceen, Abtheilung Phyllanthaeae. Die Samen geben ein bei 31° schmelzendes, nicht untersuchtes Fett⁷⁾. F. A. F.

Putrescine nennt Brieger⁸⁾ einen in den Producten der Leichenfäulniss isolirten alkaloidartigen Körper, wahrscheinlich identisch mit Tetramethylen-diamin⁹⁾ $NH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2$. Dasselbe findet sich auch nach Bocklisch¹⁰⁾ in der Häringelake, sowie in dem Harn und Darminhalt eines an Cystinurie leidenden Menschen⁹⁾. Es siedet gegen 135° . Das salzsaure Salz bildet lange, farblose Nadeln, welche an feuchter Luft sich nicht verändern; leicht löslich in Wasser, unlöslich in absolutem Alkohol und Aether. Das Goldsalz $C_4H_{12}N_2 \cdot 2HAuCl_4 + 2H_2O$ ist schwer löslich. Mit Alkaloidreagentien giebt es folgende Reactionen: Phosphorwolframsäure fällt weiss; Phosphormolybdänsäure gelb amorph; Kaliumquecksilberjodid amorph, bald nadelförmig erstarrend; Jodjodkalium braun krystallinisch; Pikrinsäure schwer lösliche Nadeln. Die Benzoylverbindung $C_4H_9(NHCO \cdot C_6H_5)_2$ bildet seideglänzende Blättchen, Schmelzpunkt 175° , unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem, leicht in kochendem Alkohol, fast unlöslich in Aether. C. H.

Puzzolane s. unter Cement (Bd. II, S. 469).

Pyin. Im eiterhaltigen Harn fand Mehu¹¹⁾ neben Eiweiss einen dem Mucin ähnlichen, durch Essigsäure fällbaren Körper, den er Pyin nannte. Dieses unterscheidet sich vom Mucin durch seine Unlöslichkeit in Mineralsäuren, Dünflüssigkeit seiner Lösungen und im Verhalten gegen einige Salze. Bn.

Pyknit s. Topas.

Pyknometer nennt man das zur Bestimmung des specifischen Gewichtes von Flüssigkeiten dienende Gefäß von constantem Volumen.

Pyknotrop von Waldheim im sächsischen Erzgebirge in Serpentin eingewachsen, von A. Breithaupt¹²⁾ als Species aufgestellt, grosskörnige Aggregate bildend mit zwei ungleichen rechtwinkligen Spaltungsrichtungen, splitterig bis körnigem Bruch, graulichweiss, gelb, braun und röthlich, glas- bis wachsartig

¹⁾ Chem. Centr. 1872, S. 522. — ²⁾ Gazz. chim. 1875, p. 437; Ber. 1876, S. 84. —

³⁾ Bull. Soc. Nat. Moscou 1841, p. 112. — ⁴⁾ Verh. min. Ges. Petersburg 1842, S. 66. —

⁵⁾ Ebd. 1845—1846, S. 202. — ⁶⁾ Drury, Useful Plants of India. London 1873, p. 381.

Cooke, Report on the Oil seeds and Oils in the India Museum. London, India Museum 1876, p. 67. — ⁷⁾ Kurz erwähnt von Lépine, J. pharm. 40 (1861), p. 20. — ⁸⁾ Brieger,

Untersuchungen über Ptoimaine. Berlin 1885. — ⁹⁾ Baumann u. v. Udransky, Ber.

1888, S. 2938. — ¹⁰⁾ Ber. 1885, S. 1925. — ¹¹⁾ J. pharm. chim. 25, p. 106; JB. Thier-

chem. 1877, S. 211. — ¹²⁾ Schweigg.-Seidel's Jahrb. 3, S. 275.

glänzend, mit $H. = 2,5$ und $G. = 2,60$ bis $2,72$, ist vor dem Löthrohre schwierig zu blasigem Email schmelzbar. In der gelben Varietät fand Fikenscher¹⁾ 45,02 Kieselsäure, 29,31 Thonerde, 12,60 Magnesia, 4,43 Kali, 0,21 Eisenoxydul und 7,83 Wasser. Kf.

Pyocyanin²⁾, der Farbstoff des blauen Eiters. Nach Fordos³⁾ gelingt die Darstellung des Pyocyanins in folgender Weise: Man schüttelt den wässerigen Auszug des blau gefärbten Verbandleins mit Chloroform; letzterem wird der aufgenommene Farbstoff durch angesäuertes Wasser wieder entzogen. Dabei bleibt in dem Chloroform ein gelber Farbstoff, Pyoxanthose, gelöst. Die roth gefärbte saure Lösung wird mit Bariumcarbonat neutralisirt, und die nun wieder blau gefärbte Flüssigkeit mit Chloroform ausgeschüttelt. Beim freiwilligen Verdunsten des letzteren hinterbleibt krystallisirtes Pyocyanin. Wenn letzterem noch gelber Farbstoff beigemischt ist, entfernt man ihn durch Aether. Das Pyocyanin bildet blaue Prismen oder lange Nadeln, welche beim Aufbewahren allmählig grün oder gelbgrün werden; eine ähnliche Veränderung zeigen auch die Lösungen des Pyocyanins. Beständiger sind seine Verbindungen mit Säuren. Lücke⁴⁾ erhielt das Pyocyanin in luftbeständigen blauen oder grünen Prismen, aus der Chloroformlösung in Nadeln oder Blättchen, welche beim Erhitzen schmelzen, aber nicht sublimiren⁴⁾.

Das Pyocyanin löst sich in Wasser, Alkohol und Chloroform leicht, weniger in Aether. Durch Säuren werden die Lösungen roth, durch Alkalien blau²⁾ ⁵⁾. Die alkalischen Lösungen werden durch Alaun oder Bleiacetat nicht gefällt⁴⁾.

Chlor entfärbt die wässrige Lösung, desgleichen Schwefelnatrium; in letzterem Falle kehrt die blaue Farbe beim Schütteln mit Luft wieder²⁾. Schwefelwasserstoff ebenso Natriumamalgam erzeugen grüne Färbung, welche bald in Gelb übergeht⁵⁾.

Die wässrige Lösung des Pyocyanins reagirt neutral; letzteres besitzt aber basische Eigenschaften und zeigt die allgemeinen Alkaloidreactionen⁵⁾. Mit Schwefelsäure und mit Salzsäure bildet es krystallisirte Salze; die Chlorwasserstoffverbindung stellt rothe, in Chloroform unlösliche Prismen dar; das essigsaure Salz verliert die Säure schon beim Trocknen³⁾.

Lücke fand, dass die Bildung des blauen Eiters von der Gegenwart eines rasch sich entwickelnden Mikroorganismus bedingt ist⁴⁾.

Der im blauen Eiter neben dem Pyocyanin enthaltene gelbe Farbstoff, die Pyoxanthose, entsteht durch Oxydation aus dem Pyocyanin an der Luft, besonders leicht in alkalischer Lösung und unter dem Einflusse des Lichtes. Die Pyoxanthose ist nur selten krystallisirt erhalten worden; sie ist wenig in Wasser, leicht in Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol löslich. Durch Säuren wird sie roth, mit Alkalien violett gefärbt⁵⁾ ⁶⁾. Bn.

Pyoxanthose s. Pyocyanin.

Pyracechlorplatin s. unter Aceton (Bd. I, S. 39).

Pyraconitsäure syn. Itaconsäure s. unter Citronsäure (Bd. II, S. 724).

Pyralolith von Storgard und anderen Orten in Finnland, selten deutlich krystallisirt, monoklin, nach der Queraxe gestreckt, gewöhnlich stengelig bis körnig, deutlich basisch spaltbar und nach den Hemidomen $2P\infty$ und $\frac{2}{3}P\infty$, von denen das erste gegen die Basis unter $94^{\circ} 36'$, das andere unter $130^{\circ} 33'$ geneigt ist, grünlichweiss bis spargelgrün, blaulichgrün und gelblichgrau, wachsglänzend, auf den Spaltungsflächen perlmutterartig, kantendurchscheinend bis undurchsichtig, mit $H. = 3$ bis 4 und $G. = 2,53$ bis $2,73$, giebt im Kolben etwas Wasser, wird schwarz und durch Glühen wieder weiss, und schmilzt vor dem Löthrohre schwierig an den Kanten zu weissem Email. Er ist nach den Analysen von N. Nordenskiöld⁶⁾ und Arppe⁷⁾ wesentlich ein Magnesiasilicat mit CaO , FeO , MnO und Al_2O_3 , und wird von Bischof und Arppe für ein Umwandlungsproduct von Augit gehalten. Kf.

Pyrantimonit, wahrscheinlich monoklin, nadel- bis haarförmige Krystalle bildend, welche meist büschelig gruppirt sind, auch radialfaserig, derb und eingesprenkt, der Länge nach vollkommen in einer Richtung spaltbar, unvollkommen

¹⁾ Naumann-Zirkel's Min. 12. Aufl. S. 635. — ²⁾ Fordos, Compt. rend. 51, p. 215; JB. 1860, S. 596. — ³⁾ Fordos, Compt. rend. 56, p. 1128; JB. 1863, S. 657. —

⁴⁾ Lücke, Schmidt's Jahrb. ges. Med. 117, S. 148; JB. 1862, S. 538; 1863, S. 658. —

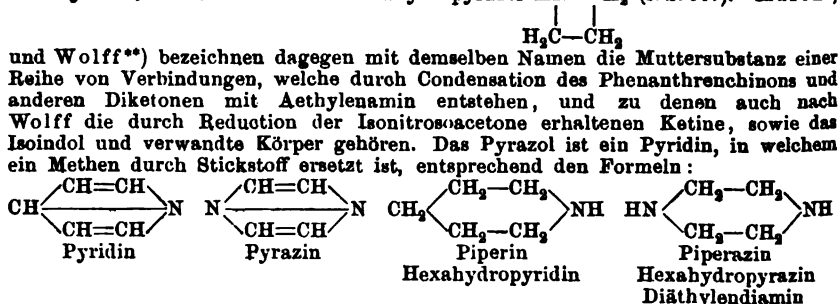
⁵⁾ Gessard, Compt. rend. 94, p. 530. — ⁶⁾ Dessen Bidrag. Finn. Min. p. 31. — ⁷⁾ Ramelsb. Mineralch. 2, S. 686.

fast rechtwinkelig dagegen, kirschroth mit hellerem Strich, diamant- bis perlmutterartig glänzend, mehr oder weniger durchscheinend, milde, mit $H. = 1$ bis $1,5$ und $G. = 4,5$ bis $4,6$. Nach der Analyse H. Rose's¹⁾ des von Bräunsdorf in Sachsen $2Sb_2S_3 + Sb_2O_3$. Das chemische Verhalten ist das des Antimonit, in Kalilauge wird er gelb und löst sich auf; in Chlorwasserstoffsäure ist er löslich, Schwefelwasserstoff entwickelnd.

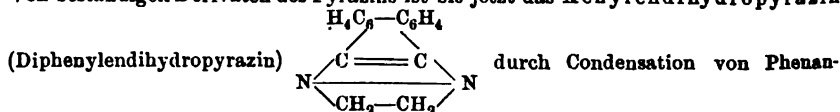
Pyrgillit von Helsingfors in Finnland, in Granit eingewachsen, undeutliche Krystalle bildend, auch derb und eingesprengt, Spaltungsflächen nicht bemerkbar, im Bruche uneben. Graulich- bis schwärzlichblau, leberbraun und ziegelroth, schwach wachsglänzend, an den Kanten durchscheinend bis undurchsichtig, hat $H. = 3,5$ und $G. = 2,5$, ist vor dem Löthrohre unschmelzbar, zeigt beim Erhitzen auf Kohle sogenannten Thongeruch, ist in Borax und Phosphorsalz langsam löslich und wird durch Chlorwasserstoffsäure vollständig zersetzt. N. Nordenskiöld²⁾ fand 43,93 Kieselsäure, 28,93 Thonerde, 5,30 Eisenoxydul, 2,90 Magnesia, 1,85 Natron, 1,05 Kali und 15,47 Wasser. Auch nach J. Lemberg³⁾ ergab er sich als ein wechselndes wasserhaltiges Thonerdesilicat mit wenig Fe_2O_3 , CaO , MgO , K_2O und Na_2O , und wird für eine Pseudomorphose nach Dichroit angesehen. *Kt.*

Pyrgyrit, Antimonsilberblende, dunkles Rothgiltigerz. Hexagonal, rhomboëdrisch-hemiëdrisch, mit der Grundgestalt R , deren Endkantenwinkel $= 108^\circ 42'$ ist, etwas wechselt von $37'$ bis $47'$. Die aufgewachsenen Krystalle sind oft prismatisch, auch skalenödrisch, ähnlich den gewöhnlichen des Calcit, mannigfache Combinationen bildend, auch Zwillinge nach mehreren Gesetzen, am häufigsten nach $-\frac{1}{2}R$. Ausser krystallinirter derb bis eingesprengt, dendritisch, als Ueberzug und Anflug. Deutlich spaltbar nach R , im Bruche muschelig, uneben bis splitterig. Dunkel cochenilleroth bis schwärzlich bleigrau, bisweilen schwarz, blau oder bunt angelaufen, hat metallischen Diamantglanz, ist durchscheinend bis undurchsichtig, hat kirsch- bis cochenillerothen Strich, $H. = 2,0$ bis $2,5$ und $G. = 5,70$ bis $5,85$. Ist nach einer Reihe von Analysen von verschiedenen Fundorten⁴⁾ und den von E. Bethwisch⁵⁾ $3Ag_2S \cdot Sb_2S_3$, bisweilen etwas Arsen enthaltend. Vor dem Löthrohre ist er auf Kohle leicht schmelzbar, SO_2 und Antimonrauch entwickelnd, die Kohle weiss beschlagend, und giebt ein Silberkorn. In Salpetersäure ist er löslich, S und Sb_2O_3 ausscheidend; Kalilauge zieht Schwefelantimon aus, welches durch Säuren orange gelb gefällt wird. *Kt.*

Pyrazin nennt Knorr das Tetrahydropyrazol $\text{HN} \begin{array}{c} \text{NH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_2 \end{array}$ (*s. S. 907*). Mason⁶⁾

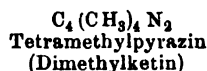
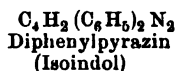
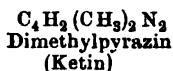


Von beständigen Derivaten des Pyrazins ist bis jetzt das Xenylendihydropyrazin



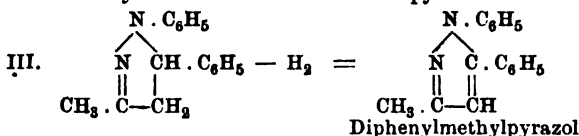
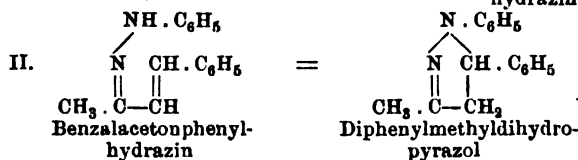
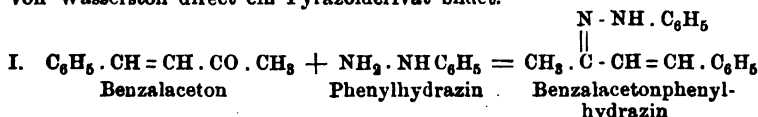
¹⁾ Pogg. Ann. 3, S. 453. — ²⁾ JB. Berzel. 12, S. 174. — ³⁾ Zeitschr. dt. geolog. Ges. 22, S. 369. — ⁴⁾ C. Rammelsberg, Mineralchem. 2, S. 96. — ⁵⁾ Jahrb. Min. 4, Beilagebd. S. 31.

⁶⁾ Ber. 1887, S. 267. — ^{**)} Ebend. S. 425.



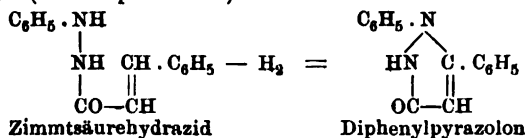
C. H.

Pyrazol, richtiger **Pyrazol**, nennt Knorr^{1) 2)} die Muttersubstanz einer Reihe von Verbindungen, welche zuerst bei der Einwirkung von Phenylhydrazin auf den Benzoylacetessigester gewonnen wurden und welche auch bei der Einwirkung von Phenylhydrazin auf Benzoylacetone und wahrscheinlich auf die meisten β -Diketone der Formel $\text{R} \cdot \text{CO} \cdot \text{CHR} \cdot \text{CO} \cdot \text{R}$ entstehen. Pyrazolderivate bilden sich ferner beim Zusammentreffen der meisten ungesättigten Ketone und Aldehyde der Formeln $\text{R} \cdot \text{CO} \cdot \text{CR} = \text{CHR}$ und $\text{HCO} \cdot \text{CR} = \text{CHR}$ und des Epichlorhydrins⁷⁾ mit primären aromatischen Hydrazinen. Es entsteht zuerst eine Verbindung des Hydrazins mit dem Keton oder Aldehyd unter Wasseraustritt, die sich entweder einfach in das isomere Dihydropyrazol oder Pyrazolin umlagert, oder unter Austritt von Wasserstoff direct ein Pyrazolderivat bildet.



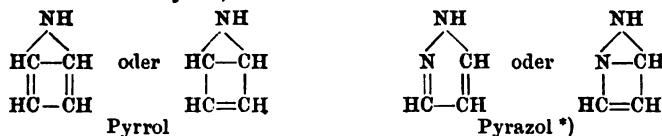
Lässt man an Stelle der ungesättigten Ketone oder Aldehyde die entsprechenden ungesättigten Säuren, an Stelle der Diketone, β -Ketonsäuren auf primäre aromatische Hydrazine einwirken, so erhält man sauerstoffhaltige Pyrazole oder Pyrazolone.

So verwandelt sich das Hydrazid der Zimmtsäure bei der Destillation in D phenylpyrazolon (Schmelzpunkt 251°)



So sind ferner die aus Acetessigester und Phenylhydrazin gewonnenen und Bd. IV, S. 1062 unter Oxymethylchinizin beschriebenen Producte nach neueren Beobachtungen als wirkliche Pyrazolonderivate zu betrachten.

Das Pyrazol steht in derselben Beziehung zum Pyrrol wie das Pyridin zum Benzol, d. h. es ist ein Pyrrol, in welchem ein Methin durch Stickstoff ersetzt ist:

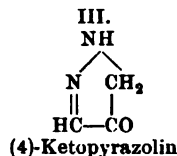
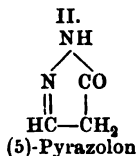
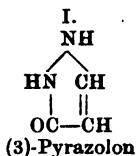


Pyrazol: ¹⁾ Knorr, Ber. 1885, S. 310. — ²⁾ Knorr, Ann. Chem. 238, S. 137 bis 219. — ³⁾ Knorr u. Blank, Ber. 1885, S. 311. — ⁴⁾ E. Fischer u. Bülow, Ebend. 1885, S. 2135. — ⁵⁾ Knorr u. Jödicke, Ebend. 1885, S. 2256. — ⁶⁾ Knorr u. Blank, Ebend. 1885, S. 931. — ⁷⁾ Balbiano, Chem. Centr. 1887, S. 567.

*) Was die Nomenclatur der Pyrazolonderivate betrifft, so ist dieselbe ganz den Pyrrol-derivaten entsprechend. Die Dihydropyrazole der Formel $\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_2$ werden Pyrazoline, das Tetrahydropyrazol $\text{C}_4\text{H}_8\text{N}_2$ Pyrazin, abgekürzt aus Pyrazolidin, genannt.

Um die Stellung der substituierenden Gruppen in diesen Kernen angeben zu können, werden die fünf Glieder mit den Zahlen 1 bis 5 bezeichnet, indem man die Zählung mit den beiden Stickstoffgliedern beginnt, im Sinne des nebenstehenden Schemas. Bei allen Pyrazolderivaten, die sich vom Phenylhydrazin ableiten, erscheint es zweckmässig, dasjenige Stickstoffatom mit 1 zu bezeichnen, mit welchem das Phenyl direct verbunden ist. So ist das aus dem Benzoylacetone gewonnene Diphenylmethylpyrazol (1,3)-Diphenyl-(5)-methylpyrazol, die isomere Base aus Benzalacetophenylhydrazin (1,5)-Diphenyl-(3)-methylpyrazol. Die daraus durch Reduction mit Natrium in Alkohol erhaltenen Basen sind (1,3)-Diphenyl-(5)-methylpyrazolin und (1,5)-Diphenyl-(3)-methylpyrazolin.

Die sauerstoffhaltigen Pyrazolinderivate werden, wenn sie, wie es bei I. und II. der Fall ist, die CO-Gruppe mit Stickstoffatomen verbunden enthalten,



Pyrazolone genannt. Die Form III, in welcher eine wirkliche Ketongruppe vorkommt, kann als (4)-Ketopyrazolin bezeichnet werden.

Von Pyrazolderivaten sind bis jetzt folgende näher untersucht:

Phenylpyrazol⁷⁾ $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}_2\text{C}_3\text{H}_3 = \begin{array}{c} \text{N}(\text{C}_6\text{H}_5) - \text{CH} \\ || \\ \text{N} = \text{CH} - \text{CH} \end{array}$ bildet sich beim vierstün-

digen Kochen von Epichlorhydrin (10 Thln.) mit Phenylhydrazin (24 Thln.) und trockenem Benzol (30 com). Man destillirt, nachdem sich in schönen glänzenden, in Wasser löslichen Blättchen salzsaures Phenylhydrazin abgeschieden hat, ab unter schliesslicher Steigerung der Temperatur auf 140° bis 160°, wobei zuletzt eine ziemlich lebhafte Reaction erfolgt. Nach Aufheben derselben wird durch Wasserdampf ein gelbes Oel übergetrieben, das, durch Waschen mit Salzsäure gereinigt, bei 242° bis 244° destillirt. Es löst sich nicht in Wasser, dagegen in Alkohol und rauchender Salzsäure. Das Chloroplatinat $(\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2 \cdot \text{HCl})_2 \text{PtCl}_4$ bildet schöne gelbrothe Nadeln. Mit Natrium und Alkohol reducirt, zeigt sie mit Chromsäure die Pyrazolreaction. Mit Jodäthyl giebt sie ein in weissen, federartigen Blättchen krystallisirendes Ammoniumjodid $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{J}$ vom Schmelzpunkt 116° bis 117° 7).

Diphenylmethylpyrazolcarbonsäureester $\text{C}_{19}\text{H}_{13}\text{N}_2\text{O}_2$ entsteht bei der Einwirkung von Phenylhydrazin auf Benzoylacetessigester³⁾. Krystalle vom Schmelzpunkt 121° bis 122°, löslich in Chloroform, heissem Alkohol, Ligroin und starken Säuren. Die durch Verseifen daraus glatt entstehende

Diphenylmethylpyrazolcarbonsäure $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2$ schmilzt bei 205°, löst sich leicht in Alkalien, Aether, Chloroform, Benzol und Toluol, nicht in Wasser und verdünnten Säuren. Am besten krystallisirt sie aus Ligroin, Schwefelkohlenstoff und Essigsäure. — Das Kaliumsalz $\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{N}_2\text{O}_2 \cdot \text{K}$ bildet derbe Krystalle. — Das Silbersalz $\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{N}_2\text{O}_2 \cdot \text{Ag}$ ist lichtbeständig, schmilzt bei 222°, durch Erhitzen der Säure auf 240° bis 260° geht Kohlensäure fort und es entsteht

(1,3)-Diphenyl-(5)-methylpyrazol $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{N}_2 = \begin{array}{c} \text{N}(\text{C}_6\text{H}_5) - \text{C}(\text{CH}_3) \\ || \\ \text{N} = \text{C}(\text{C}_6\text{H}_5) - \text{CH} \end{array}$, das

sich auch direct beim Erhitzen von Benzoylacetone mit Phenylhydrazin bildet⁴⁾, ein dickflüssiges Oel, das bei 335° unzersetzt destillirt. Es ist eine schwache tertiäre Base, indifferent gegen salpetrige Säure. Chlorwasserstoffsäures und salpetersaures Salz sind leicht löslich, und krystallisiren in hübschen Nadelchen, das erstere giebt mit den meisten Metallchloriden schön krystallisirbare Doppelsalze. Das Platinchloriddoppelsalz $(\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{N}_2)_2\text{PtCl}_6 + \text{H}_2\text{O}$ bildet orangerothe Nadeln. Mit Jodmethyl vereinigt es sich zu einem Jodmethylat $\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{N}_2\text{J}$, das bei 187° schmilzt, schwer löslich in Wasser, unlöslich in Aether, Benzol, Toluol, Ligroin, löslich in Alkohol und Chloroform ist. Das aus der durch Silberoxyd freigemachten Ammoniumbase mit Salzsäure und Platinchlorid erhaltene Platinchloriddoppelsalz $(\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{N}_2\text{O})_2\text{PtCl}_6$ krystallisirt in schönen orangerothen Nadeln. Mit Brom entsteht ein Bromsubstitutionsproduct $\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{N}_2\text{Br}$, das bei 75° schmilzt, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Aether und Chloroform ist.

Das Diphenylmethylpyrazol lässt sich durch saure Reductionsmittel nicht reduciren, durch Natrium in Alkohol wird es in Dihydrodiphenylmethylpyrazol oder Diphenylmethylpyrazolin $C_{16}H_{16}N_2$ übergeführt. Prächtige, mehrere Centimeter lange Prismen (aus Aether) vom Schmelzpunkt 109° , löslich in starken Säuren, leicht löslich in Alkohol, Benzol, Ligroin, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, unlöslich in Wasser. Salpetrige Säure und andere Oxydationsmittel giebt eine intensiv rothe Färbung⁵⁾. Allgemeine Reaction auf Pyrazoline.

p-Nitrodiphenylmethylpyrazolcarbonsäure. Der Aethylester dieser Säure, $C_{19}H_{17}N_3O_4$ entsteht in analoger Weise bei der Einwirkung von Phenylhydrazin auf p-Nitrobenzoylacetessigester in schwach gelb gefärbten Krystallen vom Schmelzpunkt 128° , löslich in heissem Alkohol, Aether, Chloroform und Eisessig. Die freie Säure $C_{17}H_{15}N_3O_4$ bildet irisirende Blättchen vom Schmelzpunkt 202° . Die Salze der Alkalien werden durch überschüssiges Alkali in feinen Nadeln gefällt. Die Salze der Erdalkalien und Schwermetalle bilden krystallisirende Niederschläge. Ueber den Schmelzpunkt erhitzt, scheidet sich Kohlensäure ab, und es entsteht

p-Nitrodiphenylmethylpyrazol $C_{16}H_{15}N_3O_2$, dickes, schwach gelb gefärbtes Oel, dessen Platinchloriddoppelsalz $(C_{16}H_{15}N_3O_2HCl)_2PtCl_4$ in feinen Nadelchen krystallisiert. Durch Reduction der Nitropyrazolcarbonsäure mit Zinnchlorür bildet sich

p-Amidodiphenylmethylpyrazolcarbonsäure $C_{17}H_{15}N_3O_2$. Krystallinische Flocken vom Schmelzpunkt 251° ; unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether, sowie in Alkalien und Säuren. Beim Erhitzen über den Schmelzpunkt entweicht Kohlensäure und es bildet sich wahrscheinlich p-Amidodiphenylmethylpyrazol als schweres Oel⁶⁾.

o-Nitrophenylmethylpyrazolcarbonsäure⁵⁾. Der Aethylester $C_{19}H_{17}N_3O_4$ bildet sich analog mit dem o-Nitrobenzoylacetessigester. Hübsche Blättchen vom Schmelzpunkt 146° und von ähnlichen Eigenschaften wie die isomere Paraverbindung. Die freie Säure $C_{17}H_{15}N_3O_4$ schmilzt bei 218° . Die Salze der Schwermetalle sind schwer lösliche, krystallinische Niederschläge. Das durch Kohlensäureabspaltung gewonnene

o-Nitrodiphenylmethylpyrazol $C_{16}H_{13}N_3O_2$ destillirt unter 70 mm Druck bei 285° unersetzt über, erstarrt sehr schwer und krystallisiert aus Alkohol in irisirenden Blättchen vom Schmelzpunkt 95° . Die Base scheint in mehreren Formen zu krystallisiren. Bei längerem Stehen unter verdünntem Alkohol bilden sich bald feine Nadelchen, bald derbe Prismen, welche bei 105° schmelzen. Das Platinchloriddoppelsalz $(C_{16}H_{13}N_3O_2HCl)_2PtCl_4$ bildet derbe, orangerothe Krystalle vom Schmelzpunkt 198° .

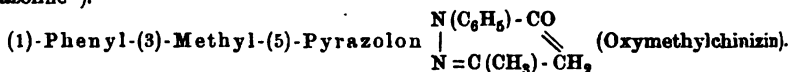
Durch Reduction der o-Nitropyrazolcarbonsäure mit sauren Reductionsmitteln entsteht nicht die Amidosäure, sondern das Anhydrid derselben, $C_{17}H_{13}N_3O$. Feine Nadeln vom Schmelzpunkt 261° . Unlöslich in Wasser, Alkalien und verdünnten Säuren, leicht löslich in Alkohol, Chloroform und Eisessig, schwer löslich in Aether. Bei der Reduction mit Natrium und Alkohol wird es in einen wasserstoffreicheren Körper verwandelt, der sich in concentrirter Schwefelsäure mit tiefgrüner Farbe löst.

Isodiphenylmethylpyrazolcarbonsäure⁶⁾ $C_{17}H_{14}N_2O_2$. Ihr Ester entsteht bei der Einwirkung von Phenylhydrazin auf Benzylacetessigester in gut ausgebildeten Krystallen vom Schmelzpunkt 110° ; leicht löslich in Chloroform, Aether, Benzol, Schwefelkohlenstoff und heissem Alkohol. Die durch Verseifen frei gemachte Säure schmilzt bei 194° unter starker Kohlensäureentwicklung. Sie ist unlöslich in Wasser und verdünnten Säuren, leicht löslich in concentrirten Säuren, Alkalien, Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff. Die Alkalisalze werden durch überschüssiges Alkali in flimmernden Blättchen gefällt. Die Salze der Schwermetalle sind meistens schwer lösliche Niederschläge. Das durch Kohlensäureabspaltung daraus entstehende

(1,5)-Diphenyl-(3)-methylpyrazol $\begin{array}{c} N(C_6H_5) - C(C_6H_5) \\ | \\ N = C(CH_3) - CH \end{array}$ ist ein dickflüssiges

Oel vom Siedepunkt 365° unter 731 mm Bar., das nach einiger Zeit krystallinisch erstarrt und dann bei 47° schmilzt. Besonders charakteristisch ist das Zinnchlorür- (büschelförmig gruppirte Nadeln) und das Platinchloriddoppelsalz (derbe rothe Prismen). Das Jodmethylat schmilzt bei 192° , krystallisiert aus heissem Wasser in concentrisch gruppirten Nadeln. Das aus der freien Ammoniumbase erhaltene Platinchloriddoppelsalz bildet orangerothe Nadeln vom Schmelzpunkt 229° . Es bildet sich auch direct²⁾ bei der Einwirkung des Benzalacetons auf Phenylhydrazin beziehungsweise bei der Destillation des bei dieser Reaction zuerst

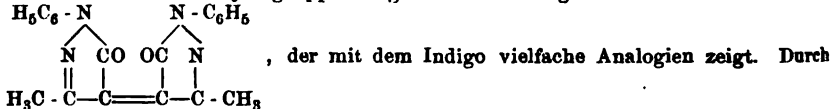
gebildeten Benzalacetophenylhydrazins $C_6H_5 \cdot NH \cdot N = C(CH_3)CH = CHC_6H_5$ eines hübsch krystallisirenden, bei 156° schmelzenden Körpers ²⁾. Daneben findet sich stets in reichlicher Menge das um zwei Wasserstoffatome reichere Diphenylmethylpyrazolin $C_{16}H_{16}N_2$, das leicht krystallisiert, bei 114° schmilzt und blau fluorescirende Lösungen giebt. Gegen Oxydationsmittel verhält es sich wie alle Pyrazoline ²⁾.



Zu dem schon Bd. IV, S. 1063 Angegebenen ist noch ergänzend hinzuzufügen: Das chlorwasserstoffsäure Salz $C_{10}H_{11}N_2OCl + H_2O$ krystallisiert aus heisser Salzsäure in wohl ausgebildeten Prismen vom Schmelzpunkt 96° . — Das Platinchloriddoppelsalz $(C_{10}H_{11}N_2O)_2PtCl_6 \cdot 4H_2O$ bildet gelbrothe, gegen 110° schmelzende Prismen.

Den sauren Charakter verdankt das Phenylmethylpyrazolon der Methylengruppe, welche wie ein Acetessigeste befähigt ist, Wasserstoff gegen Metalle auszutauschen. — Das Kobaltsalz $(C_{10}H_9N_2O)_2Co$ fällt als ultramarinblauer Niederschlag, — das Kupfersalz fällt in chocoladebraunen Flocken, in der Hitze als hellbrauner Niederschlag. — Das Silbersalz $C_{10}H_9N_2O \cdot Ag$ stellt einen weissen, stark lichtempfindlichen Niederschlag dar. — Das Silberdoppelsalz $C_{10}H_9N_2O \cdot Ag + C_{10}H_9N_2O$ entsteht als hübsch krystallisirender Niederschlag, wenn Silbernitrat und Phenylmethylpyrazolon in wässriger Lösung zusammen treffen. — Das Aethylendiaminsalz $C_2H_4N_2H_4(C_{10}H_9N_2O)_2$ krystallisiert in glitzernden Nadeln, die, rasch erhitzt, bei 204° schmelzen, löslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol sind.

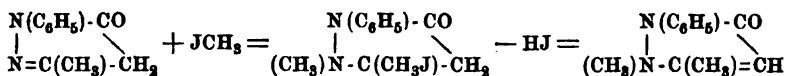
Wie die Metallverbindungen des Acetessigesters bei der Einwirkung von Alkylhalogenüren das Metallatom durch Alkyl ersetzen lassen, so kann man die Metallsalze des Phenylmethylpyrazolons dazu benutzen, um Alkyle in die Methylengruppe einzuführen. Auch die der Bildung des Diacetsuccinsäureesters analoge Reaction lässt sich beim Phenylmethylpyrazolon ausführen, indem es gelingt, durch Einwirkung von Jod auf das Silbersalz durch Eliminirung des Metalles zwei Moleküle zu einem Bis-Phenylmethylpyrazolon zu verketteten, demselben Körper, der schon früher als Di-Oxymethylchinizin bei der Einwirkung von Phenylhydrazin auf Diacetbernsteinsäureester, oder beim Kochen des Phenylmethylpyrazolons mit überschüssigem Phenylhydrazin entstehend, beschrieben worden ist. Stärkere Oxydationsmittel, wie Eisenchlorid, nehmen beide Wasserstoffatome der Methylengruppe weg unter Bildung eines blauen Farbstoffs



Umsetzung des Natriumsalzes des Phenylmethylpyrazolons mit Diazobenzolchlorid entsteht ein Azokörper von der Formel $\square CH \cdot N = N \cdot C_6H_5$, durch Umsetzung

mit Chloroform ein Körper $CH(C_{10}H_9N_2O)_3$ oder $CH \begin{array}{c} \nearrow C_{10}H_9N_2O \\ \searrow C_{10}H_9N_2O \end{array}$. Durch Einwirkung von Brom lassen sich successive zwei Bromatome in das Methylene einführen, die wieder durch Reduction mit Zinn und Salzsäure durch Wasserstoff ersetzt werden können. Mit Aldehyden sowie mit Phthalsäureanhydrid entstehen rothe Farbstoffe. Mit Ketonen entstehen ähnliche Condensationsproducte. Die Einwirkung der salpetrigen Säure führt zu einem Isonitrosopyrazolon, das schon früher beschrieben worden ist. Phosphorpentachlorid eliminirt nicht den Sauerstoff, sondern liefert dasselbe Dichlorsubstitutionsproduct, das sich auch durch directes Einleiten von Chlor in die Chloroformlösung des Pyrazolons erhalten lässt. Das einzige Mittel der Eliminirung des Sauerstoffs ist die Zinkstaubdestillation, wodurch (1)-Phenyl-(3)-methylpyrazol neben Anilin, Benzol und anderen Kohlenwasserstoffen gebildet wird.

Von besonderem Interesse ist das Verhalten des Phenylmethylpyrazolons bei der Methylierung. Während in alkalischer Lösung zwei Methylgruppen successive in das Methylene eintreten, findet bei der Einwirkung des Jodmethyls in methylalkoholischer Lösung die Bildung von Antipyrin statt, das, wie dessen Reactionen zeigen, Methyl an Stickstoff gebunden enthält, und in welchem nicht mehr die Methylengruppe, sondern die Methingruppe enthalten ist. Wahrscheinlich findet zunächst Addition von Jodmethyl statt, und das Zwischenproduct spaltet beim Erhitzen Jodwasserstoff ab, entsprechend dem Schema:



(1)-Phenyl-(3,4)-dimethyl-(5)-pyrazolon entsteht analog aus Phenylhydrazin und Methylacetessigester. Es ist schon früher als Py 1,2,3-Dimethyloxychinizin beschrieben (Bd. IV, S. 1065). Auch das (1)-Phenyl-(3)-Methyl-(4)-Aethyl-(5)-pyrazolon (Py 1,2,3-Methyläthyl oxychinizin), sowie der (1)-Phenyl-(3)-Methyl-(5)-pyrazolon-(4)-essigsäureester (Py 1,3,2-Methyloxychinizinessigsäureester) sind schon früher (Bd. IV, S. 1065) beschrieben.

Phenyltrimethylpyrazolon, (1)-Phenyl-(3)-Methyl-(4)-dimethylpyrazolon $\begin{array}{c} \text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{-CO} \\ | \\ \text{N}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{-C}(\text{CH}_3)_2 \end{array}$ bildet sich durch Methylierung des Phenylmethyl-

und Phenyldimethylpyrazolons in alkalischer Lösung oder durch Einwirkung von Dimethylacetessigester auf Phenylhydrazin. Quadratische Krystalle vom Schmelzpunkt 55° bis 56°, unlöslich in Alkalien und verdünnten Säuren, löslich in starken Säuren, aus deren Lösung es durch Wasser wieder ausgefällt wird. In Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform ist es leicht löslich. Gegen salpetrige Säure, Eisenchlorid und Jodmethyl verhält es sich indifferent. Durch Natrium und Alkohol wird es in eine Base, wahrscheinlich Phenyltrimethylpyrazolin $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{N}_2$, übergeführt, die die Reaction der Pyrazolinbasen, mit Eisenchlorid oder Chromsäurelösung sich intensiv fuchsinroth zu färben, in ausgezeichneter Weise zeigt.

Bis-(1)-phenyl-(3)-methyl-(5)-pyrazolon (Dimethyloxychinizin s. Bd. IV, S. 1064) $\begin{array}{c} \text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{-CO} \quad \text{CO} \quad \text{CO} \quad \text{N}(\text{C}_6\text{H}_5) \\ | \quad | \quad | \quad | \\ \text{N}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{-CH-CH-C}(\text{CH}_3)=\text{N} \end{array}$ entsteht bei der Einwirkung gelind

oxydirender Mittel auf Phenylmethylpyrazol, am besten beim Kochen mit Phenylhydrazin. Für die Beurtheilung seiner Constitution ist namentlich die Bildung desselben aus Phenylmethylpyrazolonsilber und Jod, sowie aus dem Diacetbernsteinsäureester und Phenylhydrazin von Bedeutung. Rauchende Schwefelsäure verwandelt es in eine Disulfosäure $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{O}_2 \cdot (\text{SO}_3\text{H})_2$. Es lässt sich als das Indigweiss der Pyrazolreihe betrachten, und durch oxydirende Agentien (Eisenchlorid, Platinchlorid, Bromwasser, Salpetersäure etc.) in einen indigblauen Farbstoff, das Pyrazolblau (Dichinizinblau, Bd. IV, S. 1064) $\begin{array}{c} \text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{-CO} \quad \text{CO} \quad \text{CO} \quad \text{N}(\text{C}_6\text{H}_5) \\ | \quad | \quad | \quad | \\ \text{N}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{-C}=\text{C-C}(\text{CH}_3)=\text{N} \end{array}$

überführen, das aus Chloroform und Aether in violetten Nadelchen krystallisirt, in seinem physikalischen und chemischen Verhalten manche Aehnlichkeit mit dem Indigo hat und sich von demselben nur durch seine grosse Unbeständigkeit unterscheidet. Concentrirte Salpetersäure oxydirt ihn in der Wärme zu einem dunklen Oel, mit Brom addirt er sich zu einem gelben erstarrenden Oel, aus dem sich der Farbstoff wieder leicht regenerirt.

Bis-(1)-phenyl-(3)-dimethyl-(5)-pyrazolon $\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{N}_4\text{O}_2$ und Bis-(1)-phenyl-(3)-methyl-(4)-äthyl-(5)-pyrazolon $\text{C}_{24}\text{H}_{26}\text{N}_4\text{O}_2$ entstehen in analoger Weise aus den entsprechenden Pyrazolonen durch Oxydation mit salpetriger Säure. Sie sind schon früher (Bd. IV, S. 1065) als Azodi-Py 1,2,3-Dimethyloxychinizin und Azodi-Methyläthyl oxychinizin beschrieben.

(1)-Phenyl-(3)-methyl-(4)-brom-(5)-pyrazolon $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2\text{OBr}$ bildet sich beim Bromiren des Phenylmethylpyrazolons in Eisessiglösung. Derbe Kryställchen vom Schmelzpunkt 128° bis 130°, leicht löslich in Alkalien und verdünnten Säuren, unlöslich in Wasser, schwer löslich in Aether, leicht in Eisessig und Chloroform. Geht sehr leicht in Pyrazolblau über.

(1)-Phenyl-(3)-Methyl-(4)-dibrom-(5)-pyrazolon $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2\text{OBr}_2$ bildet sich bei Anwendung der doppelten Menge Brom. Derbe, glänzende Krystalle vom Schmelzpunkt 80°. Löst sich in Eisessig, Chloroform, Alkohol und Aether, dagegen nicht in Alkalien und Säuren, und ist durch sein indifferentes Verhalten gegen Oxydationsmittel ausgezeichnet.

(1)-Phenyl-(3)-methyl-(4)-dichlor-(5)-pyrazolon $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2\text{OCl}_2$ bildet sich beim andauernden Einleiten von Chlor in die Chloroformlösung des Phenylmethylpyrazolons oder beim Behandeln desselben mit Phosphorpentachlorid. Weisse Krystallmasse, vom Schmelzpunkt 61°.

(1)-Phenyl-(3)-methyl-(4)-benzyliden-(5)-pyrazolon $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2\text{O}(\text{CH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5)$ bildet sich bei der Einwirkung von Benzaldehyd auf Phenylmethylpyrazolon unter Austritt von Wasser, und krystallisirt aus starker Essigsäure in tieforangerrothen Prismen vom Schmelzpunkt 106° bis 107°.

(1)-Phenyl-(3)-methyl-(4)-styrylen-(5)-pyrazolon $C_{10}H_8N_2O(CH.C_6H_5)$ entsteht in analoger Weise mit Zimmtaldehyd. Violettrothe, flache Nadeln vom Schmelzpunkt 159° .

(1)-Phenyl-(3)-methyl-(4)-isopropylen-(5)-pyrazolon $C_{10}H_8N_2O.C(CH_3)_2$ bildet sich beim Kochen des Phenylmethylpyrazolons mit überschüssigem Aceton. Gelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 117° . Bei Anwendung äquivalenter Mengen Aceton und Phenylmethylpyrazolon erhält man

(4)-Isopropylen-bis-(1)-phenyl-(3)-methyl-(5)-pyrazolon $(C_{10}H_8N_2O)_2.C(CH_3)_2$. Farblose, rautenförmige Krystalle vom Schmelzpunkt 136° , in kaltem Alkali leicht löslich.

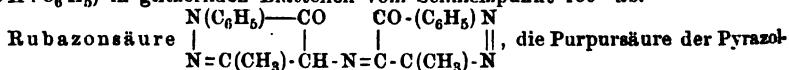
(1)-Phenyl-(3)-methylpyrazolon-(4)-azobenzol $C_{10}H_8N_2O(N_2.C_6H_5)$ bildet sich bei der Einwirkung von Salzen des Diazobenzols auf die alkalische oder essigsäure Lösung des Phenylmethylpyrazolons. Orangerothe Nadeln mit blauem Reflex. Schmelzpunkt 155° .

(1)-Phenyl-(3)-methyl-(4)-isonitroso-(5)-pyrazolon ist schon früher (Bd. IV, S. 1063) als Py 2, 1, 3-Isonitrosomethyloxychinizin beschrieben worden. Orange gelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 157° . Es kann als die Violerensäure der Pyrazolreihe angesehen werden. Durch Oxydation mit Salpetersäure oder salpetriger Säure wird er in

(1)-Phenyl-(3)-methyl-(4)-nitro-(5)-pyrazolon $C_{10}H_8N_2O(NO_2)$ (Bd. IV, S. 1063 als Isonitrosomethyldioxychinizin bezeichnet), die Dilitursäure der Pyrazolreihe, übergeführt. Durchsichtige Prismen vom Schmelzpunkt 127° bis 130° . Durch Reduction mit Zinn und Salzsäure oder Zink und Eisessig gehen beide in

(1)-Phenyl-(3)-methyl-(4)-amido-(5)-pyrazolon $C_{10}H_8N_2O(NH_2)$, das Uramil der Pyrazolreihe, über, dessen chlorwasserstoffsäures Salz $C_{10}H_{11}N_3O.HCl$ in hübschen Nadelchen krystallisiert. Die wässrige Lösung färbt sich an der Luft roth und scheidet rothe Flocken der Rubazonsäure ab. Beim Zusammenbringen von Phenylmethylamidopyrazolon und Benzaldehyd in essigsaurer Lösung scheidet sich

(1)-Phenyl-(3)-methylbenzyliden-(4)-amido-(5)-pyrazolon $C_{10}H_8N_2O(NCH.C_6H_5)$ in glitzernden Blättchen vom Schmelzpunkt 186° ab.

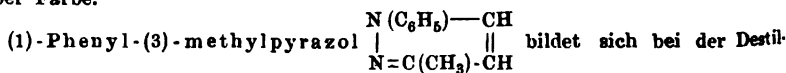


reihe, bildet sich leicht bei der Oxydation des Phenylmethylamidopyrazolons, sowie auch bei längerem Kochen des Pyrazolblaus mit Ammoniak und bei der Behandlung des Phenylmethylnitrosopyrazolons mit Natriummethylat und Jodmethyl. Rothe Nadeln (aus Eisessig) vom Schmelzpunkt 181° . Nahezu unlöslich in Wasser und verdünnten Säuren, schwer löslich in Eisessig und Alkohol, löslich in Benzol, Aether und Chloroform. In Alkalien und Ammoniak löst sie sich mit tiefvioletter Farbe. Das Ammoniumsalz stellt das Murexid der Pyrazolreihe dar. Beim Kochen mit Alkalien findet Entfärbung statt, unter Bildung von Phenyl- $N_2H.C_6H_5$

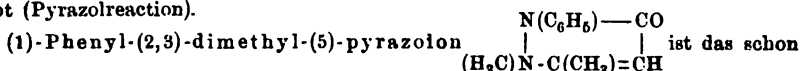
hydrazinacetylglyoxylsäure $CH_3.C-CO.CO_2H$, welche beim Ausschütteln mit Aether als gelbe, harzige Masse hinterbleibt, und durch Einwirkung von Phenylhydrazin in essigsaurer Lösung in krystallisierte Di-phenylhydrazin- $H_3C_6.HN_2.N_2H.C_6H_5$

acetylglyoxylsäure $H_3C.C-C.CO_2H$ übergeht. Feine, verwirrte, gelbe Nadelchen (aus Alkohol) vom Schmelzpunkt 212° , ihre Lösung färbt Seide ächt gelb. Lässt man ihre alkalische Lösung in verdünnte Essigsäure einfließen, so scheidet sich eine Substanz in braunen Flocken aus, welche bei 155° schmilzt und mit dem

Phenylhydrazin-(1)-phenyl-(3)-methyl-(4)-keto-(5)-pyrazolon $N(C_6H_5)-CO$
 $|$
 $N=C(CH_3)-C=N_2H.C_6H_5$, dem inneren Anhydrid der Di-phenyl-hydrazin-acetyl-glycolsäure, identisch zu sein scheint. Dieser Körper bildet sich auch leicht beim Kochen von Rubazonsäure mit Phenylhydrazin in Eisessiglösung. Goldgelbe Nadelchen vom Schmelzpunkt 155° . Löst sich erst in kochender Natronlauge mit gelber Farbe.



lation des Phenylmethylpyrazolons mit Zinkstaub, neben Anilin und einem Indol- oder Pyrrolderivat, was die Reinigung erschwert. Am besten gelangt man auf folgende Weise zum Ziele. Die schwefelsaure Lösung wird mit viel Wasser versetzt, wodurch die schwache Pyrazolbase frei gemacht wird und mit Wasserdämpfen übergetrieben werden kann; die so anilinfrei gemachte Base wird dann mit Schwefelsäure und Natriumnitrit behandelt, wodurch sich ein brauner, harziger Nitrosokörper abscheidet, während Aether eine ölige Base entzieht, welche die Fichtenholzreaction und die Blaufärbung bei der Oxydation nicht mehr zeigt. Nach nochmaliger Destillation mit Wasserdampf ist die Base rein. Sie erstarrt nach einiger Zeit krystallinisch und siedet unter 42 mm Druck bei 230°. Durch Reduction mit Natrium in Alkohol wird sie in eine wasserstoffreichere Pyrazolinbase übergeführt, welche mit Eisenchlorid oder Kaliumdichromat sich fuchsiuroth färbt (Pyrazolreaction).



Bd. IV, S. 1063 ausführlich beschriebene Antipyrin. Nachträglich seien hier noch einige Angaben über seine Salze hinzugefügt. Das Pikrat $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_5(\text{NO}_2)_3\text{OH}$ krystallisirt aus Wasser in langen gelben Nadeln vom Schmelzpunkt 188°. — Das ferrocyanwasserstoffsäure Salz $(\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O})_2 \cdot \text{H}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ ist ein weisser krystallinischer Niederschlag, der aus heissem Wasser in kurzen Prismen krystallisirt. — Das Platindoppelsalz $(\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O})_2\text{PtCl}_6 + 2\text{H}_2\text{O}$ bildet gelbrothe Prismen.

(1)-Phenyl-(2,3,4)-trimethyl-(5)-pyrazolon, Methylantipyrin bildet sich beim Erhitzen des (1)-Phenyl-(3,4)-dimethyl-pyrazolons mit Jodmethyl und Methylalkohol. Allmählig krystallisirendes Oel, Schmelzpunkt 82° bis 83°, leicht löslich in Wasser, Alkohol und Chloroform, schwer löslich in Aether, Ligroin und concentrirter Natronlauge. Eisenchlorid färbt die Lösung violettroth. Ferrocyanalkium giebt einen weissen krystallinischen Niederschlag. Das Pikrat bildet kugelige Aggregate seidenweicher gelber Nadeln vom Schmelzpunkt 94°. Es ist indifferent gegen salpetrige und Salpetersäure.

Von den Salzen des Bisantipyrins (Diantipyrin, Bd. IV, S. 1064) sind noch als besonders charakteristisch zu erwähnen: das Pikrat, feine Nadeln vom Schmelzpunkt 181°. — Das chlorwasserstoffsäure Salz $\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{N}_4\text{O}_2 \cdot 2\text{HCl} + 2\text{H}_2\text{O}$, grosse Krystalle des monoklinen Systems. — Das Platinchloriddoppelsalz $(\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{N}_4\text{O}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{PtCl}_6 + \text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{N}_4\text{O}_2 \cdot 2\text{HCl}$, orangerothe, derbe Prismen.

Nitrosoantipyrin $\text{C}_{11}\text{H}_{11}(\text{NO})\text{N}_2\text{O}$ wird durch kochende Alkalien unter Abscheidung von symmetrischem Methylphenylhydrazin zersetzt.

Antipyrindibromid $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O} \cdot \text{Br}_2$ fällt auf Zusatz von Aether zu der mit 1 Mol. Brom versetzten Chloroformlösung des Antipyrins als rasch erstarrendes Oel aus. Schmelzpunkt 150°. Unlöslich in Aether und Ligroin, leicht löslich in Alkohol und Chloroform. In Berührung mit Wasser zersetzt es sich in Bromwasserstoff und Bromantipyrin $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{BrN}_2\text{O}$, das aus viel heissem Wasser in prächtigen Nadeln vom Schmelzpunkt 117° krystallisirt. Leicht löslich in Alkohol, Chloroform und heissem Toluol.

C. H.

Pyrazolblau s. unter Pyrazol (S. 911).

Pyrazolin, Pyrazolon s. unter Pyrazol (S. 908).

Pyrazolreaction s. unter Pyrazol (S. 909).

Pyrelain syn. Brenzöle s. Bd. II, S. 209.

Pyren $\text{C}_{16}\text{H}_{10} = \text{C}_8\text{H}_5 : \text{C}_{10}\text{H}_5$. Dieser Kohlenwasserstoff wurde zuerst von Laurent¹⁾ 1837 in den letzten Destillationsproducten eines Theers, welcher bei der Bereitung von Leuchtgas aus Fetten und Oelen erhalten wurde, und später auch im Steinkohlentheer¹⁾ aufgefunden. Die Reindarstellung des Kohlenwasserstoffs aus dem Steinkohlentheer gelang erst Gräbe²⁾, welcher auch die richtige Zusammensetzung $\text{C}_{10}\text{H}_{10}$ erkannte. Goldschmidt³⁾ 4) fand Pyren in dem „Stupp“, einem Nebenproduct der Quecksilberdarstellung, aus Idrialit. Die Constitution des Kohlenwasserstoffs und seine Beziehungen zum Naphtalin wurden von E. Bamberger und M. Philip⁶⁾ aufgeklärt.

Pyren: ¹⁾ Laurent, Ann. ch. phys. [2] 66, p. 136; [2] 72, p. 426. — ²⁾ Gräbe, Ann. Chem. 158, S. 285; Ber. 1870, S. 152, 742. — ³⁾ G. Goldschmidt, Ber. 1877, S. 2022. — ⁴⁾ G. Goldschmidt u. v. Schmidt, Wien. Acad. Ber. 1883, S. 7. — ⁵⁾ E. Bamberger u. M. Philip, Ann. Chem. 240, S. 147; Ber. 1886, S. 1427, 1995,

Pyren bildet sich bei der trocknen Destillation der Steinkohlen, der Quecksilberbranderze und der Petroleumrückstände⁶⁾ und ist in den höchstaiedenden Antheilen der Theere enthalten. — Aus vielen seiner Derivate lässt es sich beim Glühen mit Zinkstaub oder Kalk zurückbilden.

Zur Darstellung des Pyrens dienen die über 360° siedenden Bestandtheile des Steinkohlentheers, welche ein gelbes, krystallinisches, etwas fettiges Gemisch mehrerer Kohlenwasserstoffe darstellen. Die erste Trennung wird mit Schwefelkohlenstoff²⁾ bewirkt, welcher Chrysen nicht löst; die Lösung wird eingedampft, und der Rückstand in kalter, oder sehr verdünnter, warmer, alkoholischer Lösung mit in Alkohol gelöster Pikrinsäure versetzt. Die leichte Bildung und die Schwerlöslichkeit der Pyren-Pikrinsäure ermöglichen allein die Reindarstellung des Kohlenwasserstoffs. An Stelle des Schwefelkohlenstoffs kann auch das Rohproduct mit der fünffachen Menge Alkohol ausgekocht und der beim Erkalten erhaltene Krystallbrei nach gutem Absaugen zur Darstellung der Pyren-Pikrinsäure verwandt werden⁷⁾. Die letztere wird so oft aus Alkohol umkrystallisirt, bis der Schmelzpunkt bei 217° liegend gefunden wird. Durch Behandeln mit wässrigem Ammoniak wird der Kohlenwasserstoff abgeschieden und mehrmals aus Alkohol unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt, bis der constante Schmelzpunkt 148° bis 149° erreicht ist⁷⁾. — Aus dem „Stuppfett“, einem Destillat des Stupps, welches reich an Phenanthren und Pyren ist, haben einige Forscher^{3) 4) 5)} den Kohlenwasserstoff in ähnlicher Weise mit Hilfe der Pikrinsäureverbindung gewonnen, indem das Rohmaterial mit einer zur Lösung ungenügenden Menge Alkohol ausgekocht und die beim Erkalten erhaltene Krystallmasse in heisser alkoholischer Lösung mit Pikrinsäure versetzt wurde. Die sofort ausgeschiedene Säure wurde heiss von der Mutterlauge getrennt und, wie oben angegeben, weiter verarbeitet. An Stelle von Alkohol soll Steinkohlentheeröl vom Siedepunkt 140° bis 160° vorthellhafter sein zur Extraction des Stuppfettes⁶⁾.

Im reinen Zustande farblose, meist jedoch gelbliche Blättchen, oder grün fluorescirende Tafeln des monoklinen Systems, welche, nach der Basis ausgebildet, die Combination von Prisma mit Basis zeigen^{7) 8) 9)}. Aus Benzol werden grosse rhomboëderähnliche Krystalle erhalten⁶⁾. Pyren schmilzt bei 148° bis 149°⁷⁾, 149° bis 150°⁴⁾ und siedet unzersetzt oberhalb 360°. Sublimirt in farblosen Flittern. — Dampfdichte in Schwefeldampf 8,95 (ber. 6,99)^{7) 8)}. — Refraktionsäquivalent⁹⁾ des Kohlenwasserstoffs für die Linie A 126,10. — Leicht löslich in Aether, Benzol, Toluol und Schwefelkohlenstoff. 100 Thle. absoluter Alkohol lösen bei 16° 1,37 Thle., in der Siedehitze 3,08 Thle.; 100 Thle. Toluol lösen bei 18° 16,54 Thle. Pyren¹⁰⁾.

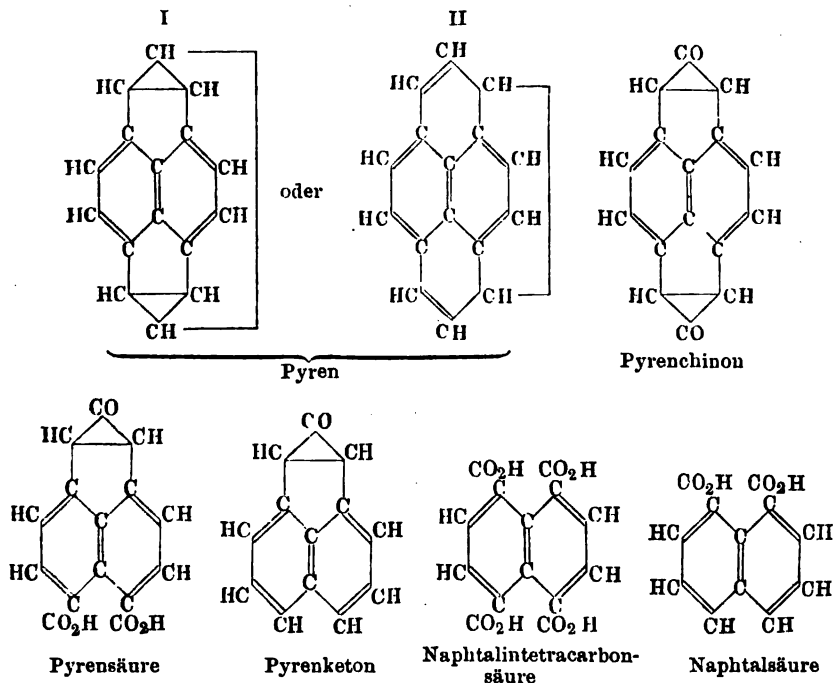
In seinem chemischen Verhalten schliesst sich Pyren in manchen Beziehungen den anderen hochsiedenden Kohlenwasserstoffen an. Es bildet leicht Additions- und Substitutionsproducte und giebt bei der Oxydation ein charakteristisches Chinon. Eigenthümlich für Pyrenderivate ist die leichte Abspaltung der Seitenketten unter Rückbildung des Kohlenwasserstoffs¹¹⁾. — Jodwasserstoff verwandelt Pyren in ein Gemisch von Hydrüren²⁾; Chlor wirkt auf in Chloroform gelöstes Pyren unter Bildung von Mono-, Di-, Tri- und Tetraderivaten ein¹¹⁾, während Antimonpentachlorid die Chloride C₁₅Cl₁₀ und C₁₄Cl₁₀ liefert¹²⁾. Mit geschmolzenem Antimontrichlorid giebt Pyren eine grüne Färbung¹³⁾. Von Bromsubstitutionsproducten sind ein Triderivat und ein Dibrompyrendibromid²⁾ bekannt. — Salpetersäure giebt je nach der Concentration in der Wärme Mono-, Di- und Tetranitroderivate^{1) 2) 14)}. — Concentrirte Schwefelsäure wirkt leicht ein unter Bildung von Mono- und Disulfosäure^{2) 11)}. — Bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch entstehen Pyrenchinon^{2) 7) 15) 6)} und Pyrensäure^{7) 8)}. Charakteristisch für den Kohlenwasserstoff ist seine Verbindung mit Pikrinsäure.

Pyren-Pikrinsäure C₁₆H₁₀·C₆H₂(NO₂)₃OH bildet sich beim Vermischen alkoholischer Lösungen von Pyren und Pikrinsäure schon in der Kälte⁷⁾. Aus heissen Lösungen scheidet sie sich in laugen, glänzenden, rothen Nadeln aus, welche bei 222°⁷⁾ schmelzen. — Wenig löslich in kaltem Alkohol, leichter in

3036. — ⁶⁾ L. Prunier, Ann. ch. phys. 17, p. 5; JB. 1879, S. 317. — ⁷⁾ Hintz, Dissertation Strassburg 1878; Ber. 1877, S. 2143. — ⁸⁾ W. Smith u. Davies, Chem. Soc. J. 37, p. 413; JB. 1880, S. 467. — ⁹⁾ J. H. Gladstone, Chem. Soc. J. 45, p. 241; JB. 1884, S. 289. — ¹⁰⁾ Bechi, Ber. 1879, S. 1978. — ¹¹⁾ G. Goldschmiedt u. K. Wegscheider, Monatsh. Chem. 4, S. 237. — ¹²⁾ Merz u. Weith, Ber. 1883, S. 2878. — ¹³⁾ Smith, Ber. 1879, S. 1421. — ¹⁴⁾ G. Goldschmiedt, Monatsh. Chem. 2, S. 580. — ¹⁵⁾ G. Goldschmiedt, Monatsh. Chem. 4, S. 309. — ¹⁶⁾ Atterberg, Ber. 1878, S. 1224. — ¹⁷⁾ E. Bamberger u. M. Philip, Ber. 1887, S. 241. — ¹⁸⁾ E. Bamberger, Ber. 1885, S. 865. — ¹⁹⁾ Jahoda, Monatsh. Chem. 8, S. 442, 449.

heissem, reichlich in Aether und Schwefelkohlenstoff, sehr leicht in Benzol. Beim Kochen mit verdünntem Alkohol wird die Säure nicht zersetzt, langsam beim Kochen mit Wasser, rasch mit Alkalien und Ammoniak. Pyren-Pikrinsäure unterscheidet sich durch leichte Bildung, Schwerlöslichkeit und Beständigkeit von den Pikraten anderer Kohlenwasserstoffe, und ist daher sehr geeignet zum Nachweis des Pyrens.

Constitution des Pyrens und seiner Derivate. Laurent¹⁾ gab dem von ihm entdeckten unreinen Pyren die Formel $C_{15}H_{12}$, welche von Gräbe²⁾ durch die richtige Formel $C_{16}H_{10}$ ersetzt wurde. Die Ansicht Gräbe's, dass Pyren ein Phenylennaphtalin $C_{10}H_6:C_6H_4$ sei, ebenso wie die Formeln von Atterberg¹⁶⁾, Merz und Weith¹²⁾, wonach Pyren dem Phenanthren ähnlich zusammengesetzt sei ($C_2H_2:C_{12}H_6:C_2H_2$), wurden widerlegt durch die Arbeiten von E. Bamberger und M. Philip⁶⁾. Die Oxydation des Pyrens zu Pyrenchinon und Pyrensäure, die Umwandlung dieser in Pyrenketon und Naphtalintetracarbonsäure, ferner die Oxydation des Pyrenketons zu Naphtalsäure und endlich das Verhalten dieser Derivate^{6) 17) 18)} zwingen, dem Pyren eine der folgenden Constitutionsformeln zu geben.



Für die Derivate ist die Formel I zu Grunde gelegt. Der Abbau des Pyrens bis zum Naphtalin ist aus den Formeln leicht ersichtlich.

Versuche zur Synthese des Pyrens, auf Grund vorstehender Formeln, aus Trimethylenbromid und Naphtalin gelangen ebenso wenig wie die Synthese von Dinormalpropylnaphtalin, welches beim Erhitzen Pyren geben konnte⁶⁾.

Pyrenhydrüre²⁾.

Gräbe erhielt ein Gemisch von Hydrüren durch 8- bis 10stündiges Erhitzen von 1 Thl. Pyren und $\frac{1}{2}$ Thl. amorphem Phosphor mit einem grossen Ueberschuss Jodwasserstoffsäure (Siedepunkt 127°) im geschlossenen Rohr auf 200° . Durch mehrfaches Krystallisiren aus Alkohol konnte nur ein Hexahydrür $C_{16}H_{16}$ isolirt werden. Dasselbe krystallisirt in Säulen oder Nadeln, welche bei 127° schmelzen, wenig in kaltem, leicht in heissem Alkohol, Aether und Benzol löslich sind. Gibt mit Pikrinsäure keine Verbindung. Beim Leiten durch eine glühende Röhre wird Pyren zurückgebildet. — Neben dem Hexahydrür entstehen wasserstoffreichere Kohlenwasserstoffe. — Natriumamalgame wirkt auf Pyren nicht ein.

Substitutionsproducte des Pyrens.

Bromderivate ²⁾.

Dibrompyrendibromid $C_{16}H_8Br_2 \cdot Br_2$ bildet sich, wenn fein gepulvertes Pyren unter einer Glocke einen Tag lang Bromdämpfen ausgesetzt wird. Nach dieser Zeit muss noch etwas Brom unabsorbirt vorhanden sein. Durch Krystallisation des Reactionsproductes aus Nitrobenzol werden schwach gelbe Nadeln erhalten, welche in Anilin und Nitrobenzol reichlich, in Alkohol, Benzol, Aether fast unlöslich sind.

Tribrompyren $C_{16}H_7Br_3$. Wird erhalten durch tropfenweises Zusetzen von Brom zu einer Lösung von Pyren in Schwefelkohlenstoff ²⁾ 7). Verschwindet die Färbung beim Schütteln nicht mehr, wird der ausgeschiedene Körper abfiltrirt, mit Schwefelkohlenstoff ausgekocht und der Rückstand aus Nitrobenzol krystallisirt. — Farblose Nadeln, welche in Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff und Eisessig fast unlöslich sind, von heissem Benzol wenig, reichlich aber von heissem Nitrobenzol und Anilin aufgenommen werden.

Chlorderivate ¹¹⁾.

Beim Einleiten von Chlor in eine Lösung von Pyren in Chloroform scheidet sich unter starker Salzsäureentwicklung und beträchtlicher Temperaturerhöhung krystallinische Substanz ab, welche aus einem Gemisch verschiedener Chloride mit dem hauptsächlich gebildeten Tetrachlorid besteht. Durch fractionirte Krystallisation aus Alkohol, Chloroform und Xylol werden die Chloride getrennt. — Beim Behandeln des Pyrens mit Antimonpentachlorid entstehen die Verbindungen $C_{15}Cl_{10}$ und $C_{14}Cl_{10}$ ¹²⁾.

Monochlorpyren $C_{16}H_9Cl$ entsteht in grösserer Menge, wenn die Einwirkung des Chlors nicht länger als eine Viertelstunde dauert. — Goldgelbe, lange, feine, glänzende Nadeln, welche bei 118° bis 119° schmelzen und sehr leicht von den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln aufgenommen werden. In Wasser unlöslich, in concentrirter Schwefelsäure mit veilchenblauer Fluorescenz löslich. — Giebt, mit rauchender Salpetersäure gekocht, einen Nitrokörper. — Mit überschüssiger Pikrinsäure in heissen, concentrirten, alkoholischen Lösungen zusammengebracht, entsteht nach dem Abdestilliren eines Theiles des Alkohols Monochlorpyren-Pikrinsäure $C_{16}H_9Cl \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$. Rothe Nadeln, welche bei 177° bis 178° schmelzen, leicht in Alkohol löslich sind und durch kochendes Wasser leicht zersetzt werden. Heisser Alkohol wirkt auch zersetzend ein, wenn kein Ueberschuss an Pikrinsäure vorhanden ist.

α -Dichlorpyren $C_{16}H_8Cl_2$. Schwefelgelbe, glänzende, flache Nadeln. Schmelzpunkt 154° bis 156° . Schwer in kaltem Alkohol, leicht in den übrigen organischen Lösungsmitteln löslich. Die alkoholischen Lösungen fluoresciren blau, die übrigen grün. — Giebt keine Pikrinsäureverbindung. — In heisser concentrirter Schwefelsäure mit tief veilchenblauer Fluorescenz löslich. Beim Glühen mit Aetzkalk entsteht Pyren.

β -Dichlorpyren $C_{16}H_8Cl_2$ (?). Schmelzpunkt 194° bis 196° . Schwer löslich in Alkohol und Eisessig, leichter in Chloroform. Die Substanz enthält 15 Proc. Trichlorpyren.

Trichlorpyren $C_{16}H_7Cl_3$. Dünne, verfilzte, schwach gelbstichige Nadeln. Schmelzpunkt 256° bis 257° . Leicht löslich in heissem Benzol, Xylol, Schwefelkohlenstoff, schwer in Essigsäure, Aether, Chloroform, Benzin, sehr schwer in Alkohol. In viel concentrirter Schwefelsäure beim Erwärmen mit schwach veilchenblauer Fluorescenz löslich.

Tetrachlorpyren $C_{16}H_6Cl_4$. Lange, feine, seidenglänzende, blassgelbe Nadeln, welche über 330° schmelzen, sich leicht in heissem Benzol und Xylol, und schwer in den übrigen Lösungsmitteln lösen. Gegen concentrirte Schwefelsäure ist die Verbindung sehr beständig; die Lösung zeigt eine rothe Färbung. Beim Glühen mit Kalk entsteht wenig Pyren.

Perchlorirung des Pyrens ¹²⁾. Pentachlorantimon wirkt sehr heftig auf Pyren ein unter Verkohlungen eines Theiles der Substanz. Um dies zu umgehen, wird gepulvertes Pyren in einem geräumigen Kolben mit Chlor behandelt und schliesslich auf 250° erhitzt. Die schmutzige grüne, scharf getrocknete Reactionsmasse wird mit der 25fachen Menge Antimonpentachlorid so lange im geschlossenen Rohr auf 380° erhitzt, als noch Chlorwasserstoff entweicht. Der Röhreninhalt wird durch Erwärmen mit concentrirter Salzsäure und Weinsäurelösung vom Antimon befreit und mit Benzol ausgekocht. Das beim Erkalten ausgeschiedene Chlorid wird durch Umkrystallisiren aus Ligroin in farblosen, vier-

eckigen Tafeln erhalten, welche die Zusammensetzung $C_{14}Cl_{10}$ haben. Die Verbindung schmilzt oberhalb 300^0 und löst sich leicht in heissem Benzol. — Der in Benzol ungelöst gebliebene Theil des Röhreninhaltes giebt bei der Krystallisation aus Nitrobenzol gelbliche, viereckige Täfelchen von der Zusammensetzung $C_{16}Cl_{10}$, welche oberhalb 300^0 schmelzen und in Alkohol oder Aether wenig löslich sind. — Wird die Reaktionsmasse im Rohr nochmals mit Antimonpentachlorid behandelt, entsteht nur der Körper $C_{14}Cl_{10}$. — Neben den beiden Perchloriden wird auch Perchlormethan gebildet.

Nitroderivate.

Mononitropyren $C_{16}H_9(NO_2)$. Gleiche Rauntheile Salpetersäure (spec. Gew. 1,2) und Wasser werden mit Pyren auf dem Wasserbad erwärmt²⁾; oder der fein gepulverte Kohlenwasserstoff wird mit einer durch die zweifache Menge Wasser verdünnten Salpetersäure (spec. Gew. 1,2) auf dem Sandbad erhitzt⁷⁾. Die in beiden Fällen erhaltene Schmelze wird mit Alkohol mehrmals umkrystallisirt. Nach Goldschmiedt¹⁴⁾ wird ein Gemisch von Mono- und Dinitropyren erhalten, wenn man zu einer ätherischen Pyrenlösung, die über eine concentrirte wässrige Kaliumnitritlösung geschichtet ist, langsam verdünnte Schwefelsäure zutropfen lässt. Der rothbraun gefärbte Aether wird nach 16stündigem Stehen abdestillirt und der Rückstand mit einem Gemisch gleicher Theile Chloroform und Alkohol ausgezogen. Die Lösung enthält Mononitropyren. — Gelbe oder orange-rothe Nadeln. Schmelzpunkt 148^0 bis 149^0 ¹⁴⁾; $149,5^0$ bis 150^0 ⁷⁾. Wenig löslich in kaltem Alkohol, leichter in heissem, leicht in Aether und Benzol.

Dinitropyren $C_{16}H_8(NO_2)_2$. Durch Kochen von Pyren mit Salpetersäure (spec. Gew. 1,45) wird eine Schmelze erhalten, welche, nach dem Auskochen mit Alkohol, aus Eisessig umkrystallisirt, gelbe Nadeln giebt²⁾. Bei der Darstellung von Mononitropyren nach Goldschmiedt¹⁴⁾ bleibt es nach dem Auskochen des Reactionsproductes mit einem Gemisch von Chloroform und Alkohol und mit reinem Alkohol als ein hellgelbes krystallinisches Pulver zurück. Bei 200^0 wird es braun und schmilzt über 240^0 . — Sehr schwer löslich in Alkohol, Aether, wenig in Benzol, leichter in Eisessig.

Tetranitropyren $C_{16}H_6(NO_2)_4$ ²⁾. Durch längeres Kochen von Dinitropyren mit concentrirter Salpetersäure (spec. Gew. 1,5) wird eine feste Masse erhalten, welche durch Krystallisation aus Eisessig gelbe, glänzende Blättchen oder Nadeln liefert. — Der Schmelzpunkt liegt über 300^0 . — Kaum löslich in Alkohol, wenig in Aether, Benzol, kaltem Eisessig, etwas leichter in heissem Eisessig.

Amidopyren¹⁴⁾.

Beim Kochen von Mononitropyren mit concentrirter Salzsäure und Zinnsphänen wird dasselbe allmählig heller und schliesslich fast weiss. Das gebildete salzsaure Amidopyren wird abfiltrirt, mit Salzsäure gewaschen und mit Alkohol umkrystallisirt. — Gelbliche Nadeln, welche in Alkohol mit blauer Fluorescenz löslich sind. — Durch Behandeln des salzsauren Salzes mit Ammoniak wird die in Wasser schwer lösliche Base abgeschieden. Dieselbe wird zur Reinigung in Alkohol gelöst und die mit Thierkohle gekochte Lösung mit Wasser gefällt. — Glänzende, quadratische Blättchen oder flache Nadeln, welche bei 116^0 schmelzen. — Leicht löslich in Aether, Alkohol, Benzol und Chloroform mit blauer Fluorescenz. — Die alkoholische Lösung des Chlorhydrats färbt einen Fichtenholzsapahn intensiv roth. — Ein Zinndoppelsalz konnte nicht erhalten werden. — Das Sulfat wurde aus der alkoholischen Lösung der Base als pistaziengrünes, krystallinisches Pulver gefällt. — Der Ersatz der Amidogruppe durch Hydroxyl mittelst der Diazoverbindung konnte nicht bewerkstelligt werden. — Durch Erhitzen mit Nitrobenzol, Glycerin und Schwefelsäure geht es in Pyrenolin über¹⁹⁾.

Diamidopyren¹⁹⁾ bildet sich analog bei der Reduction des Dinitropyrens mit Zinn und Salzsäure. Schön gelbe, bald sich verschmierende Verbindung. Das Sulfat $C_{16}H_9(NH_2)_2 \cdot H_2SO_4$ fällt aus der Aetherlösung der freien Base auf Zusatz von Schwefelsäure aus, ist in Wasser und Alkohol unlöslich. — Das salzsaure Salz bildet feine Nadeln.

Pyrensulfosäuren^{2) 11)}.

Pyrenmonosulfosäure $C_{16}H_9(SO_3H)$. Pyrendisulfosaures Kalium wird mit Aetzkali zusammengeschmolzen und 5 Minuten nach Eintritt der Rothfärbung die Schmelze unterbrochen. Beim Eintragen des Reactionsproductes in über-

schüssige verdünnte Schwefelsäure wird pyrenmonosulfosaures Kalium $C_{10}H_8SO_3K + H_2O$ als grünlichgelber, krystallinischer Niederschlag abgeschieden. Durch Behandeln mit verdünntem Alkohol wird es von Schmierölen getrennt und in mikroskopisch kleinen Nadeln erhalten, welche in absolutem Alkohol schwer, in verdünntem leicht löslich sind. — Die Hälfte des Krystallwassers geht im Exsiccator fort, der Rest beim Erhitzen auf 100° . Bei 118° tritt Bräunung ein.

Pyrendisulfosäure $C_{16}H_8(SO_3H)_2 + 2H_2O$. Pyren und concentrirte Schwefelsäure reagieren schon bei gewöhnlicher Temperatur mit einander unter Entbindung von schwefeliger Säure. — 10 g fein gepulvertes Pyren werden mit 5 g concentrirter Schwefelsäure im Wasserbad erwärmt; wenn die Masse dickflüssig geworden ist, werden noch zweimal je 2,5 g Schwefelsäure zugegeben und weiter erhitzt, bis die Schmelze sich in Wasser löst. Das Reactionsproduct wird in Wasser gegossen, die Lösung wird erwärmt, filtrirt und mit Bleicarbonat gesättigt. Das Filtrat vom Bleisulfat wird in der Wärme mit Schwefelwasserstoff behandelt, vom Schwefelblei getrennt, eingeengt und nochmals Schwefelwasserstoff eingeleitet. Die vom Blei völlig befreite Lösung der Sulfosäure wird auf dem Wasserbad zur Trockne eingedampft. Der in Alkohol schwer, in Aether unlösliche Rückstand wird mit Alkohol ausgekocht; es bleibt eine gelbe Substanz ungelöst, während aus dem Alkohol ein gelbes Pulver abgeschieden wird. Dasselbe hat die Zusammensetzung $C_{16}H_8(SO_3H)_2 + 2H_2O$ und verliert bei 120° das Krystallwasser. Bei 200° tritt Zersetzung ein. Die freie Säure ist sehr hygroskopisch. Beim Schmelzen mit Kali entsteht die Monosulfosäure. Erhitzen mit Ferrocyankalium führt zu den Nitrilen der Pyrenmono- und -dicarbonsäure.

Das Kaliumsalz $C_{10}H_8(SO_3K)_2 + 2\frac{1}{2}H_2O$ wird erhalten durch Kochen der Säure mit Kaliumcarbonat unter Zusatz von Thierkohle. Nach dem Filtriren wird genau mit Sulfosäure neutralisirt und eingedampft. Der Rückstand wird mit Alkohol ausgekocht, dann durch Lösen in Wasser und Eindampfen oder Fällen mit Alkohol gereinigt. — Hellgelbes, aus mikroskopisch kleinen Prismen bestehendes Pulver, welches im Exsiccator, oder bei 100° getrocknet, 2 Mol. Wasser verliert, bei 120° ganz wasserfrei wird und bei 180° sich zersetzt. Das mit Alkohol gefällte Product enthält wechselnde Mengen Wasser. — Das Bariumsalz $C_{16}H_8(SO_3)_2Ba + 3\frac{1}{2}H_2O$ wird durch Sättigen der Säure mit Bariumcarbonat, Kochen des Filtrats mit Thierkohle und Einengen der Lösung in gelben Häuten erhalten. Es schwärzt sich bei 250° . — Das Calciumsalz $C_{16}H_8(SO_3)_2Ca + 2H_2O$ gleicht dem Bariumsalz. Hbrd.

Pyrenäit ist ein graulichschwarzer Granat vom Pic d'Ereslids in den Pyrenäen.

Pyrencarbonsäuren *). Die Pyrencarbonsäuren werden aus den betreffenden Nitrilen erhalten, deren Darstellung an dieser Stelle folgen mag. — 6 g pyrendisulfosaures Kalium werden mit 8 g entwässertem, gelbem Blutlaugensalz unter Zusatz von Eisenpulver in einer Retorte erhitzt. Die Temperatur wird langsam, unter Vermeidung der Bildung von gelbem Rauch, gesteigert bis zur schwachen Rothgluth. Das ölige, bald erstarrende Destillat wird mit Wasser gewaschen und aus Benzol, Alkohol, Petroläther umkrystallisirt. Durch fractionirtes Fällen der Benzollösung mit Petroläther wird eine Trennung der entstandenen Substanzen erzielt. Die leichtlöslichen Fractionen, hauptsächlich aus Monocyanpyren bestehend, schmelzen bis 150° , die schwerlöslichen, aus Dicyanpyren bestehend, über 300° . Das Monocyanid ist mit Pyren verunreinigt, welches mittelst Pikrinsäure abgeschieden wird. Die leicht lösliche Pikrinsäureverbindung giebt beim Zerlegen mit Ammoniak reines Monocyanpyren $C_{16}H_8CN$. Schmelzpunkt 149° bis 150° . Fast weisse, meist etwas grünlich gefärbte Nadeln. Sehr leicht löslich mit grüner Fluorescenz in kaltem Chloroform, Benzol, Xylol und anderen Lösungsmitteln. Die Verbindung mit Pikrinsäure $2C_{10}H_8CN + C_6H_2(NO_2)_3OH$ wird aus concentrirten Lösungen bei einem Ueberschuss Pikrinsäure in ziegelrothen Nadeln erhalten. Schmelzpunkt 133° bis 134° . Sehr leicht zersetzlich. — Dicyanpyren $C_{16}H_8(CN)_2$. Glänzende, grünlichweisse Blättchen oder mikrokrySTALLINISCHES, körniges, gelbes Pulver. Löst sich sehr schwer mit grüner Fluorescenz.

Pyrenmonocarbonsäure $C_{16}H_8 \cdot COOH$. Von kochender, concentrirter, wässriger Kalilösung wird Monocyanpyren nicht angegriffen. Alkoholisches Kali wirkt äusserst langsam ein. Erst beim Schmelzen mit Aetzkali und wenig Wasser im Silbertiegel tritt Zersetzung ein. Sobald die Ammoniakentwicklung aufhört, wird die hell gewordene Schmelze in Wasser gegossen. Von abgeschiedenem Pyren und einer geringen Menge einer über 300° schmelzenden Substanz wird abfiltrirt

*) G. Goldschmidt u. R. Wegscheider, Monatsh. Chem. 4, S. 237.

und die Lösung mit verdünnter Säure gefällt. Der gelatinöse Niederschlag wird durch wiederholtes Auflösen in Sodälösung und Ausfällen mit Säuren gereinigt und schliesslich aus mit Thierkohle versetztem Aether-Alkohol umkrystallisirt. — Gelbliche Warzen, welche bei 267° schmelzen. Sublimirt in langen Nadeln. Schwer löslich in Wasser, leicht in Aether und heissem, absolutem Alkohol. — Beim Erhitzen oder Glühen mit Kalk zerfällt die Säure in Pyren und Kohlensäure. — Das Bariumsalz $(C_{17}H_9O_3)_2Ba + 2\frac{1}{2}H_2O$ wird aus der eingeeengten Lösung des Ammoniumsalzes als krystallinisches gelbes Pulver erhalten. — Calciumsalz $(C_{17}H_9O_3)_2Ca + H_2O$. Mikroskopisch kleine Blättchen. — Das Silbersalz wird als leicht zersetzlicher gelber Niederschlag erhalten.

Pyrendicarbonsäure $C_{16}H_8(CO_2H)_2$. Unreines Dicyanid (Schmelzpunkt 240° bis 300°) wurde wie Monocyanid behandelt und die durch mehrfaches Umlösen gereinigte Säure in das Calciumsalz verwandelt. Zuerst wurde viel monocarbonsaures Calcium abgeschieden. Das Filtrat enthielt ein sehr leicht lösliches Calciumsalz, aus dessen Lösung Säuren eine Carbonsäure abschieden, die der Monocarbonsäure sehr ähnlich war, aber über 300° schmolz. Das Bariumsalz ist sehr leicht löslich. *Hbrd.*

Pyrenchinon $C_{16}H_8O_2$. Constitution s. S. 915. Dieses Chinon wurde zuerst von Gräbe¹⁾ durch Oxydation des Pyrens erhalten. — Feste Chromsäure wird allmählig in eine heisse Eisessiglösung des Pyrens eingetragen. Unter heftiger Reaction wird der grösste Theil des Chinons abgeschieden, während der übrige Theil durch Wasserezusatz ausgeschieden werden kann. Das ausgeschiedene rothe, pulverige Reactionsproduct wird gut ausgewaschen und aus Eisessig umkrystallisirt. — Hintz²⁾, Goldschmiedt³⁾, Bamberger und Philip⁴⁾ oxydirten mit Kaliumdichromat und verdünnter Schwefelsäure. 10g Pyren werden mit 15g Kaliumdichromat und 110g einer mit der fünffachen Menge Wasser verdünnten Schwefelsäure auf dem Wasserbad erwärmt bis zum Eintritt der Reaction. Lässt dieselbe nach, wird noch eine Stunde am Rückflusskühler gekocht^{3) 4)}. Das mit Wasser gut ausgewaschene Gemisch von Pyrenchinon mit Pyrensäure wird zur Entfernung der letzteren wiederholt mit verdünnter Sodälösung bei 50° digerirt, bis Säuren in der Sodälösung keine Fällung mehr hervorrufen⁴⁾. Der Rückstand wird mehrmals aus Eisessig mit Hilfe von Thierkohle umkrystallisirt. Die Reindarstellung ist sehr schwierig, da unzersetztes Pyren dem Chinon hartnäckig anhaftet³⁾. Beim Umkrystallisiren kann die Einheitlichkeit des erhaltenen Productes unter dem Mikroskop kontrollirt werden. — Hellziegelrothe Nadeln oder rothe Säulen, welche über 285° unter Zersetzung schmelzen und ein wollig verfilztes Sublimat geben. — Wenig löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Schwefelkohlenstoff, leicht in heisser Essigsäure und Nitrobenzol. — Die für Orthodiketone charakteristischen Reactionen zeigt Pyrenchinon nicht⁴⁾. Beim Kochen der Eisessiglösung mit Ammon, Versetzen mit Schwefelsäure und erneutes Kochen werden Dämpfe entwickelt, welche einen Fichtenholzspahn schwach röthlich färben, eine Reaction, die auch Benzochinon zeigt⁴⁾. — In concentrirter Schwefelsäure ist Pyrenchinon mit brauner Farb-löslich. Die Lösung giebt beim Erhitzen auf 180° bis 200° Disulfosäure⁵⁾, welche in der Kalischmelze in Dioxypyrenchinon übergeht⁵⁾. — Beim Behandeln des Chinons mit Brom in Eisessiglösung^{2) 3)} entstehen ein Di- und Tribromid. Beim Erhitzen mit Brom im geschlossenen Rohr auf 90° bis 115° entsteht ebenfalls Dibrompyrenchinon, welches beim Kochen oder Schmelzen mit Kali Dioxypyrenchinon giebt⁵⁾. Mit verdünnter Salpetersäure gekocht, werden nitrirte Oxydationsproducte erhalten von zweifelhafter Constitution^{3) 5)}. — Mit Zinkstaub und Kali behandelt, geht Pyrenchinon in Lösung, aus welcher es beim Stehen an der Luft wieder abgeschieden wird¹⁾. Beim Kochen mit Zinkstaub und Ammoniak wird es in Dioxypyren übergeführt, aus welchem es sich sehr leicht zurückbildet³⁾. Sodälösung wirkt beim Erwärmen zersetzend ein; von Natriumbisulfid wird Pyrenchinon beim Erwärmen gelöst. Beim Glühen mit Zinkstaub oder Natronkalk wird Pyren zurückgebildet. — Mit Chromsäuregemisch oxydirt, geht es in Pyrensäure über^{3) 4)}.

Dibrompyrenchinon $C_{16}H_6Br_2O_2$ entsteht neben Tribromid beim Kochen von Pyrenchinon mit Brom in Eisessiglösung am Rückflusskühler^{3) 5)}. Der rothbraune, körnige, schwer lösliche Niederschlag wird mit Eisessig mehrmals ausgekocht. — Chocoladenbraun, krümelig. Schmilzt noch nicht bei 310°. — Aus der

Pyrenchinon: ¹⁾ Gräbe, Ann. Chem. 158, S. 285; Ber. 1870, S. 742. — ²⁾ Hintz, Dissertation, Strassburg 1878; Ber. 1877, S. 2143. — ³⁾ G. Goldschmiedt, Monatsh. Chem. 4, S. 309. — ⁴⁾ E. Bamberger u. M. Philip, Ann. Chem. 240, S. 147; Ber. 1886, S. 1427. — ⁵⁾ Reinherz, Ber. 1885, S. 204 (Patent).

Eisessig-Mutterlauge scheidet zuletzt Tribrompyrenchinon $C_{16}H_8Br_3O_2$ als ein rothes krystallinisches Pulver aus.

Pyrenhydrochinon $C_{16}H_8(OH)_2$ ³⁾.

$5\frac{1}{2}$ g Pyren, 11 g Zinkstaub und 40 g verdünnte Ammoniaklösung (1 : 5) werden unter öfterem Zusatz von Ammoniaklösung am Rückflusskühler gekocht, bis die Lösung gelb geworden ist. Unter Luftabschluss wird dieselbe in verdünnte Salzsäure filtrirt; der Niederschlag wird in Alkohol gelöst und mit Wasser ausgefällt, welche Operation mehrmals wiederholt wird. — Gelb, krystallinisch; in Alkohol mit dunkelblauer Fluorescenz löslich. Geht sehr leicht, so beim Stehen der Lösungen an der Luft, in Pyrenchinon über. — Die Diacetylverbindung $C_{16}H_8(OCOCH_3)_2$ entsteht beim zweistündigen Kochen des Hydrochinons mit essigsäurem Natrium und Essigsäureanhydrid. Das Reactionsproduct wird in Wasser gegossen und der Niederschlag mit Benzol unter Zusatz von Thierkohle gekocht. Das Filtrat wird im Vacuum zur Krystallisation gebracht. — Schwach gelbliches, krystallinisches Pulver. Schmelzpunkt 166° bis 167° . Schwer löslich in Benzol, Alkohol und Aether. *Hbrd.*

Pyrenketon $C_{12}H_8CO$ ¹⁾. Constitution s. S. 915. Zur Darstellung wird ein Gemenge von 0,5 g bis 0,7 g Pyrensäure mit Calciumhydrat aus Verbrennungsröhren der trocknen Destillation unterworfen. Das ölige, bald krystallinisch erstarrende Destillat wird mehrmals aus Alkohol unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt. Nebenbei entsteht Naphtalin. — Besser scheint folgende Darstellungsmethode: Ein Gemisch von trockenem pyrensaurem Barium mit Calciumhydrat wird aus flachen Retorten destillirt. Der Rückstand wie das Destillat werden mit Alkohol ausgelaugt, die alkoholische Lösung wird eingedampft und der Rückstand in warme, concentrirte Natriumbisulfatlösung eingetragen. Nach halbstündigem Digeriren wird filtrirt, angesäuert und die Lösung kochend von einigen schwarzen Oeltröpfchen getrennt. Beim Abkühlen scheiden sich goldgelbe Blättchen aus, welche aus Alkohol umkrystallisirt werden. — Grosse, goldgelbe, atlasglänzende Tafeln. Schmelzpunkt 142° . Schwer löslich in Wasser, leicht in organischen Lösungsmitteln. Mit Wasserdämpfen schwer flüchtig. — In concentrirter Salzsäure mit rother Farbe unverändert löslich. — Mit Natriumbisulfat entsteht eine farblose Lösung, aus welcher sich bald dicke, weisse Säulchen der Doppelverbindung abscheiden. Aus derselben wird durch Säurezusatz Pyrenketon zurückgebildet. Bei der Oxydation von fein vertheiltem Pyrenketon mit $3\frac{1}{2}$ Thln. Kaliumpermanganat in 5 proc. Lösung entsteht die Naphtalsäure von Behr und van Dorp ²⁾. *Hbrd.*

Pyrenolin $C_{19}H_{11}N$ entsteht nach einer der Chinolinsynthese analogen Reaction durch zweistündiges Erhitzen eines Gemenges von salzsaurem Amidopyren (10 g), Nitrobenzol (4 g), Glycerin (40 g) und concentrirter Schwefelsäure (19 g) zum Sieden ^{*)}. Nach Entfernung des Nitrobenzols mit Wasserdampf, wird mit Natriumdicarbonat versetzt und mit Aether ausgeschüttelt. Goldgelbe Schuppen (aus Alkohol). Schmelzpunkt 152° bis 153° . Ziemlich schwer löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform. Die Lösung fluorescirt.

Das salzsaure Salz $C_{19}H_{11}N \cdot HCl$ bildet gelbrothe Nadelchen; das Platinchloriddoppelsalz $(C_{19}H_{11}N \cdot HCl)_2 PtCl_4$ einen rothen Niederschlag; das schwefelsaure Salz $C_{19}H_{11}N \cdot H_2SO_4 + H_2O$ Nadelchen vom Schmelzpunkt 246° ; das pikrinsaure Salz $C_{19}H_{11}N \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$ Nadelchen, über 260° zerfallend; das Jodmethylat $C_{19}H_{11}N \cdot CH_3J$ dunkelrothe Nadelchen vom Schmelzpunkt 212° . *C. H.*

Pyrensäure $C_{12}H_8O_5 = C_{10}H_4(C_2H_2 \cdot CO)(COOH)_2$ ¹⁾ (s. S. 915). Bei andauernder Oxydation gehen Pyren und Pyrenchinon in ein sodalösliches Product über ^{1) 2)}. 50 g fein gepulvertes Pyren, 200 g Kaliumdichromat, 250 g Schwefelsäure, 1250 g Wasser werden vorsichtig bis zur eintretenden Reaction erwärmt. Nach Beendigung derselben wird am Rückflusskühler gekocht, bis die Farbe rein grün geworden ist (8 Stunden). Das Reactionsproduct wird mit Wasser verdünnt, der Bodensatz von der Flüssigkeit getrennt, gut ausgewaschen und schliesslich mit verdünnter Soda-

Pyrenketon: ¹⁾ E. Bamberger u. M. Philip, Ann. Chem. 240, S. 147; Ber. 1886, S. 1995, 3036. — ²⁾ Behr u. van Dorp, Ann. Chem. 172, S. 266.

^{*)} Jahoda, Monatsh. Chem. 8, S. 442.

Pyrensäure: ¹⁾ E. Bamberger u. M. Philip, Ann. Chem. 240, S. 147; Ber. 1886, S. 1427, 1995, 3036. — ²⁾ Hintz, Dissertation, Strassburg 1878; Ber. 1877, S. 2143. — ³⁾ Goldschmiedt, Monatsh. Chem. 4, S. 309.

lösung bei 50° unter öfterem Umschütteln 5 bis 6 Stunden lang digerirt. Der ausgewaschene Rückstand, welcher aus missfarbigem Chinon besteht, wird unter denselben Bedingungen nochmals oxydirt, und diese Operation fünf- bis sechsmal wiederholt, bis das Chinon verschwunden ist. Die aus den vereinigten Sodauszügen durch Mineralsäuren abgeschiedene Rohpyrensäure — etwa 30 Proc. vom Pyren — wird mit Eisessig und Thierkohle längere Zeit gekocht. Beim Erkalten krystallisirt das Anhydrid der Pyrensäure aus, welches noch mehrmals aus Eisessig unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt wird. Aus der Lösung der erhaltenen goldgelben Prismen des Anhydrids fallen Säuren gelbe Blättchen von Pyrensäure aus. — Sehr schwer löslich in Alkohol, leichter in heissem Eisessig und Aceton. — In concentrirter Schwefelsäure mit orangerother Farbe unverändert löslich. Zersetzt sich beim Erhitzen über 250°, dabei zum Theil als Anhydrid sublimirend. — Pyrensäure zeigt alle Reactionen einer Ketonsäure, aber nicht die einer α -Ketoncarbonsäure. Ammoniakalische Silberlösung wird nicht reducirt. Mit Phenylhydrazin und Hydroxylamin entstehen Condensationsproducte. Beim Glühen mit Kalk wird Pyrenketon erhalten. Mit Kaliumpermanganat oxydirt, entsteht Naphtalintetracarbonsäure. Wird das durch Kochen mit Dimethylanilin und Chlorzink erhaltene Reactionsproduct mit Braunstein und Schwefelsäure oxydirt, wird ein dem Malachitgrün ähnlicher Farbstoff erhalten. Beim Erwärmen auf 120° oder Kochen mit Eisessig bildet sich das Anhydrid. Mit Ammoniaklösung entsteht leicht ein Imid.

Salze der Pyrensäure. Das Natriumsalz wird in goldgelben, glänzenden Blättchen aus der Lösung der Säure mittelst concentrirter Natronlauge gefällt. — Das Bariumsalz $C_{13}H_6O(CO_2)_2Ba + H_2O$ wird aus dem Natriumsalz als voluminöser, ockergelber Niederschlag erhalten. — Das Silbersalz $C_{13}H_6O(CO_2Ag)_2$ fällt aus der neutralen Lösung des Natriumsalzes gelb, schleimig aus; am Licht wird es schwarz. Das hellgelbe, flockige Zinnsalz bräunt sich beim Erhitzen. Andere Salze der Schwermetalle wurden als gelbe, flockige oder gelatinöse Niederschläge erhalten.

Derivate der Pyrensäure¹⁾.

Pyrensäureanhydrid $C_{13}H_6O(CO)_2O$. Wird dargestellt durch Erhitzen der Pyrensäure auf 120° oder durch Kochen derselben mit Eisessig^{1) 2)}. — Goldgelbe, kurze, glänzende Prismen. Schwer löslich in heissem Alkohol, leicht in Eisessig. Von Sodälösung wird es allmählig aufgenommen. Ammoniaklösung löst es ziemlich leicht; die Lösung scheidet bald Imid ab.

Pyrensäureimid $C_{13}H_6O(CO)_2NH$. Wird Pyrensäure mit Ammoniaklösung übergossen, tritt bald Lösung ein. Nach kurzer Zeit, schnell beim Erwärmen fallen glänzende gelbe Blättchen des Imids aus. — In kalter Natronlauge unlöslich, beim Erwärmen unter Zersetzung löslich.

Pyrenphenylhydrazinsäure $C_{13}H_6(CO_2H)_2C:N_2HC_6H_5 + 2H_2O$. Wird erhalten durch Lösen von 0,6 g Pyrensäure in Natronlauge und Fallen der neutralen Lösung mit 0,7 g in Wasser gelöstem, salzsaurem Phenylhydrazin. — Bronzefarbene, atlasglänzende Blättchen. Die Säure zersetzt sich sehr leicht, schon beim Erwärmen mit Eisessig oder Lösen in Alkalien. Das braune, flockige, in der Wärme zersetzliche Bariumsalz ergab bei der Analyse die Dibasicität der Säure.

Naphtalintetracarbonsäure $C_{10}H_4(CO_2H)_4$. Zur Darstellung werden 2,5 g Pyrensäureanhydrid in Natronlauge gelöst und mit 5,5 g Kaliumpermanganat in fünfprocentiger Lösung oxydirt. Gegen das Ende der Reaction wird erwärmt. Die Lösung wird mit Alkohol entfärbt und filtrirt, und die durch Mineralsäuren ausgefällte Substanz mit Alkohol unter Zusatz von wenig Kaliumpermanganat umkrystallisirt. In fast quantitativer Ausbeute werden glänzende, weisse Blättchen erhalten. Als Nebenproduct entsteht in sehr geringer Menge ein dem α -Oxy-naphtochinon ähnlicher Körper beim Erhitzen der rohen Säure auf 180°. — Leicht löslich in wässrigem Aceton, mässig in heissem Wasser und Eisessig, schwer in Alkohol, Benzol, Schwefelkohlenstoff und Chloroform. — Die sehr beständige Säure zersetzt sich noch nicht bei 300°. Beim schnellen Erhitzen auf 250° wird ein Theil zersetzt unter Kohlensäureentwicklung, während ein anderer Theil als Dianhydrid sublimirt. Brom, rauchende Schwefelsäure, concentrirte Salpetersäure wirken nicht ein. — Mit Resorcin giebt die Säure die Fluoresceinreaction. Beim Glühen mit Kalk entsteht glatt Naphtalin.

Das Ammoniumsalz bildet seidenglänzende Nadeln. — Bariumsalz $C_{10}H_4(CO_2)_4Ba_2$. Weiss, krystallinisch, hygroskopisch. — Das Silbersalz wird aus dem neutralen Natriumsalz als weisser flockiger Niederschlag erhalten, der sich am Licht schwärzt. — Bleisalz, weiss, schwer. — Mangansalz, weiss

krystallinisch. — Nickelsalz, weiss, körnig. — Zinksalz, weiss, körnig. — Kupfersalz, hellgrüne Blättchen.

Das Dianhydrid $C_{10}H_4 \begin{pmatrix} CO \\ CO > O \end{pmatrix}_2$ wird erhalten durch Erwärmen der Säure auf 100^0 bis 110^0 , durch Kochen mit Eisessig und durch Erhitzen mit concentrirter Salpetersäure im Rohr auf 160^0 . — Glasglänzende Prismen oder weisse Nadelchen, welche sich beim Erhitzen bis 300^0 nicht verändern. — Das Diimid $C_{10}H_4 \begin{pmatrix} CO \\ CO > NH \end{pmatrix}_2$ wird erhalten aus dem Anhydrid — nicht aus der Säure — durch Lösen in Ammoniakflüssigkeit. Ausscheidung strohgelber Kryställchen, welche, aus Wasser und wenig Natronlauge krystallisirt, seidenglänzende Nadeln des Natriumsalzes geben. Letzteres zersetzt sich schon durch Einwirkung von Kohlensäure oder alkalifreiem Wasser, weisses Imid abscheidend. — Sehr schwer löslich in Alkohol, Eisessig, Aceton und Benzol. Zersetzt sich nicht beim Erhitzen bis 270^0 , sondern sublimirt unzersetzt. In concentrirter Natronlauge färbt es sich gelb, ohne sich zu lösen. Hbrd.

Pyressigäther, alte Bezeichnung für Aceton.

Pyrethrin s. *Pyrethrum* wurzel.

Pyrethrum wurzel, *Bertram* wurzel (Bd. II, S. 28), von *Anacyclus Pyrethrum* DC. (*Anthemis Pyrethrum* L.) und *A. officinarum* Hayne, Familie der Compositae; die erstere die römische, die zweite die deutsche Sorte¹⁾. Ein als Pyrethrin bezeichneter²⁾ scharfer Bestandtheil dieser Wurzeln ist noch nicht genau untersucht. F. A. F.

Pyrgom, *Pyrgomaugit* s. Augit.

Pyrichrolit syn. Feuerblende.

Pyridin. Diese von Anderson¹⁾ im Jahre 1851 im „*Bone-oil*“ neben ihren Homologen aufgefunden und eingehend untersuchte Base von der Zusammensetzung C_5H_5N beansprucht als Grundsubstanz der grossen Klasse der Pyridinderivate, des Chinolins und seiner Abkömmlinge, sowie der Alkaloide*) ein hohes Interesse.

Das Vorkommen von Pyridin und Pyridinbasen (s. d.) im animalischen Theer (*Bone-oil*, *Oleum cornu cervi*, *Oleum animale Dippeli*) erklären Weidel und Ciamician²⁾ durch eine der Baeyer'schen Picolinsynthese (s. Bd. V, S. 934) analoge Bildung von Pyridinderivaten aus Acrolein, welches in der Hitze aus den Fetten, und Ammoniak, Methylamin etc., das aus der Leimschubstanz der Knochen entsteht.

Pyrethrum wurzel: ¹⁾ Flückiger, *Pharmakognosie*, 2. Aufl. 1883, S. 437, 439. —

²⁾ Buchheim, in dem unter Pimpinellin angeführten Aufsatz; Thouvenin, *Contribution à l'étude anat. des racines de la fam. des Composées*. 4^e. Thèse de l'Ecole de Pharmacie, Nancy 1884; C. J. S. Thompson, *Pharm. Journ.* 17 (London 1887), p. 567.

^{*)} Königs, Ueber das Studium der Alkaloide. München 1880.

Pyridin: ¹⁾ Anderson, *Ann. Chem.* 80, S. 44. — ²⁾ Weidel u. Ciamician, *Ber.* 1880, S. 65. — ³⁾ Williams, *Chem. Soc. J.* 7, p. 27; *JB.* 1854, S. 495. — ^{4a)} Williams, *J. pr. Chem.* [1] 67, S. 247. — ⁴⁾ Thenius, *Inauguraldiss.* Göttingen 1861. — ⁵⁾ Goldschmidt u. Constam, *Ber.* 1883, S. 2976. — ⁶⁾ Church u. Owen, *Phil. Mag.* [4] 20, p. 110; *JB.* 1860, S. 359. — ⁷⁾ Ost, *J. pr. Chem.* [2] 28, S. 271. — ⁸⁾ Haitinger, *Monatsh. Chem.* 1882, S. 688. — ⁹⁾ Williams, *JB.* 1855, S. 548. — ¹⁰⁾ Mayer u. Wright, *Ber.* 1873, S. 289. — ¹¹⁾ v. Gerichten u. Schrötter, *Ann. Chem.* 201, S. 396. — ¹²⁾ Ladenburg, *Ber.* 1881, S. 227. — ¹³⁾ v. Gerichten, *Ebend.* 1881, S. 314. — ¹⁴⁾ Vohl u. Eulenburg, *Arch. Pharm.* 147, S. 130. — ¹⁵⁾ Kraut, *Ann. Chem.* 157, S. 66. — ¹⁷⁾ Königs, *Ber.* 1879, S. 2341. — ¹⁸⁾ Hofmann, *Ebend.* 1883, S. 588. — ¹⁹⁾ Weidel u. Hazura, *Monatsh. Chem.* 1882, S. 770. — ²⁰⁾ Fischer u. Renouf, *Ber.* 1885, S. 755. — ²¹⁾ Lieben u. Haitinger, *Monatsh. Chem.* 1884, S. 339. — ²²⁾ Königs u. Geigy, *Ber.* 1884, S. 1832. — ²³⁾ Stokes u. v. Pechmann, *Ebend.* 1886, S. 2694. — ²⁴⁾ v. Pechmann u. Welsch, *Ebend.* 1884, S. 2384. — ²⁵⁾ Lieben u. Haitinger, *Ebend.* 1883, S. 1263. — ²⁶⁾ Lieben u. Haitinger, *Monatsh. Chem.* 1883, S. 273. — ²⁷⁾ Ciamician u. Dennstedt, *Ber.* 1882, S. 1172. — ²⁸⁾ Perkin, *Ann. Chem.* 137, S. 359. — ²⁹⁾ Chapman u. Smith, *Ann. Chem. Sppl.* 6, S. 329. — ³⁰⁾ Ramsay, *Phil. Mag.* [5] 4, p. 241; *Ber.* 1877, S. 736. — ³¹⁾ Ljubawin, *J. d. russ. phys. chem. Ges.* 1885 [1], S. 250; *Ber.* 1885, Ref. S. 431. — ³²⁾ Monari, *Rev. chim. med. farm.* 2, p. 182; *JB.* 1884, S. 924. — ³³⁾ Dennstedt u. Zimmermann, *Ber.* 1885, S. 3316. — ³⁴⁾ Schiff, *Ann. Chem. Sppl.* 6, S. 19. — ³⁵⁾ Anderson, *Ann. Chem.* 105, S. 336. — ³⁶⁾ Richard, *Bull. soc. chim.* [2] 32, p. 486. — ³⁷⁾ Schiff, *Ber.* 1886, S. 560. — ³⁸⁾ Ramsay, *Chem. Soc. J.* 35, p. 436; *JB.* 1879, S. 46. — ³⁹⁾ Ramsay, *Chem. Soc. J.* 35, p. 696; *JB.* 1879, S. 120. — ⁴⁰⁾ Königs u. Geigy, *Ber.* 1884, S. 589. — ⁴¹⁾ Königs, *Ebend.*

Pyridin bildet sich fast überall, wo stickstoffhaltige, organische Stoffe einer hohen Temperatur ausgesetzt werden; es findet sich deswegen unter den Producten der trocknen Destillation der bituminösen Schiefer von Dorsetshire³⁾ der Steinkohlen^{3a)} 4) 5) und des irischen Torfs⁶⁾. Ferner wurde es von Ost⁷⁾ im rohen Ammoniak aus Gaswasser und von Haitinger⁸⁾ im käuflichen Amylalkohol nachgewiesen. Es entsteht in geringer Menge bei vielen Zersetzungen der Alkaloide, so bei der Destillation von Cinchonin⁹⁾ und von Hydrochloraten von Monomorphinabkömmlingen¹⁰⁾ mit Aetzkali und von Morphin mit Zinkstaub¹¹⁾. Ladenburg¹²⁾ konnte es einmal bei der Oxydation von Tropin durch Kochen mit Silberoxyd gewinnen; v. Gerichten¹³⁾ erhielt beim Erhitzen von Bromtarconin, Nartin, Cupronin und Tarnin mit Natronkalk Pyridin, Cahours und Etard¹⁴⁾ beim Durchleiten von Nicotin durch glühende Röhren, und Vohl und Eulenburg¹⁵⁾ wiesen es im Tabakrauch nach. Es bildet sich ferner nach Königs durch Oxydation von Piperidin¹⁶⁾ 17) mit Silberoxyd oder am besten beim andauernden Erhitzen mit überschüssiger Schwefelsäure auf 300°, nach Hofmann¹⁸⁾ durch Einwirkung von Brom (2 Mol.) auf Acetpiperidin (1 Mol.). Ein gutes Material zur Gewinnung von Pyridin bieten die Carbonsäuren desselben, welche oft schon beim Erhitzen für sich, oft erst mit concentrirter alkoholischer Kalilauge oder bei der Destillation der Kalksalze Kohlensäure abspalten. Ferner wird es aus seinen Oxyderivaten durch Glühen mit Zinkstaub erhalten¹⁹⁾ 20) 21) 22) 23) 24) 25) 26). Ciamician und Dennstedt²⁷⁾ konnten es neben etwas Dihydropyridin durch Reduction von Monobrompyridin mit Zink und Salzsäure und Haitinger und Lieben²⁸⁾ durch Erhitzen von γ -Chlorpyridin mit Jodwasserstoffsäure gewinnen.

1881, S. 1852. — ⁴²⁾ Ladenburg, Ebend. 1884, S. 156. — ⁴³⁾ Anderson, Ann. Chem. 154, S. 274. — ⁴⁴⁾ Weidel u. Russo, Monatsh. Chem. 1882, S. 850. — ⁴⁵⁾ Roth, Ber. 1886, S. 360. — ⁴⁶⁾ Weidel, Ebend. 1879, S. 1989. — ⁴⁷⁾ Fritzsche, JB. 1868, S. 402. — ⁴⁸⁾ Hofmann, Ber. 1879, S. 984. — ⁴⁹⁾ Grimaux, Compt. rend. 95, p. 85; JB. 1882, S. 1072. — ⁵⁰⁾ Keiser, Am. Chem. J. 8, p. 308; Ber. 1887, Ref. S. 104. — ⁵¹⁾ Dittmar, Ber. 1885, S. 1612. — ⁵²⁾ Hofmann, Ebend. 1884, S. 1908. — ⁵³⁾ Schulze, Ber. 1887, S. 3391. — ⁵⁴⁾ Jacobson, Ebend. 1883, S. 1892. — ⁵⁵⁾ Dafert, Monatsh. Chem. 1883, S. 496. — ⁵⁶⁾ Ladenburg u. Roth, Ber. 1885, S. 47. — ⁵⁷⁾ Monari, Rev. chim. med. farm. 2, p. 190; JB. 1884, S. 629. — ⁵⁸⁾ Oechsner de Coninck, Bull. soc. chim. [2] 34, p. 634. — ⁵⁹⁾ Jörgensen, J. pr. Chem. [2] 33, S. 489. — ⁶⁰⁾ Blomstrand, Chem. der Jetztzeit 1869, S. 409. — ⁶¹⁾ Hedin, Akad. Afhandl. Lund. 1886. — ⁶²⁾ Lieben u. Haitinger, Monatsh. Chem. 1885, S. 279. — ⁶³⁾ Anderson, Ann. Chem. 96, S. 199. — ⁶⁴⁾ Liebermann u. Paal, Ber. 1883, S. 523. — ⁶⁵⁾ Oechsner de Coninck, Bull. soc. chim. [2] 40, p. 271. — ⁶⁶⁾ Hofmann, Ber. 1881, S. 1497. — ⁶⁷⁾ Ladenburg, Ebend. 1883, S. 2059. — ⁶⁸⁾ Lange, Ebend. 1885, S. 3436. — ⁶⁹⁾ Ostermayer, Ber. 1885, S. 591. — ⁷⁰⁾ Anderson, Ann. Chem. 94, S. 358. — ⁷¹⁾ Davidson, Ebend. 94, S. 358. — ⁷²⁾ Bamberger, Ber. 1887, S. 3338. — ⁷³⁾ v. Gerichten, Ebend. 1882, S. 1251. — ⁷⁴⁾ Körner, Offener Brief an Cannizzaro, Giornale d. Acad. d. Scienze Econ. Nat. d. Palermo 1869, 5; Schultz, Chem. d. Steinkohlentheers 1, S. 427. — ⁷⁵⁾ Dewar, Chem. News 23, p. 38; JB. 1871, S. 754. — ⁷⁶⁾ Ramsay, Phil. Mag. [5] 6, p. 19; JB. 1878, S. 438. — ⁷⁷⁾ v. Baeyer, Ber. 1879, S. 1320. — ⁷⁸⁾ Hoogewerff u. van Dorp, Ber. 1879, S. 747. — ⁷⁹⁾ Ladenburg, Ebend. 1885, S. 2956. — ⁸⁰⁾ Ladenburg, Ebend. 1885, S. 3100. — ⁸¹⁾ Horstmann, Ebend. 1887, S. 777. — ⁸²⁾ Riedel, Ebend. 1883, S. 1609. — ⁸³⁾ Haitinger u. Lieben, Monatsh. Chem. 1885, S. 279. — ⁸⁴⁾ Bernthsen, Ber. 1883, S. 1802. — ⁸⁵⁾ Gräbe, Ber. 1884, S. 1370. — ⁸⁶⁾ Hantzsch, Ebend. 1884, S. 1512. — ⁸⁷⁾ Ruhemann, Ebend. 1887, S. 799. — ⁸⁸⁾ E. Fischer, Ber. 1884, S. 1788. — ⁸⁹⁾ v. Pechmann, Ebend. 1885, S. 317. — ⁹⁰⁾ Ciamician u. Dennstedt, Ebend. 1881, S. 1153. — ⁹¹⁾ Ciamician u. Silber, Ebend. 1885, S. 721. — ⁹²⁾ Seyffert, J. pr. Chem. [2] 34, S. 241. — ⁹³⁾ Danesi, Gazz. chim. ital. 12, p. 150; JB. 1882, S. 482. — ⁹⁴⁾ Weidel u. Blau, Monatsh. Chem. 1885, S. 651. — ⁹⁵⁾ Schotten, Ber. 1882, S. 421. — ⁹⁶⁾ Schotten, Ebend. 1883, S. 643. — ⁹⁷⁾ Ladenburg, Ebend. 1882, S. 1028. — ⁹⁸⁾ Ladenburg, Ebend. 1882, S. 1140. — ⁹⁹⁾ v. Gerichten, Ann. Chem. 210, S. 79. — ¹⁰⁰⁾ Pfeiffer, Ber. 1887, S. 1343. — ¹⁰¹⁾ O. Fischer u. Riemerschmid, Ber. 1883, S. 1183. — ¹⁰²⁾ O. Fischer, Ebend. 1882, S. 62. — ¹⁰³⁾ Hantzsch, Ber. 1886, S. 31. — ¹⁰⁴⁾ Hoffmann u. Königs, Ebend. 1883, S. 727. — ¹⁰⁵⁾ Königs u. Körner, Ebend. 1883, S. 2152. — ¹⁰⁶⁾ Feer und Königs, Ebend. 1886, S. 2432. — ¹⁰⁷⁾ Weidel u. Strache, Monatsh. Chem. 1887, S. 280. — ¹⁰⁸⁾ O. Fischer u. Renouf, Ber. 1884, S. 1896. — ¹⁰⁹⁾ Lerch, Monatsh. Chem. 1884, S. 367. — ¹¹⁰⁾ Ost, J. pr. Chem. [2] 29, S. 57. — ¹¹¹⁾ Schmidt, Arch. Pharm. [3] 24, S. 513. — ¹¹²⁾ Krippendorf, J. pr. Chem. [2] 32, S. 153. — ¹¹³⁾ Ost, Ebend. [2] 27, S. 257. — ¹¹⁴⁾ Mennel, Ebend. [2] 32, S. 176. — ¹¹⁵⁾ v. Pechmann, Ber. 1887, S. 2655.

Von directen Synthesen des Pyridins sind folgende zu erwähnen, die jedoch alle nur sehr geringe Ausbeute liefern. Perkin²⁸⁾ liess Wasserstoff in *statu nascenti* auf Amidoazonaphthalin einwirken, wobei hauptsächlich aber Naphtylendiamin, Naphtylamin und Ammoniak entstand. Chapman und Smith²⁹⁾ versuchten es aus Amylnitrat durch Wasserabspaltung mittelst wasserfreier Phosphorsäure, und Ramsay³⁰⁾, analog der Berthelot'schen Benzolsynthese, beim Durchleiten von Acetylen und Blausäure durch ein glühendes Rohr darzustellen. Ljubawin³¹⁾ konnte bei einer Wiederholung des Ramsay'schen Versuchs jedoch kein Pyridin nachweisen. Königs³²⁾ liess Aethylallylamin über auf 400° bis 500° erhitzte Bleiglätte streichen und Monari³³⁾ leitete Ammoniak und Alkohol durch ein rothglühendes Eisenrohr. Dennstedt und Zimmermann³⁴⁾ erhitzten molekulare Mengen von Natriummethylat, Pyrrol und Methylenjodid während 5 Stunden auf 200° und gelangten so direct vom Pyrrol zum Pyridin. Endlich entstand es als Nebenproduct beim Erhitzen einer alkoholischen Lösung von Aldehydammoniak³⁵⁾.

Die Darstellung des Pyridins aus dem Thieröl geschieht genau wie die des Picolins (s. Bd. V, S. 928), nur wird der bei 115° bis 118° übergehende Theil gesammelt und von beigemengten Homologen etc. durch Erwärmen mit Salpetersäure befreit.

Im Kleinen stellt man es am besten⁴⁶⁾ durch mehrstündiges Erhitzen von Picolinsäure oder Nicotinsäure mit alkoholischem Kali im zugeschmolzenen Rohr auf 240° dar.

Das Pyridin ist ein vollkommen durchsichtiges, farbloses Oel von sehr scharfem, widerlichem Geruch und brennendem Geschmack. Nach Anderson³⁶⁾ liegt der Siedepunkt des Pyridins bei 116,7°, sein specif. Gewicht bei 0° beträgt 0,9858, sein specif. Volum bei 0° 80,1, und seine Dampfdichte 2,916 (berechn. 2,734) [Thénien⁴⁾: Siedepunkt 115°, specif. Gewicht bei 0° 0,924; Schiff³⁷⁾: Siedepunkt unter 759,5 mm Druck 116° bis 116,2°, specif. Gewicht bei 115° (bezogen auf Wasser von 4°) 0,8825, Mol.-Vol. 89,36; Richard³⁸⁾: Siedepunkt 115°, specif. Gewicht bei 0° 0,9802; Ramsay³⁹⁾: Siedepunkt 117°, Dichte beim Siedepunkt 0,8617, specif. Volum beim Siedepunkt 91,6]. Die Bildungswärme des Pyridins bestimmte Ramsay³⁹⁾ zu 7117 Cal. für 1 g.

In Wasser ist es in jedem Verhältniss löslich, wird durch stärkere Basen wieder daraus abgeschieden, ist aber nur schwierig wasserfrei zu erhalten. Die üblichen Lösungsmittel, fette und flüchtige Oele, nehmen es ebenfalls alle leicht auf.

Pyridin ist eine starke Base, bläut rothes Lackmuspapier und verhält sich gegen Säuren und viele Metall- (besonders Kupfer-) salzlösungen ähnlich wie Ammoniak. Nach Vohl und Eulenburg¹⁶⁾ und Ramsay³⁹⁾ ist es giftig und wirkt schlafferregend. Seine Jodalkylverbindungen wirken reizend auf das Gehirn, lähmend auf die Extremitäten. In neuester Zeit wird es, gemischt mit seinen Homologen und Holzgeist, zur Denaturirung des Alkohols verwendet.

Es bildet ein Hydrat^{b)} $C_5H_5N + 3 H_2O$, welches eine wasserhelle, bei 92° bis 93° unzersetzt siedende Flüssigkeit vom spec. Gew. 1,0219 darstellt. Dies Hydrat ist wahrscheinlich identisch mit der von Fritzsche⁴⁷⁾ im rohen Steinkohlentheertoluol beobachteten Base, die er für das von Church und Owen⁶⁾ im Torftheer gefundene Cespitin vom Siedepunkt 95° hielt.

An der Luft färbt sich Pyridin nicht und ist gegen substituierend wirkende wie gegen oxydirende Agentien äusserst beständig; man kann es mit concentrirter Salpetersäure oder Chromsäure ohne Zersetzung kochen. Von concentrirter Jodwasserstoffsäure wird es erst über 300° unter Spaltung in Pentan und Ammoniak angegriffen; bei der Reduction mit Zinn und Salzsäure⁴¹⁾ oder besser mit metallischem Natrium in alkoholischer Lösung⁴²⁾ entsteht Piperidin; beim Behandeln von Pyridin mit Natrium verwandelt es sich in γ -Dipyridyl $C_{10}H_8N_2$, Dipyridem $C_{10}H_{10}N_2$ und Isonicotin $C_{10}H_{14}N_2$, und beim Durchleiten durch glühende Röhren polymerisirt es sich zu einem Dipyridyl⁴⁶⁾. Bei der Einwirkung von Halogenen bilden sich zuerst nur Additionsproducte³⁵⁾ 48) 49) 50), von denen besonders die mit Chlorjodlösung⁵⁰⁾ entstehenden charakteristisch sind. Beim Erhitzen von Pyridin mit Phthalsäureanhydrid und Chlorzink entsteht ein gelb färbendes Condensationsproduct⁵⁴⁾.

Zur Erkennung von Pyridin (und Pyridinbasen) dient nach Hofmann⁴⁵⁾ der beim Erwärmen der Jodmethylverbindungen mit Aetzkali und wenig Wasser auftretende, an Isonitrile und an Senföle erinnernde, stechende Geruch, ferner die Zersetzung des Platindoppelsalzes (s. d. S. 928) beim Kochen mit Wasser (Anderson'sche Reaction) und die selbst in sehr verdünnten Lösungen bewirkten Niederschläge mit Quecksilber- und Cadmiumchlorid⁴⁴⁾.

Der Gehalt einer wässerigen Lösung an Pyridin (und seinen Homologen) kann

nach Schulze⁵³⁾ durch Titration mit Schwefelsäure bestimmt werden, wenn man Eisenchlorid als Indicator anwendet.

Salze des Pyridins.

Pyridin wird von Säuren unter starker Wärmeentwicklung und Bildung meist leicht löslicher Salze aufgenommen. Man stellt dieselben gewöhnlich durch Absättigen der Säure mit Pyridin und Eindampfen der Lösung auf dem Wasserbade dar. Das Pyridin zeigt eine grosse Neigung zur Bildung von Doppelsalzen.

1) Metallfreie Salze.

Chlorhydrat⁵⁵⁾ $C_5H_5N \cdot HCl$. Strahlig krystallinische, an feuchter Luft zerfliessliche Masse, welche unzersetzt destillirbar, leicht in Alkohol, nicht in Aether löslich ist.

Bromhydrat⁵⁶⁾ $C_5H_5N \cdot HBr$. Spiessig krystallinische, zerfliessliche Masse.

Dibromid⁴⁸⁾ $C_5H_5N \cdot Br_2$. Fällt auf Zusatz von Brom zur wässerigen Lösung des Chlorhydrats als orangegelber, krystallinischer Niederschlag aus, der sich beim Erwärmen in Brom und Pyridin zersetzt.

Für das Bromhydrat des Dibromids $(C_5H_5N \cdot Br_2)_2HBr$ hält Grimaux⁴⁹⁾ das von ihm durch Einwirkung von Brom auf Pyridin erhaltene, aus Chloroform in rothen Nadelchen vom Schmelzpunkt 126° krystallisirende Product, jedoch spricht die Beständigkeit desselben beim Umkrystallisiren aus Wasser und Salzsäure, sowie gegen Alkali gegen diese Annahme.

Jodhydrat⁵⁰⁾ $C_5H_5N \cdot HJ$. Tafelförmige, in Wasser und Alkohol leicht lösliche, aber nicht zerfliessliche Krystalle.

Durch Einwirkung von salzsaurer Chlorjodlösung auf Pyridin entstehen⁵¹⁾

Chlorojodid $C_5H_5N \cdot JCl$, salzsaures Chlorojodid $C_5H_5N \cdot JCl \cdot HCl$ und salzsaures Dichlorchlorojodid $C_5H_5N \cdot Cl_2 \cdot JCl \cdot HCl$, welches letzteres das Chlor zum Theil schon im Exsiccator verliert. Es sind gelbe, krystallinische Verbindungen, welche durch Natronlauge und Ammoniak leicht zersetzlich sind. Beim Verreiben mit letzterem bildet sich ein dunkelgrüner Körper, in welchem das Chlor durch NH_2 ersetzt ist, der beim Kochen mit Wasser fast nicht zersetzt wird und darin ganz unlöslich ist.

Perjodidjodhydrat⁵⁵⁾ $C_5H_5N \cdot J_4 \cdot HJ$. Es entsteht auf Zusatz von Jod in Jodkaliumlösung zur schwefelsauren Lösung des Pyridins und bildet smaragdgrüne, glitzernde Nadeln, die bei 89° schmelzen und leicht in Alkohol, schwer in Aether löslich sind. Nicht identisch hiermit ist der rothe, durch Jod in alkoholischer oder wässriger Pyridinlösung entstehende Niederschlag.

Nitrat $C_5H_5N \cdot HNO_3$. Es scheidet sich beim Mischen von concentrirter Salpetersäure mit möglichst wasserfreier Base in Form kurzer Nadelchen aus. Aus Weingeist krystallisirt es in langen Nadeln, es ist nicht zerfliesslich, aber sehr leicht löslich in Wasser, weniger in Alkohol und unlöslich in Aether. Bei sorgfältigem Erhitzen ist es unzersetzt destillirbar.

Das saure Sulfat $C_5H_5N \cdot H_2SO_4$ entsteht durch Uebersättigen von Pyridin mit Schwefelsäure und Eindampfen der Lösung im Wasserbade und bildet eine zerfliessliche, krystallinische, in Wasser und Alkohol leicht, in Aether nicht lösliche Masse, welche stark sauer reagirt.

Das Pikrat⁵⁶⁾ $C_5H_5N \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$ ist eine gelbe, bei 162° schmelzende Substanz.

2) Metallhaltige Doppelsalze des Pyridins^{59) 60) 61)}.

Cadmiumjodiddoppelsalz $(C_5H_5N)_2CdJ_2$ ⁵⁷⁾. Es fällt auf Zusatz von Pyridin zu Jodcadmiumlösung in weissen Nadelchen nieder. Ebenso entsteht selbst in sehr verdünnten Pyridinlösungen mit Cadmiumchlorid⁴⁰⁾ ein aus heissem Wasser in langen farblosen Nadeln krystallisirender, schwer löslicher Niederschlag.

Goldchloriddoppelsalz⁵⁸⁾ $C_5H_5N \cdot HCl \cdot AuCl_3$. Beim Vermischen von Goldchloridlösung und einer Lösung von salzsaurem Pyridin scheidet es sich als ein aus heissem Wasser in gelben Nadeln krystallisirendes Pulver ab. Es ist unlöslich in Alkohol und erleidet beim Kochen mit Wasser eine der Anderson'schen Reaction (s. Platindoppelsalze) ähnliche Zersetzung⁵⁸⁾.

Kupferdoppelsalze^{58) 59)}. Cupridipyridinsulfat $(Cu \cdot 4C_5H_5N)SO_4$. Das Salz scheidet sich in tiefblauen Krystallen ab, wenn eine kalt gesättigte Kupfersulfatlösung mit Pyridin übersättigt wird, wobei zunächst eine tiefblaue Färbung eintritt. Es bildet mikroskopische, oft kreuzweis verwachsene Prismen, welche an der Luft schnell Pyridin verlieren und Wasser aufnehmen. Nach dem Erhitzen auf 150° bis 160° hinterbleibt nur Kupfersulfat.

Cupridipyridindithionat ($\text{Cu}_4\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2\text{S}_2\text{O}_6$. Es entsteht, wenn eine aus 5 g Kupfersulfat, 50 g Wasser und 7 g Pyridin bestehende Lösung mit 5,5 g Natriumdithionat in kalt gesättigter Lösung versetzt wird, und bildet prächtig blaue, glänzende, rhombische Tafeln, die sich langsam an der Luft zersetzen.

Platindoppelsalze⁶⁰⁾ (vergl. Platinbasen Bd. V, S. 679).

Pyridinchloroplatinat¹⁾ ⁶³⁾ ($\text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot \text{HCl}_2$)₂ PtCl₄. Wird durch Versetzen der salzsauren Lösung des Pyridins mit Platinchlorid erhalten und bildet orangegelbe, abgeplattete, in siedendem Wasser ziemlich leicht, doch nicht ganz unzerfällt, in Alkohol schwerer und in Aether nicht lösliche Prismen, welche dem triklinen System angehören [$a : b : c = 1,5726 : 1 : 0,9842$, $\xi = 88^\circ 24'$, $\eta = 98^\circ 7,3'$ und $\zeta = 95^\circ 6,9'$; beobachtete Formen 100, 001, $\bar{2}01$, 110, $\bar{1}\bar{1}0$, 111, $\bar{1}\bar{1}\bar{1}$]. Der Schmelzpunkt liegt nach Lieben und Haitinger⁶²⁾ bei 226° (corr.), nach Königs⁴¹⁾ bei 236° , etwas höher zersetzt es sich. Beim mehrtägigen Kochen mit Wasser giebt es Salzsäure ab und es scheidet sich ein schwefelgelbes, krystallinisches Pulver aus, welches ein Platinopyridinsalz ($\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2\text{PtCl}_4$ ist. Unterbricht man das Kochen vor der vollständigen Umwandlung, so scheiden sich aus dem Filtrat vom gelben Niederschlag goldgelbe Blättchen von der Zusammensetzung ($\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2\text{PtCl}_4 + (\text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot \text{HCl})_2\text{PtCl}_4$ ab [Anderson'sche Reaction⁶³⁾ ⁶⁴⁾ ⁶⁵⁾]. Kocht man das Chloroplatinat endlich mit überschüssigem Pyridin, so erhält man das schwer lösliche, blassgelbe „Platinopyridinchlorid“ ($\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2\text{PtCl}_4$.

Quecksilberdoppelsalze⁶⁷⁾ ⁴⁰⁾. Ein Salz $\text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot \text{HCl} \cdot 2\text{HgCl}_2$ wird aus salzsaurem Pyridin und Quecksilberchlorid erhalten; es bildet in angesäuertem Wasser etwas lösliche Nadeln. Ein zweites ($\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2\text{HgCl}_2$ entsteht beim Mischen der Lösungen von freiem Pyridin mit Quecksilberchlorid und stellt weisse, in kaltem Wasser sehr schwer, in heissem leicht lösliche Nadeln dar. Auch mit Quecksilberjodid⁴⁰⁾ giebt Pyridin eine aus Alkohol in Nadelchen krystallisierende Verbindung.

Silberdoppelsalze⁶⁸⁾. Versetzt man eine concentrirte Lösung von Silbernitrat mit Pyridin (4 Mol.) und dann reichlich mit Aether, so entstehen lange, dünne Nadeln des Salzes $\text{Ag}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2\text{NO}_3$, die bei 87° schmelzen, ziemlich leicht in Wasser und Alkohol, nicht in Aether löslich sind und bei 100° 2 Mol. Pyridin verlieren. Beim Lösen von Silbernitrat in der doppelten Menge Pyridin bilden sich dagegen ziemlich grosse, anscheinend rhomboëdrische Krystalle von der Formel $\text{Ag}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_3\text{NO}_3$, die, über Schwefelsäure aufbewahrt, in das vorige Salz übergehen und sich ziemlich schwer in Wasser lösen.

Zinkdoppelsalz¹⁾ ⁶⁷⁾ ($\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2\text{ZnCl}_2$. Entsteht aus Pyridin und Chlorzinklösung und krystallisiert aus heissem Wasser in langen glänzenden Nadeln.

Alkyladditionsproducte des Pyridins.

Das Pyridin verbindet sich als tertiäre Base mit 1 Mol. Alkylhalogen; die so entstehenden Ammoniumsalze liefern mit feuchtem Silberoxyd die Hydroxyde, mit concentrirter Kalilauge erhitzt, alkylsubstituirte Dihydropyridine⁶⁶⁾, mit Natriumamalgam alkylirte Dipyridine⁶⁶⁾, und die Jodalkylverbindungen lagern sich beim Erhitzen in die Jodhydrate von Alkylpyridinen um⁶⁷⁾.

Das Methylpyridinjodid⁶⁸⁾ $\text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot \text{CH}_3\text{J}$ entsteht schon bei gewöhnlicher Temperatur aus Pyridin und Methyljodid und bildet einen festen, sehr harten, hellgelben, stark hygroskopischen Körper.

Methylpyridinchlorid⁶⁸⁾ ⁶⁹⁾ $\text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot \text{CH}_3\text{Cl}$ wird entweder aus dem Jodid mit Chlorsilber oder durch Erhitzen von salzsaurem Pyridin mit Methylalkohol während je 10 Stunden auf 180° und auf 230° erhalten und krystallisiert aus Alkohol in weissen, zerfliesslichen Nadelchen. Sein Platindoppelsalz ($\text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot \text{CH}_3\text{Cl})_2\text{PtCl}_4$ bildet orangefarben, in Aether und Alkohol nicht, in kaltem Wasser schwer lösliche Prismen, die bei 186° bis 188° unzerfällt⁶⁹⁾ [bei 202° bis 203° unter beginnender Zersetzung⁶⁸⁾] schmelzen. Golddoppelsalz $\text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot \text{CH}_3\text{Cl} \cdot \text{AuCl}_3$. Kleine, bei 252° bis 253° schmelzende Nadeln, die beim Kochen in neutraler Lösung metallisches Gold abscheiden. Mit Quecksilberchlorid giebt das Chlorid einen voluminösen Niederschlag, mit Chlorjodlösung entsteht eine aus heissem, salzsäurehaltigem Wasser in citronengelben Blättern vom Schmelzpunkt 81° bis 82° krystallisierende Chlorjodverbindung $\text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot \text{CH}_3\text{Cl} \cdot \text{ClJ}$. Das Dibromid $\text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot \text{CH}_3\text{Cl} \cdot \text{Br}_2$ bildet bei 48° schmelzende Blättchen und giebt schon an der Luft Brom ab.

Methylpyridylumhydroxyd. Die Lösung desselben bräunt sich beim Erhitzen und entwickelt einen stechend riechenden, zu Oeltropfen verdichtbaren Dampf; der braune, ulminartige Rückstand zersetzt sich zu basischen, von 130° bis 140° siedenden Producten.

Pyridinmethyloxyd⁶⁹⁾ $\text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot \text{CH}_3[\text{OC}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)_3] + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$. Aus dem Jodmethylat mit Pikrinsäure dargestellt, krystallisiert es in zolllangen, dicken

Nadeln von grünlichgelber Farbe, die bei 34° schmelzen, an der Luft ihr Wasser verlieren und beim Erhitzen detoniren.

Methylhydropyridin ⁶⁶⁾ C_5H_5N, HCH_3 . Geht beim Erhitzen des Jodids mit ganz concentrirter Kalilauge als stechend riechendes Oel über, das im Wasserstoffstrom unzersetzt bei 129° siedet. Durch Sauerstoff wird es tiefbraun gefärbt, mit Brom, Jod und Schwefel bildet es amorphe, unlösliche Substanzen und vereinigt sich auch mit Schwefelkohlenstoff und Mercaptanen. Das Chlorhydrat bildet eine in viel Wasser lösliche braune Gallerte, das Platindoppelsalz einen schmutzig gelben, amorphen Niederschlag. Beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure auf 180° wird es unter Bildung von Methylamin zersetzt.

Aethylpyridinjodid ⁷⁰⁾ $C_5H_5N \cdot C_2H_5J$. Entsteht aus den Componenten bei 100° , bildet silberglänzende, etwas zerfließliche Tafeln und löst sich leicht in Wasser. Durch successive Einwirkung von Silbernitrat, Salzsäure und Platinchlorid entsteht das Platindoppelsalz $(C_5H_5N \cdot C_2H_5Cl)_2 PtCl_4$, welches granatrothe, rhombische Tafeln bildet, die unlöslich in Aether-Alkohol, wenig löslich in kaltem Wasser sind und sich beim Kochen damit nur langsam zersetzen. Das Gold-doppelsalz stellt gelbe, in kaltem Wasser nur wenig lösliche Tafeln dar.

Aethylhydropyridin ⁶⁶⁾ $C_5H_5N \cdot HC_2H_5$, gleicht vollkommen der Methylverbindung, nur siedet es bei 148° .

Aethylendipyridindibromid ⁷¹⁾ $C_5H_5N \begin{matrix} \diagup Br \\ C_2H_4 \\ \diagdown Br \end{matrix} C_5H_5N$. Wird durch Erhitzen von

1 Mol. Aethylenbromid mit 2 Mol. Pyridin und etwas Alkohol dargestellt und ist eine perlglänzende, krystallinische Masse, die äusserst leicht von Wasser und siedendem Alkohol gelöst wird. Mit Chlorsilber liefert es das Chlorid $C_{12}H_{14}N_2Cl_2$, dessen Platindoppelsalz $C_{12}H_{14}N_2Cl_2 \cdot PtCl_4$ in kleinen glänzenden Tafeln krystallisirt.

Amylpyridinjodid $C_5H_5N \cdot C_4H_{11}J$ und **Amylhydropyridin** $C_5H_5N \cdot (C_4H_9)H$ werden wie ihre niederen Homologen dargestellt. Letzteres bildet ein bei 201° bis 203° siedendes Oel, welches begierig Sauerstoff absorbiert und ein gelbes, amorphes Platindoppelsalz $(C_{10}H_{17}N \cdot HCl)_2 PtCl_4$ liefert.

Benzylpyridinchlorid $C_5H_5N \cdot C_7H_7Cl$. Entsteht leicht aus seinen Componenten und giebt mit Natriumamalgam das Dibenzyldipyridin.

Pyridinphenacylbromid ⁷²⁾ $C_5H_5N \begin{matrix} \diagup CH_2CO \\ Br \end{matrix} C_6H_5$. Bildet sich beim

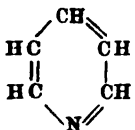
Stehen ätherischer Lösungen von Pyridin mit Bromacetophenon und krystallisirt in lichtbrechenden, stark glänzenden, feinen Prismen. Mit Kaliumdichromat wird das aus Wasser in orangefarbenen Prismen krystallisirende chromsaure Salz $(C_5H_5N \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5)_2 Cr_2O_7$ gefällt, mit Chlorzink entsteht ein aus heissem Wasser in glänzenden, rautenförmigen Tafeln anschliessender Niederschlag.

Pyridinbetaïn ⁷³⁾ $C_5H_5N \begin{matrix} \diagup CH_2 \\ O \end{matrix} > CO + H_2O$ bildet, aus seinem salzsauren Salz mit Silberoxyd dargestellt, glänzende, rhombenförmige, hygroskopische Tafeln. Es schmilzt unter Zersetzung von 150° an, ist sehr leicht löslich in Wasser und warmem Alkohol, unlöslich in Aether. Die wässrige Lösung reagirt neutral.

Salzsaures Pyridinbetaïn ⁷³⁾ $C_5H_5N \cdot (C_2H_5O_2)HCl$. Entsteht durch Erhitzen von Pyridin mit dem doppelten Gewicht an Chloressigsäure auf dem Wasserbad und bildet farblose, glasglänzende, rhombische Tafeln. Es löst sich leicht in Wasser und in heissem Alkohol, nicht in Aether und schmilzt nach vorherigem Erweichen bei 202° bis 205° , indem es sich in Pyridin, Chlormethyl und Kohlensäure zersetzt. Mit Bromwasser giebt es eine gelbe Fällung des Bromids, bei Einwirkung von Natriumamalgam färbt es sich intensiv blau, wird beim Schütteln mit Luft farblos und beim Erwärmen wieder blau. Das Platindoppelsalz $(C_7H_7NO_2 \cdot HCl)_2 PtCl_4$ bildet orangerothe, derbe Krystalle, die schon in kaltem Wasser ziemlich leicht, nicht aber in Alkohol löslich sind.

Constitution des Pyridins.

Vor 19 Jahren hat Körner ⁷⁴⁾, gestützt hauptsächlich auf die Beständigkeit des Pyridins, die Ansicht ausgesprochen, das Pyridin enthalte eine ringförmige Bindung der Atome und sei als ein Benzol aufzufassen, in dem eine Methingruppe durch ein Stickstoffatom ersetzt sei, wie es die nebenstehende Formel ausdrückt. Zu derselben Anschauung bekannten sich auch Dewar ⁷⁵⁾ und Ramsay ⁷⁶⁾, eine thatsächliche Stütze erhielt dieselbe aber erst durch die von Baeyer ⁷⁷⁾ ausgeführte Synthese des Chinolins aus Hydrocarbostyryl und die Oxydation des Chinolins zu einer Pyridindicarbonsäure ⁷⁸⁾, und später auch durch Ladenburg's Synthese des Piperidins aus Trimethyleucyanid ⁷⁹⁾ und

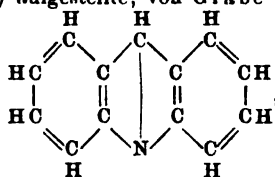


aus Pentamethylendiamin⁸⁰⁾ und die schon früher von Königs¹⁷⁾ bewerkstelligte Oxydation des Piperidins zu Pyridin, welche an den Uebergang aromatischer Hydroderivate in wahre Benzolderivate erinnert. Für eine ringförmige Bindung spricht auch die grosse Differenz des Molekularvolumens⁸¹⁾ zwischen Pyridin und stickstoffhaltigen, offenen Ketten. — Dieser Körner'schen Formel stellte später Riedel⁸²⁾ die nebenstehende der Dewar'schen Benzolformel entsprechende gegenüber, welche ebenfalls die bis dahin bekannten Thatsachen erklärte. Welche dieser beiden Formeln dem Pyridin wirklich zu Grunde liegt, lässt sich vorläufig noch nicht entscheiden. Es seien hier nur kurz die Thatsachen erwähnt, welche zu Gunsten der Riedel'schen geltend gemacht sind:

1) Die Constitution der stickstoffhaltigen Derivate der Chelidonsäure und des γ -Oxypyridins, besonders des durch Einwirkung von Phosphorthrichlorid auf letzteres erhaltenen Chlorpyridins⁸³⁾.

2) Die von Riedel⁸²⁾ und Bernthsen⁸⁴⁾ aufgestellte, von Gräbe⁸⁵⁾ höchst

wahrscheinlich gemachte Formel des Acridins



und der

Uebergang desselben in Chinolin- und weiter in Pyridinderivate.

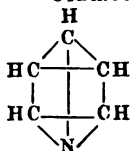
3) Die Synthese des γ -Phenyllutidindihydrodicarbonsäureesters (und analoger Verbindungen) aus Benzaldehyd, Ammoniak und Acetessigester von Hantzsch⁸⁶⁾.

4) Die Bildung von Citrazinamid ($\alpha\alpha'$ -Dioxy- γ -pyridincarbonsäureamid) aus Acetylcitronensäureäther und Ammoniak⁸⁷⁾.

Gegen die Riedel'sche und für die Körner'sche Formel scheint nach E. Fischer⁸⁸⁾ die Constitution der Acetonine zu sprechen, welche unter Wasser- Austritt aus den Alkaminen entstehen; denn obwohl die Bedingungen für die Bildung einer para-Bindung sehr günstig sind, bleibt die Imidogruppe doch unverändert.

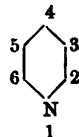
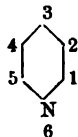
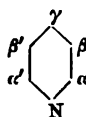
Einige Erscheinungen, besonders die Umlagerungen der o-²⁴⁾⁸⁹⁾ wie p-Oxyderivate⁸³⁾ aus der Lactim- in die Lactamform, deuten darauf hin, dass manchen Derivaten die eine, manchen die andere Anordnung der Atome zu Grunde liegt.

Ciamician und Dennstedt⁹⁰⁾ haben ferner noch eine dritte Pyridinformel



aufgestellt, die sie jedoch bald wieder verlassen haben.

Nach der Körner'schen wie nach der Riedel'schen Formel kann ein Substituent drei verschiedene Stellungen im Pyridinkern in Beziehung auf den Stickstoff einnehmen. Dieselben werden entweder durch das Präfix ortho-, meta- und para- wie beim Benzol unterschieden, oder im Sinne eines der folgenden Schemata bezeichnet:



Im Folgenden sind die griechischen Buchstaben zur Bezeichnung der Stellung angewendet.

Die Zahl der Isomeren wächst schnell mit der Zahl der Substituenten; so giebt es 6 Diderivate bei gleichen, 10 bei verschiedenen Substituenten, und wenn alle Substituenten verschieden sind, 30 Tri-, 60 Tetra- und 120 Pentasubstitutionsderivate des Pyridins.

Substitutionsproducte.

Die zahlreichen Derivate des Pyridins sind nach folgender Eintheilung beschrieben worden:

1) Halogenderivate, 2) Sulfosäuren, 3) Amidoderivate, 4) Oxyppyridine.

Pyridinecarbonsäuren und ihre Substitutionsproducte, sowie Pyridinbasen: Lutidin und Derivate, Collidin und Derivate etc., Pyridinbasen mit ungesättigten Seitenketten, Pyridinbasen mit aromatischen Seitenketten, Phenylpyridin etc., Dipyridyl bilden eigene Artikel.

1. Halogenderivate.

Chlorsubstitutionsproducte.

α -Chlorpyridin C_5H_4ClN = . Aus α -Oxypyridin mit Phosphor-

pentachlorid gewonnen; bildet ein farbloses, von 165° bis 166° siedendes Oel von pyridinähnlichem Geruch.

β -Chlorpyridin C_5H_4ClN = . Es entsteht durch Einwirkung von

Chloroform⁹⁰), Tetrachlorkohlenstoff²⁷), Chloral oder Trichloressigäther auf Pyrrolkalium oder ein Gemisch von Pyrrol und Natrium- oder Kaliumalkoholat. Zur Darstellung fügt man zur Lösung von 1 Mol. Natrium in der 15fachen Menge Alkohol 1 Mol. Pyrrol und allmählig 1 Mol. Chloroform, erwärmt, verdunstet den Alkohol, kocht mit Salzsäure, destillirt nach dem Alkalischemachen mit Wasserdämpfen und extrahirt das Destillat mit Aether.

Das β -Chlorpyridin ist eine bewegliche, stark lichtbrechende Flüssigkeit von durchdringendem, pyridinähnlichem Geruch, siedet unter 743,5 mm Druck bei 148° , ist etwas dichter als Wasser, in welchem es nicht unbedeutend löslich ist. Es reagirt alkalisch, ist selbst gegen kochende Mineralsäuren beständig und verbindet sich mit ihnen zu zerfliesslichen Salzen. Durch Reductionsmittel entstehen wasserstoffreichere Producte (Chlorpiperidin) und Ammoniak. Die Constitution ergibt sich aus der Analogie mit dem β -Brompyridin.

Das salzsaure Salz $C_5H_4ClN \cdot HCl$ wird beim Verdunsten der salzsauren Lösung im Vacuum in farblosen, glasglänzenden, äusserst zerfliesslichen Krystallen erhalten, die sich zum Theil schon beim Kochen mit Wasser zersetzen.

Das Platindoppelsalz $(C_5H_4ClN \cdot HCl)_2 PtCl_4$ scheidet sich aus der concentrirten salzsauren Lösung der Base auf Zusatz von Platinchlorid in feinen, schwach gefärbten, wasserfreien Nadeln, aus der verdünnten Lösung im Vacuum über Schwefelsäure in langen, orangerothen Nadeln mit 2 Mol. Krystallwasser ab. Letztere verwittern an der Luft und werden dabei heller; sie krystallisiren⁹⁰) im monoklinen System, $a:b:c = 1,1966:1:1,1718$, $\eta = +X: +Z = 109^\circ 48'$; beobachtete Formen: (110), (101), (011). Das Salz ist schwer löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether. Beim Erhitzen mit Wasser erleidet es die typische Zersetzung; beim anhaltenden Kochen geht es vollständig in ein schwefelgelbes Pulver $(C_5H_4ClNCl)_2 PtCl_2$ über, das in Wasser, Alkohol und Säuren unlöslich ist, bei weniger langem Kochen scheiden sich aus dem Filtrat beim Erkalten goldgelbe, metallisch glänzende Blättchen ab.

γ -Chlorpyridin⁸⁹) . Diese mit den vorigen isomere Verbindung ent-

steht durch 12- bis 14stündiges Erhitzen von γ -Oxypyridin oder dessen Methyl-derivat mit Phosphortrichlorid auf 150° und bildet ein bei 147° bis 148° siedendes, schweres Oel von pyridinartigem, aber angenehmem Geruch. Die wässrige Lösung reagirt nicht alkalisch. Mit Brom entstehen Additions- und Substitutionsproducte; mit nicht überschüssigem Bromwasser entsteht ein weisser Niederschlag, der durch Salzsäure unter Gelbfärbung oder beim Kochen zerlegt wird, mit Jod in Jodkaliumlösung entsteht ein gelbes, krystallinisches Perjodid. Beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure wird Jodpyridin und schliesslich Pyridin erhalten. Unter verschiedenen Umständen geht das Chlorpyridin leicht in eine braune, krystall-

linische Masse über, die aus salzsaurem Oxypyridin und dem Chlorid einer neuen Base besteht.

Das Platindoppelsalz $(C_5H_4ClN \cdot HCl)_2 PtCl_4$ bildet einen rothgelben, krystallinischen Niederschlag. Eine Krystallmessung ergab: System monoklin, $a : b : c = 1,0384 : 1 : 1,2537$, $\eta (ac) = 72^\circ 42'$. Mit Goldchlorid entsteht ein gelber, mit Quecksilberchlorid ein weisser, schwer löslicher Niederschlag; Quecksilberjodid in Jodkaliumlösung giebt eine weisse, krystallinische, beim Kochen zum Theil lösliche, zum Theil schmelzende Fällung; Kupfersulfat eine blaue Färbung.

Dichlorpyridin ^{40) 22)} $C_5H_3Cl_2N$. Es bildet sich neben Trichlorpyridin beim Erhitzen von trockenem pyridindisulfosauren Barium mit 3 Thln. Phosphorpentachlorid auf 2000° ; die Chlorideivate werden mit Wasserdämpfen übergetrieben, vermittelt ihrer Quecksilberdoppelsalze isolirt und vermöge der Unlöslichkeit des Trichlorpyridins in verdünnter Salzsäure getrennt.

Das Dichlorpyridin stellt atlasglänzende, bei 66° bis 67° schmelzende Blätter dar, die nicht unerheblich in Wasser, leicht in Alkohol und vermöge der schwach basischen Eigenschaften in verdünnter Salzsäure löslich sind. In wässriger und alkoholischer Lösung fällt durch Quecksilberchlorid ein aus heissem Alkohol in langen, feinen Nadeln vom Schmelzp. 183° krystallisirendes Quecksilberdoppelsalz; das Platindoppelsalz $(C_5H_3Cl_2N \cdot HCl)_2 PtCl_4$ bildet gelbe Nadelchen.

Trichlorpyridine $C_5H_2Cl_3N$. Es sind wahrscheinlich zwei Isomere bekannt, von denen das erste ^{22) 40)}, neben Dichlorpyridin aus Pyridindisulfosäure und Phosphorpentachlorid entsteht, lange, flache Nadeln vom Schmelzpunkt 49° bis 50° bildet, sich kaum in Wasser, leicht in Alkohol löst. Es besitzt kaum noch basische Eigenschaften; sein Quecksilberdoppelsalz schmilzt nach vorherigem Erweichen bei 209° , löst sich leicht in warmem Alkohol, nicht in Wasser. Beim Kochen mit Natriumalkoholat wird ein Chloratom im Trichlorpyridin durch Aethoxyl ersetzt.

Das zweite ⁹²⁾, dessen Zusammensetzung nicht ganz sicher feststeht, bildet sich beim Kochen der gechlorten Picoline mit 80 proc. Schwefelsäure als Nebenproduct, und lässt sich der beim Eingiessen in Wasser entstehenden Ausscheidung mit Chloroform entziehen. Es krystallisirt in langen, farblosen, leicht flüchtigen Nadeln von eigenthümlich scharfem, aromatischem Geruch, schmilzt bei 64° bis 65° , löst sich fast gar nicht in Wasser, leicht in Alkohol, Aether, Benzol und Ligroin; es reagirt neutral.

Bromsubstitutionsproducte.

β -Brompyridin $C_5H_4BrN =$  Br . Es kann durch directe Bromirung

von Pyridin ^{18) 48) 91)} und durch Einwirkung von Brom auf Acetpiperidin ¹⁸⁾, in beiden Fällen neben Dibrompyridin, ferner aus Bromoform und Pyrrolkalium ²⁷⁾ resp. Pyrrol und Natrium- oder Kaliumalkoholat ⁹¹⁾ erhalten werden. Zur Darstellung erhitzt man je 5 g Pyridin, in Salzsäure gelöst, mit der vierfachen Menge Brom in zugeschmolzenen Röhren 20 Stunden auf 200° bis 210° , destillirt aus saurer Lösung das Dibrompyridin, aus alkalischer das Monobromderivat mit Wasserdämpfen über und fractionirt.

Brompyridin ist eine ungefärbte, stark lichtbrechende Flüssigkeit mit einem der Chlorbase ähnlichen Geruch. Es siedet nach Ciamician und Silber ⁹¹⁾ unter 758 mm Druck bei 174° (Thermometer ganz in Dampf), nach Hofmann ¹⁸⁾ bei 173° , nach Danesi ⁹³⁾ bei 169° bis 170° ; sein specif. Gewicht bei 0° bezogen auf Wasser von 4° ist 1,645 ²⁷⁾, bei 10° 1,632 ¹⁸⁾. In Wasser ist es etwas löslich, die Lösung reagirt stark alkalisch, mit Säuren giebt es gut krystallisirende Salze. Es widersteht der Einwirkung siedender Mineralsäuren. Mit Zink und Salzsäure liefert es Pyridin. Seine Constitution wurde von Weidel und Blau ⁹⁴⁾ durch Ueberführen in das β -Oxypyridin bewiesen.

Das salzsaure Salz $C_5H_4BrN \cdot HCl$ bildet ungefärbte, zerfliessliche Nadeln, das Platindoppelsalz $(C_5H_4BrN \cdot HCl)_2 PtCl_4$ fällt aus der concentrirten Lösung in flachen, orangegelben Nadelchen, die wasserfrei sind, aber beim Verweilen in der Mutterlauge 2 Mol. Wasser aufnehmen, und sich nun bei langsamer Verdunstung in wohl ausgebildeten dunkleren Krystallen absetzen, die nach ihrer Messung isomorph mit dem Salze der Chlorbase sind. Krystallsystem: monoklin, $a : b : c = 1,20735 : 1 : 1,18815$, $\eta = + X : + Z = 109^\circ 8' 54''$, beobachtete Formen: (110), (101), (101), (302), (011). Beim anhaltenden Kochen des Salzes mit Wasser

wird es in die in Wasser fast unlösliche, gelbe Verbindung $(C_5H_4BrNCl)_2PtCl_2$ verwandelt.

Das Golddoppelsalz $C_5H_4BrN \cdot HCl \cdot AuCl_3$ bildet schwer lösliche Blättchen.

$\beta\beta'$ -Dibrompyridin $C_5H_3Br_2N =$ . Ausser bei der Einwir-

kung von Brom auf salzsaures Pyridin⁴⁸) und auf Acetpiperidin¹⁸) (s. Brompyridin) wird es auch beim Erhitzen von Monobrompyridin²⁷), von salzsaurem Piperidin⁹⁵), von Piperyläthylurethan⁹⁶) und von bromwasserstoffsäurem Tropidin⁹⁷)⁹⁸) mit Brom erhalten. Von Gerichten⁹⁴) konnte Dibromapophyllin durch Erhitzen mit concentrirter Salzsäure in Dibrompyridin, Kohlensäure und Methylchlorid spalten, und nach Pfeiffer¹⁰⁰) entsteht es unter Kohlensäureabspaltung bei der Einwirkung von Brom auf Chinolinsäure und Pyridinpentacarbonsäure, oder durch Erhitzen der symmetrischen Dibrompyridintricarbonsäure. Durch die letzte Bildungsweise ist auch die Constitution des Dibrompyridins bewiesen.

Aus Alkohol krystallisirt es in langen weissen Bändern von schwachem, aber eigenthümlichem Geruch, bei 100° fängt es an zu sublimiren, schmilzt bei 110,5° (Ladenburg⁹⁸), 112° und siedet bei 222° (Hofmann¹⁸). In kaltem Wasser ist es gar nicht, selbst in warmem nur schwer löslich, mit Wasserdämpfen jedoch flüchtig, leichter löst es sich in siedendem Alkohol, sehr leicht in Aether, aus dem es in Nadeln krystallisirt. Es hat nur mehr schwach basische Eigenschaften, so wird es aus seiner Lösung in concentrirten Säuren durch Wasser wieder ausgeschieden. Gegen Alkalien zeigt es sich beim Erhitzen sehr beständig, doch entsteht mit alkoholischem Kali⁹⁴) der Mono- und Diäthyläther des Dioxypyridins.

Das Platindoppelsalz $(C_5H_3Br_2N \cdot HCl)_2PtCl_4$ bildet büschelförmige Aggregate oder grosse rhombische Tafeln.

Methyldibrompyridinchlorid⁹⁶) $C_5H_3Br_2N \cdot CH_3Cl$ wird durch Erhitzen des salzsauren Bromapophyllins mit Salzsäure auf 180° in derben, farblosen Blättern erhalten, die sehr leicht in Wasser, schwer in Alkohol und nicht in Aether löslich sind. Mit frisch gefälltem Silberoxyd entsteht eine alkalische, zuerst farblose Lösung, die bald roth wird und ölige, braune Producte ausscheidet. Das Platindoppelsalz $(C_5H_3Br_2N \cdot CH_3Cl)_2PtCl_4$ stellt orangerothe, glänzende Blättchen dar, die leicht in Wasser, aber schwer selbst in siedendem Alkohol löslich sind.

Das Methyldibrompyridinjodid wird durch Erhitzen von Dibrompyridin mit Jodmethyl erhalten.

Dibrompyridinbetaïnchlorhydrat⁷³) entsteht durch tagelanges Erhitzen von Dibrompyridin mit Monochloressigsäure auf 180° und scheidet sich auf Zusatz von Salzsäure zur concentrirten wässrigen Lösung des Reactionsproductes in kugelförmig verwachsenen Nadeln ab, die schon beim Eindampfen in wässriger Lösung Chlorwasserstoff abgeben, sich bei 184° zu zersetzen beginnen und bei 193° unter Gasentwicklung schmelzen. Das Platindoppelsalz $(C_7H_5Br_2NO_2)_2PtCl_6H_2$ bildet grosse, braune, in Wasser leicht lösliche Prismen.

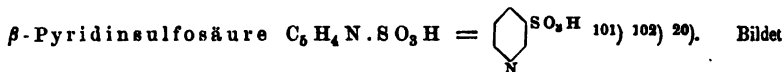
β -Dibrompyridin¹⁰¹) $C_5H_3Br_2N$, mit dem obigen isomer, wurde von Fischer und Riemerschmid¹⁰¹) durch Eintropfen von Brom in die kochende, wässrige Lösung der Pyridinsulfosäure und von Königs und Geigy⁴⁰) durch Erhitzen von pyridindisulfosaurem Barium mit Brom erhalten. Es bildet lange, schon bei 80° sublimirende, bei 164° bis 165° schmelzende Nadeln, die in kaltem Wasser und Ligroin schwer, in Alkohol, Aether, Benzol und Holzgeist leicht löslich sind. Die wässrige Lösung reagirt neutral, mit Wasserdämpfen ist es flüchtig. Sein Platindoppelsalz $(C_5H_3Br_2N \cdot HCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$ stellt grosse, rothgelbe, in Wasser schwer lösliche Nadeln dar.

Jodsubstitutionsproducte.

γ -Jodpyridin⁸³) = . Es wird durch 18 stündiges Erhitzen von

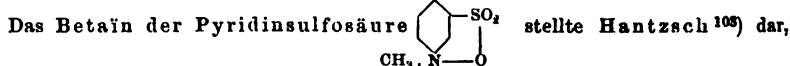
γ -Chlorpyridin mit Jodwasserstoffsäure (spec. Gew. 1,8) auf 145° erhalten und bildet weisse, krystallinische Körner von schwachem Geruch, die unter Zersetzung bei 100° schmelzen. Mit Wasserdämpfen ist es aus alkalischer Lösung flüchtig, in verdünnter Salzsäure leicht löslich und giebt mit Platinchlorid ein sehr schwer lösliches, gelbes Platindoppelsalz $(C_5H_4JN \cdot HCl)_2PtCl_4$.

2. Sulfonsäuren.



sich durch lange anhaltendes Erhitzen von Pyridin mit 3 bis 4 Thln. concentrirter Schwefelsäure und in geringer Menge beim Kochen von Piperidin²²⁾ mit Schwefelsäure neben der Disulfosäure. Sie krystallisirt in wasserfreien Nadeln, zuweilen auch in Blättchen, ist sehr leicht in Wasser, schwer in Alkohol löslich, unlöslich in Aether, schmilzt erst bei sehr hoher Temperatur und zerfällt, noch höher erhitzt, unter theilweiser Verkohlung in Pyridin und schweflige Säure. Bei der Reduction mit Zink und Salzsäure wird die Sulfogruppe unter Bildung von Piperidin eliminirt, ebenso bei der Einwirkung von Brom in der Wärme, es entsteht β -Dibrompyridin, während sich in der Kälte ein gelbrother, in Nadeln krystallisirender, beim Erwärmen zersetzlicher Körper abscheidet. Bei der Destillation des Natriumsalzes mit Cyankalium entsteht das Nitril der Nicotinsäure.

Die Salze sind meist in Wasser sehr leicht löslich. Das Ammonsalz bildet leicht lösliche Spiesse, das Natriumsalz wird aus dem Bariumsalz vermittelst Natriumcarbonat dargestellt, und bildet in concentrirter Natronlauge ziemlich schwer lösliche Nadeln, das Bariumsalz $(C_5H_4N.SO_3)_2Ba + 4H_2O$ stellt farblose, seidenglänzende Nadeln, das Kobaltsalz röthliche, gut ausgebildete Krystalle dar, die sich beim Erwärmen blauviolett färben; das Nickelsalz bildet blaugrüne, undeutliche, das Kupfersalz kleine, blaue Krystalle, das Silbersalz zersetzt sich beim Kochen der Lösung unter Abscheidung von metallischem Silber; von allen ist nur das gelblichweisse Quecksilberoxydulsalz schwer löslich.



indem er Jodmethyl bei 150° auf pyridinsulfosaures Kalium einwirken liess und die wässerige Lösung mit Alkohol versetzte. Es wird nicht durch Säuren, wohl aber durch Alkalien unter Bildung von Methylamin und einer Säure zerlegt.

Pyridindisulfosäure^{40) 22) 104)} $C_5H_3(SO_3H)_2N$. Beim Erhitzen von Pyridin mit Schwefelsäure auf 300° entsteht neben Pyridin hauptsächlich dessen Disulfosäure, welche nach dem Abdestilliren der meisten Schwefelsäure mit Hilfe ihres Bariumsalzes isolirt wird. Sie krystallisirt aus verdünntem Eisessig in Nadelchen, löst sich leicht in Wasser, kaum in Alkohol und Aether und schwer in Eisessig. Sie wird nicht so leicht durch Brom angegriffen wie die Monosulfosäure; beim Erhitzen mit Phosphorpentachlorid entsteht Di- und Trichlorpyridin, bei der Kalischmelze liefert sie ein β - β' - (?) Dioxypyridin.

Die Salze krystallisiren meist gut und verlieren ihr Krystallwasser vollständig erst bei 200°.

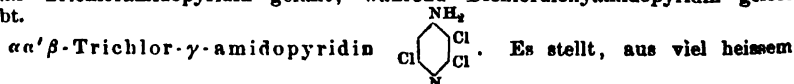
Bariumsalz $C_5H_3N(SO_3)_2Ba + nH_2O$. Kurze weisse Nadelchen. — Bleisalz $C_5H_3N(SO_3)_2Pb + 4\frac{1}{2}H_2O$. — Kaliumsalz $C_5H_3N(SO_3K)_2 + 2\frac{1}{2}$ bis $3H_2O$. Säulenförmige Krystalle. — Natriumsalz $C_5H_3N(SO_3Na)_2 + 4H_2O$; es giebt nur mit Quecksilberoxydulnitrat einen schwer löslichen, aus heissem Wasser krystallisirenden Niederschlag.

3. Amidoderivate.

Ein Amidopyridin selbst ist nicht bekannt, doch sind Chlor- und Oxyderivate (s. Oxyppyridine) des γ -Amidopyridins von Stokes und v. Pechmann durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Glutazin dargestellt worden²³⁾, und Krippendorf¹¹²⁾ erhielt durch Reduction von Oxykomazin ein Amidooxyppyridin (s. Oxyppyridin).

Chlorderivate des γ -Amidopyridins.

Man fügt zu einem Gemisch von Glutazin und Phosphoroxychlorid die sechs- bis siebenfache Menge Phosphorpentachlorid, erwärmt allmähig bis auf 200°, destillirt die Phosphorchloride ab und behandelt den Rückstand mit Wasser. Tetrachloramidopyridin und Trichloroxyamidopyridin, welches aber von kochendem Alkali aufgenommen wird, bleiben ungelöst; aus der sauren Lösung wird mit Alkali Trichloramidopyridin gefällt, während Dichlordioxyamidopyridin gelöst bleibt.



Wasser umkrystallisirt, lange, zarte, farblose Nadeln vom Schmelzpunkt 157,5° dar, sublimirt unzersetzt, ist selbst in heissem Wasser nur schwer, leicht dagegen in Alkohol löslich. Von Alkalien wird es nicht, leicht jedoch von verdünnten Säuren aufgenommen. Mit Bromwasser giebt es einen Niederschlag, der aus Alkohol in flachen, farblosen Nadeln krystallisirt. Diese schmelzen bei 223°, sublimiren, sind in Wasser, Alkalien und Säuren unlöslich, und stellen wahrscheinlich das Bromtrichloramidopyridin vor.

$\alpha\alpha'\beta\beta'$ -Tetrachlor- γ -amidopyridin . Es krystallisirt aus Al-

kohol in farblosen, dünnen Blättchen oder fast cubischen Krystallen vom Schmelzpunkt 212°, sublimirt unzersetzt, ist unlöslich in Wasser, schwer in kaltem, mässig in heissem Alkohol und in heissem Benzol löslich. In Alkalien löst es sich nicht, kaum in heisser Salzsäure, wohl aber in concentrirter Schwefelsäure. Durch Erhitzen mit rauchender Jodwasserstoffsäure auf 200° entstehen schwarze Krystalle eines unter 80° schmelzenden Jodadditionsproductes, welches durch Lösen in Schwefelsäure und Fällen mit Alkali in farblose, mit Wasserdämpfen flüchtige Nadeln vom Schmelzpunkt 157,5° umgewandelt wird, die vielleicht ein Dichloramidopyridin darstellen; Platinchlorid giebt damit ein in Nadeln krystallisirendes, schwer lösliches Chloroplatinat, welches bei 100° Krystallwasser abgiebt und die Zusammensetzung $[C_5H_2Cl_2(NH_2)N.HCl]_2PtCl_4$ zu besitzen scheint.

4. Oxypyridine.

Die Oxypyridine entsprechen den Phenolen der Benzolreihe; mit der Zahl der eintretenden Hydroxylgruppen wird der basische Charakter des Pyridins abgeschwächt und der saure erhöht. Bei der Zinkstaubdestillation wird der Sauerstoff unter Bildung von Pyridin eliminirt. Die Constitution dieser Körper ist entweder die wahrer Hydroxylderivate oder die von Ketohydropyridinen; die ersteren entsprechen der Lactim-, die letzteren der Lactamform, für welche Ost und v. Pechmann den Namen „Pyridon“ eingeführt haben. Umlagerungen der Oxypyridine in die stabileren Lactame sind häufig, einige Derivate sind in beiden Modificationen bekannt.

Monoxypyridine C_5H_5NO .

Alle drei möglichen Isomeren sind bekannt.

Das α -Oxypyridin  oder α -Pyridon  wurde zuerst von

Königs und Körner¹⁰⁴⁾ durch trockne Destillation des sauren Silbersalzes der α -Oxychinolinsäure⁹²⁾¹⁰⁹⁾ und ferner durch Kohlensäureabspaltung aus der α -Oxy- β' -nicotinsäure²¹⁾, aus der α -Oxy- β -nicotinsäure¹⁰⁷⁾ und aus der α -Oxysocinchomeronensäure¹⁰⁷⁾ erhalten.

Es bildet weisse, quadratisch gruppirte Nadelchen vom Schmelzpunkt 106° bis 107°, die sich sehr leicht in Wasser, Alkohol und Chloroform, ziemlich leicht in Benzol und Aether, schwer in Ligroin lösen. Die wässrige Lösung giebt mit Eisenchlorid eine rothe Färbung, beim Kochen eine Trübung, mit Silbernitrat erst auf Zusatz von Ammoniak einen sehr schwer in Wasser, leicht in überschüssigem Ammoniak löslichen Niederschlag.

Das salzsaure Salz, durch Einleiten von Chlorwasserstoff in die ätherische Lösung gewonnen, bildet weisse, schwer in Aether, leicht in Alkohol lösliche Nadeln; mit Platinchlorid entsteht kein Niederschlag.

Phenyl- α -pyridon²⁴⁾ $C_5H_4O(N-C_6H_5)$ wird durch Erhitzen der Phenoxy-nicotinsäure mit concentrirter Salzsäure auf 200° erhalten, und bildet aus Aether schöne, alkalionlösliche Krystalle.

Dibrom- α -oxypyridin⁴⁰⁾ $C_5H_2Br_2(OH)N$. Es scheidet sich beim Versetzen einer wässrigen Lösung von Oxypyridin mit Bromwasser ab, krystallisirt aus Wasser in weissen Nadeln, schmilzt bei 206° bis 207° und zersetzt sich etwas höher. Es löst sich leicht in Soda.

Dijod- α -oxypyridin¹⁰⁰⁾ $C_5H_3J_2NO =$  (?). Man erhitzt eine

Lösung von Chinolinsäure in Natronlauge mit 2 Thln. Jodkalium und 3 Thln. Jod einige Stunden auf 180° bis 200° und wäscht das Product mit Natronlauge und dann mit verdünnter Salzsäure.

Das Dijodoxyypyridin bildet hellbraune, flache Nadelchen, sublimirt, vorsichtig erwärmt, fast farblos, schmilzt unscharf bei 257° bis 259°, ist in Aether, Alkohol und Chloroform kaum, sehr schwer in siedendem Wasser, am leichtesten in siedendem Eisessig oder Amylalkohol löslich. Es hat kaum noch basische, dagegen saure Eigenschaften.

Das Natriumsalz $C_5H_2J_2(O\text{Na})N + 3H_2O$ bildet fast farblose, glänzende Schuppen, die in heissem Wasser unter geringer Zersetzung löslich sind, das Bariumsalz ist krystallinisch und schwer löslich; Silber-, Blei- und Quecksilber-salze geben einen weissen, Kupfersalze einen schmutzig grünen, flockigen Niederschlag.

$\alpha'\beta\beta'$ -Trichlor- γ -amido- α -oxyypyridin²³⁾ . Es entsteht neben

anderen Producten (s. Trichloramidopyridin) bei der Einwirkung von Phosphor-pentachlorid auf Glutazin, krystallisirt in flachen, farblosen, unzersetzt sublimirbaren Nadeln, die bei 282° schmelzen, sich in der Kälte in Wasser fast gar nicht, in Alkohol schwer, leicht jedoch in den warmen Flüssigkeiten, wenig in Aether und heissem Benzol, nicht in Ligroin lösen. Von concentrirter Salz- und Schwefel-säure wird es aufgenommen, durch Wasser wieder abgeschieden. Mit Eisenchlorid giebt es erst beim Kochen eine Rothfärbung, Hydroxylamin und Bromwasser wirken nicht ein, mit Phosphorpentachlorid entsteht Tetrachloramidopyridin. Es ist eine einbasische Säure, die Salze werden durch Essigsäure zersetzt.

Das Natriumsalz wird mit Natriumcarbonat in krystallwasserhaltigen Nadeln, mit Natriumalkoholat in alkoholischer Lösung in wasserfreien, haarförmigen Nadeln erhalten. Mässig löslich in kaltem Wasser, schwer in Alkohol.

Bariumsalz. Aus dem Natriumsalz mit Chlorbarium. In heissem Wasser schwer lösliche Prismen.

Mit Bleiacetat entsteht eine amorphe weisse, mit Silbernitrat eine flockige Fällung; das Ammoniumsalz dissociirt beim Eindunsten.

Aethyläther $C_6Cl_3(NH_2)(OC_2H_5)N$. Durch Erhitzen von Tetrachloramidopyridin mit alkoholischem Natriumalkoholat oder aus dem Natriumsalz des Oxykörpers mit Jodäthyl dargestellt, bildet er farblose, bei 83° schmelzende, unzersetzt sublimirende Nadeln. Der Aether ist unlöslich in Wasser, Alkalien und verdünnten Säuren, sehr leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol, mässig in Ligroin.

β -Oxyypyridin  entsteht^{20) 108)} bei der Kalischmelze der Pyridin-

sulfosäure und beim Erhitzen von Aethoxyypyridin [aus β -Brompyridin]⁹⁴⁾ mit Jodwasserstoffsäure, krystallisirt in Nadeln, die bei 124,5° schmelzen, unzersetzt sublimiren und destilliren, und löst sich leicht in Wasser und Alkohol. Eisenchlorid erzeugt eine rothe Färbung, im Ueberschuss beim Kochen scheiden sich gelbbraune Krystalle ab. Mit Brom entsteht Dibromoxyypyridin.

Es bildet sehr leicht lösliche Salze. Das Chlorhydrat bildet einen weissen krystallinischen Niederschlag, das Platindoppelsalz leicht lösliche gelbe Nadeln, das Oxalat²²⁾ weiche, gelbliche, in Alkohol fast unlösliche Nadeln vom Schmelzpunkt 175°, und das Pikrat gelbe, in Alkohol ziemlich schwer lösliche Nadeln.

Oxyypyridinmethyljodid¹⁰⁸⁾ $C_5H_4(OH)N \cdot JCH_3$. Aus Oxyypyridin mit Methyljodid; lange, gelblichweisse Nadeln.

Oxyypyridinmethylchlorid $C_5H_4(OH)N \cdot CH_3Cl$. Farblose Nadeln.

Platindoppelsalz $(C_5H_3NOCl)_2PtCl_4$. Dicke, orangefarbene, in Alkohol schwer lösliche Prismen.

Der Aethyläther [Aethoxyypyridin]^{94) 108)} $C_6H_4(OC_2H_5)N$ wird durch Erwärmen von Oxyypyridinkalium mit Aethylbromid oder von β -Brompyridin mit alkoholischem Kali dargestellt. Er ist ein farbloses, an der Luft schnell gelb werdendes, stark basisches Oel, das unter 200° siedet. Sein Platindoppelsalz $(C_7H_9NO \cdot HCl)_2PtCl_4$ bildet bei 192° schmelzende Prismen.

Acetoxyypyridin $C_5H_4(OCOCH_3)N$. Durch Kochen von Oxyypyridin mit Essigsäureanhydrid gewonnen, stellt es ein fast farbloses, schwach nach Krause-minze riechendes Oel dar, das bei 210° (uncorr.) siedet, sich leicht in Säuren und Wasser löst.

Das salzsaure Salz sowie das Platindoppelsalz sind in Wasser und Alkohol leicht löslich, das Oxalat krystallisirt aus Alkohol in warzenförmig gruppirten Nadeln.

Dibromoxyypyridin $C_5H_2Br_2(OH)N$. Die Lösung des Oxyypyridins liefert

beim Sättigen mit Bromwasser das Dibromderivat als bromwasserstoffsäures Salz, welches mit Soda zersetzt wird. Farblose, weiche Nadeln, die in Wasser und Alkohol sehr leicht, in Benzol fast gar nicht löslich sind, deren wässrige Lösung durch Eisenchlorid violett gefärbt wird und die sich beim Erhitzen etwas über 200° zersetzen.

Das in Wasser ziemlich schwer lösliche Bromhydrat $C_5H_7Br_2(OH)N \cdot HBr$ krystallisiert daraus in kleinen, weissen, seidenglänzenden, zu pilzartigen Gebilden vereinigten Nadeln, die bei 58° schmelzen.

γ -Oxypyridin  oder γ -Pyridon . Dieser Körper wurde zuerst

von Lerch¹⁰⁹) durch Erhitzen der „Chelidammsäure“ (Ammonchelidonsäure) und durch Eindampfen der „Chelsäure“ (Pyrokoman) mit Ammoniak gewonnen und als Chelamin beschrieben, fast gleichzeitig und unabhängig von Lieben u. Haitinger^{21) 88}) auf dieselbe Weise und durch Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf Methoxypyridin dargestellt und als Oxypyridin (Pyridon) erkannt. Später erhielt Ost¹¹⁰) es durch Erhitzen der β -Oxypicolinsäure und Schmidt¹¹¹) aus der mit der Ammonchelidonsäure identischen Ammonjervassäure. Zur Darstellung⁸⁸) erhitzt man Ammonchelidonsäure mit Wasser auf 196° oder für sich auf 230° und reinigt das Product durch Destillation im Luftverdünnten Raume.

Das γ -Oxypyridin bildet farblose Nadeln und Prismen (Lerch), grosse tafelförmige Krystalle (Lieben u. Haitinger) von der Zusammensetzung $C_5H_5NO + H_2O$; ihre Messung ergab: Krystallsystem monosymmetrisch, $a:b:c = 0,548 : 1 : 1,496$; $\beta = 85^\circ 37'$. Formen: $\infty P \infty . R \infty . P \infty . P_2 . P$. Sie verlieren ihr Krystallwasser langsam an der Luft, schnell über Schwefelsäure, schmelzen wasserhaltig bei 66° bis 67° (62°¹⁰⁹), wasserfrei bei 148,5° (95° bis 96°¹⁰⁹) und destillieren fast unzersetzt über 350°. In Wasser und Alkohol ist es leicht, in Chloroform schwer löslich, fast unlöslich in Aether und Ligroin, es reagirt nur in concentrirten Lösungen schwach alkalisch, ist geruchlos und nicht flüchtig bei 100°.

Mit Brom entsteht ein weisser krystallinischer Niederschlag von Dibromoxypyridin, mit Jod in Jodkaliumlösung auf Zusatz von Salzsäure ein schwarzer öliger Niederschlag (Perjodid?), auf Zusatz von Sodaaflösung eine weisse, krystallinische Fällung (Dijodsubstitutionsproduct?). Phosphorwolfram- und Phosphormolybdänsäure erzeugen schwer lösliche Niederschläge, mit Eisenchlorid entsteht eine gelbe, beim Stehen röthlich werdende Färbung, beim Erhitzen mit Zinkstaub wird es zu Pyridin reducirt.

Lieben und Haitinger sehen es wegen seiner vollständigen Analogie mit dem Methylpyridon als das γ -Pyridon an.

Salzsaures Salz $C_5H_5NO \cdot HCl$, zerfliesslich, wie Pyridinchlorhydrat aussehend.

Platindoppelsalze. Lerch erhielt aus schwach saurer Lösung beim Eindampfen dunkelgelbe, rhombische Säulen von der Zusammensetzung $(C_5H_5NO \cdot HCl)_2 PtCl_4 + H_2O$, Lieben und Haitinger ein schon an der Luft, schnell über Schwefelsäure verwitterndes Salz mit $2H_2O$, das unter starker Zersetzung ungefähr bei 200° schmilzt. Eine Krystallmessung des letzteren ergab: System monoklin, $a:b:c = 1,3561 : 1 : 0,9485$, $\xi = 90^\circ$, $\eta = 100^\circ 6'$, $\zeta = 90^\circ$; Formen: (100), (010), (011), (110), (211). Beim Kochen mit Wasser liefert es ein hellgelbes, schwer lösliches Salz von der Formel $(C_5H_5NO)_2 PtCl_4 + (C_5H_5NO \cdot HCl)_2 PtCl_4 + H_2O$.

Quecksilberdoppelsalze. Oxypyridin giebt mit Sublimat in neutraler Lösung einen weissen, krystallinischen, in Wasser schwer löslichen Niederschlag $C_5H_5NO \cdot HgCl_2$, in salzsaurer lange, weisse, krystallwasserhaltige Nadeln, $C_5H_5NO \cdot HCl \cdot 2HgCl_2$.

Ein Silberdoppelsalz $C_5H_5NO \cdot NO_3H \cdot AgNO_3$ entsteht aus Oxypyridin und Silbernitrat, bildet in Wasser leicht lösliche rhombische Tafeln, explodirt beim Erhitzen und scheidet beim längeren Kochen metallisches Silber ab.

Methoxypyridin⁸⁸) $C_6H_7ON =$ . Entsteht durch Erhitzen von

γ -Chlorpyridin mit Natriummethylat und Holzgeist auf 100°, und wird durch Destillation mit Wasserdampf, Eindampfen mit Salzsäure und Zersetzen des salzsäuren Salzes mit Kalilauge abgeschieden. Der Aether bildet ein bei 190,5° bis

191° siedendes Oel, ist in jedem Verhältniss mit Wasser mischbar, reagirt stark alkalisch und hat einen frappant pyridinähnlichen Geruch. Beim Erhitzen auf 220° geht es in das isomere Methylpyridon über. Mit Bromwasser entsteht ein Anfangs wieder verschwindender, später gelb ausfallender Niederschlag (Dibromid?), der beim Kochen oder mit Salzsäure zerlegt wird. Jod in Jodkaliumlösung erzeugt zuerst einen gelben, dann einen schwarzen Niederschlag (Perjodid). Mit Platin-, Gold- und Quecksilberchlorid entstehen schwer lösliche Niederschläge, mit Kupfersulfat eine blaue, im Ueberschuss der Base mit tiefblauer Farbe lösliche Fällung. Beim Erhitzen mit Jodwasserstoff wird es in Jodmethyl und das γ -Pyridon gespalten, das wohl aus dem zuerst entstehenden wahren Oxyppyridin in der Hitze gebildet wird.

Methyloxypyridin, Methylpyridon⁸³⁾ $C_6H_7ON =$ . Es wird erhal-

ten aus dem Oxyppyridin durch fünfstündiges Erhitzen mit Jodmethyl und Aetzkali auf 100°, oder mit Jodmethyl allein und Behandlung mit feuchtem Silberoxyd, aus der Methylammonchelidonsäure durch Kohlensäureabspaltung und aus dem Methoxypyridin durch Erhitzen auf 220° in geschlossenen Gefässen; es bildet eine strahlig krystallinische, sehr zerfliessliche Masse, die über 89° schmilzt und im Vacuum über 200° destillirt. Mit wenig Wasser bildet es ein luftbeständiges Hydrat, welches über Schwefelsäure zerfliesst. Es reagirt nur äusserst schwach alkalisch. Chloracetyl wirkt bei 100° noch nicht auf das Chlorhydrat ein, und mit Jodwasserstoff wird bei 165° kein Jodmethyl abgespalten. Mit überschüssigem Bromwasser entsteht eine gelbbraune Fällung, die wohl das Perbromid des Dibrommethyloxypyridins ist.

Mit Platin-, Gold- und Quecksilberchlorid entstehen leicht lösliche Salze. Das Chloroplatinat $(C_6H_7NO \cdot HCl)_2PtCl_4 + H_2O$ bildet grosse, bei ca. 176° unter Zersetzung schmelzende Krystalle, welche dem triklinen System angehören [$a : b : c = 1,2589 : 1 : 0,9294$, $\xi = 88^\circ 21,6'$, $\eta = 107^\circ 6'$, $\zeta = 89^\circ 56,3'$; Formen: (100) (010) (001) ($\bar{1}01$) ($\bar{2}01$) (011) (0 $\bar{1}1$) (110) ($\bar{1}10$) ($\bar{1}11$) ($\bar{1}11$) ($\bar{2}11$) ($\bar{1}11$)].

Methylpyridonmethyljodid. Aus Methylpyridon und Jodmethyl bei 100°; nicht hygroskopische Krystalle, die mit Chlorsilber das Chlorid liefern. Platindoppelsalz: $[C_6H_4ON(CH_3) \cdot CH_3Cl]_2PtCl_4$; gelblichrothe, sehr dünne, schmale, monokline Täfelchen ($a : b : c = 0,8997 : 1 : 0,4203$; $\eta = 81^\circ 37'$; Formen: (100) (010) (110) (021) (111) ($\bar{1}11$). Aus dem Jodid erhält man mit feuchtem Silberoxyd, mit Aetzkali oder durch Erhitzen auf 150° das Methylpyridon zurück.

Aethylpyridon¹¹⁰⁾ $C_6H_4ON \cdot C_2H_5$. Durch Erhitzen der aus Komansäure und Aethylamin entstehenden Säure auf 160° dargestellt; hoch siedender, in der Kälte erstarrender Körper, welcher ein rothes Platindoppelsalz giebt.

Phenylpyridon¹⁰⁹⁾ $C_6H_4ON \cdot C_6H_5 + 2H_2O$. Wird durch Erhitzen von chelidonsaurem Anilin in langen farblosen Nadeln erhalten, ist leicht in warmem Wasser und Alkohol, schwer in Aether löslich, wird von Säuren aufgenommen, aber durch Wasser wieder abgeschieden.

$\beta\beta'$ -Dichlor- γ -oxyppyridin $C_5H_3Cl_2NO =$  oder . Von

Lerch¹⁰⁹⁾ durch Erhitzen von Dichlorammonchelidonsäure dargestellt; sublimirt in Nadeln.

$\beta\beta'$ -Dibrom- γ -oxyppyridin $C_5H_3Br_2NO$, wurde zuerst von Hofmann⁴⁸⁾ durch Einwirkung von Brom auf salzsaures Piperidin bei 200° bis 220°, ferner von Lerch¹⁰⁹⁾ und von Lieben und Haitinger^{21), 26), 83)} aus der Dibromammonchelidonsäure, welche beim Erhitzen Kohlensäure abspaltet, und aus Oxyppyridin und Bromwasser erhalten. Es bildet Schuppen (aus Wasser) oder vierseitige Sterne (aus Alkohol); selbst in warmem Wasser ist es nur spärlich, etwas reichlicher in Alkohol, kaum in Aether löslich; von Alkalien und concentrirter Salzsäure wird es leicht, nicht aber von verdünnten Säuren aufgenommen; bei hoher Temperatur zersetzt es sich ohne zu schmelzen.

Das Platindoppelsalz $2(C_5H_3Br_2ON \cdot HCl)PtCl_4$ krystallisirt in langen Nadeln, aus denen durch Wasser augenblicklich Dibromoxyppyridin zurückgebildet wird.

Silbersalz $C_5H_3AgBr_2NO$. Durch Versetzen der ammoniakalischen Lösung des Bromderivats mit Silbernitrat; schwer löslicher, krystallinischer Niederschlag.

Methyldibromoxypyridin^{48) 68)} $C_6H_5Br_2ON$, wahrscheinlich 

da es durch Einwirkung von Brom auf das Methylpyridon und durch Erhitzen von Dibrommethylammonchelidonsäure entsteht; es wird auch aus Dibromoxypyridin mit Jodmethyl und Kali erhalten und bildet in Wasser leicht lösliche, weisse Nadeln vom Schmelzpunkt 196° (192° bis 193° ⁴⁸⁾. Es löst sich nicht in Alkalien, wohl aber in Salzsäure, und giebt mit Platinchlorid ein in kreuz- und sternförmig vereinigten, rhombischen Blättchen krystallisirendes Platindoppelsalz, das durch Wasser nicht zersetzt wird.

Monoxyderivate unbestimmter Constitution.

Oxydichlorpyridin²²⁾ $C_6H_4Cl_2(OH)N$. Der Aethyläther entsteht durch 24 stündiges Kochen von Trichlorpyridin (Schmelzpunkt 49° bis 50°) mit alkoholischem Natriumalkoholat, und wird aus der salzsauren Lösung mit Alkali abgeschieden und mit Wasserdampf übergetrieben; die freie Oxybase wird durch Verseifen mit Salzsäure gewonnen; bildet lange, feine Spiesse vom Schmelzpunkt 178° und löst sich leicht in heissem Wasser, Ammoniak, fixen und kohlensauren Alkalien und Säuren. Mit Eisenchlorid giebt das Oxydichlorpyridin keine Färbung, mit Silbernitrat einen in Salpetersäure löslichen, schleimigen weissen Niederschlag. Der Aethyläther $C_6H_4Cl_2(OC_2H_5)N$ bildet weisse, bei 31° schmelzende Krystalle.

Amidooxypyridin¹¹²⁾ $C_6H_5(OH)(NH_2)N + H_2O$. Es entsteht aus Oxykomazin durch Reduction, wahrscheinlich neben secundär aus Pyridin gebildetem Piperidin im Sinne der Gleichung $C_{10}H_7N_3O + 10H = C_6H_{11}N + C_6H_5N_2O$. Als Reductionsmittel wendet man Zinn und Salzsäure an und isolirt die Base mit Hilfe ihres Platindoppelsalzes und Sulfats; sie krystallisirt aus Wasser in grossen rhombischen Pyramiden, aus Alkohol in büschelförmig vereinigten Nadeln, löst sich sehr leicht in heissem Wasser, ziemlich leicht in Alkohol und fast gar nicht in Aether, Benzol und Chloroform; wasserfrei schmilzt sie bei 214° und sublimirt etwas höher. Mit Eisenchlorid giebt das Amidooxypyridin bei Gegenwart von Säure eine intensiv violette Färbung; es verhält sich wie eine starke einsäurige Base, fällt Metalloxyde aus ihren Salzlösungen und bildet mit Säuren gut krystallisirende Verbindungen. Beim Erwärmen mit Salpetersäure wird es unter Bildung von Oxalsäure zerstört.

Chlorhydrat $C_6H_5N_2O \cdot HCl$. Krystallisirt aus Wasser, worin es wie in Alkohol sehr leicht löslich ist, in farblosen, seidenglänzenden, vierseitigen Prismen, die bei 150° schmelzen.

Platindoppelsalz $(C_6H_5N_2O \cdot HCl)_2PtCl_4$. Hellorangerothe, warzen- oder büschelförmig vereinigte, wasserfreie Prismen; in kaltem Wasser und Alkohol schwer, leicht in heissem, salzsäurehaltigem Wasser löslich. Es schmilzt bei 213° , zersetzt sich bei 217° .

Golddoppelsalz. Lange, dunkelgelbe Prismen, die beim Erwärmen oder Stehen in neutraler Lösung metallisches Gold abscheiden.

Das salzsaure Salz giebt mit Jodwismuthkalium einen zinnberrothen Niederschlag, mit Phosphormolybdänsäure, Quecksilberchlorid, Nessler'schem Reagens, Pikrinsäure und Zinnchlorür schwer lösliche Doppelsalze.

Das Sulfat bildet in Wasser sehr leicht lösliche, concentrisch gruppirte Nadelchen; mit Silbernitrat giebt es einen weissen, nadeligen Niederschlag.

Dioxypyridine $C_6H_5NO_2$.

Von den sechs möglichen Isomeren sind nur zwei bekannt: das Dioxypyridin von Königs und Geigy²²⁾, wahrscheinlich identisch mit dem $\beta\beta'$ -Dioxypyridin von Weidel und Blau⁹⁴⁾, und die Pyrokomenaminsäure von Ost¹¹⁸⁾. v. Pechmann und Stokes²³⁾ haben ferner Derivate des $\alpha\alpha'$ -Dioxypyridins oder richtiger des $\alpha\alpha'$ -Diketopiperidins kennen gelehrt.

$\beta\beta'$ (?)-Dioxypyridin. Wurde von Königs und Geigy²²⁾ aus der Pyridindisulfosäure mittelst der Kalischmelze und von Weidel und Blau aus dem $\beta\beta'$ -Dibrompyridin durch Erwärmen mit alkoholischem Kali in Form des Aethyläthers erhalten, welcher beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure Dioxydpyridin liefert. Aus Wasser krystallisirt es in langen, feinen, gelblichen Nadeln mit $\frac{1}{2}$ Mol. Wasser²²⁾, aus Amylalkohol in farblosen, allmählig gelblich werdenden, wasserfreien Krystallen. Es schmeckt süß, später brennend⁹⁴⁾, schmilzt bei raschem Erhitzen nach vorheriger Schwärzung und unter Gasentwicklung gegen 255° (Königs und Geigy), bei 237° bis 239° (Weidel und Blau), löst sich in Wasser

und in Alkohol leicht in der Wärme, bedeutend schwerer in der Kälte, sehr wenig in Aether, kaum in Benzol, Ligroin und Chloroform. Von Alkalien, Ammoniak und Alkalicarbonaten wie von Säuren wird es leicht aufgenommen, die wässrige Lösung reagirt neutral, färbt sich mit Eisenchlorid intensiv braunroth, giebt mit Phosphorwolframsäure einen gelblichen, aus heissem Wasser krystallisirenden Niederschlag, mit basisch essigsaurem Blei, Quecksilberchlorid, Cadmiumchlorid und Silbernitrat weisse, schwer lösliche Fällungen.

Salzsaures Salz $C_5H_5NO_3 \cdot HCl$. Scheidet sich beim Einengen der salzsauren Lösung oder aus der alkoholischen auf Zusatz von Aether in wasserfreien, weissen oder gelblichen Nadeln ab, die sich leicht in Wasser und Alkohol²²⁾ und in Aether-Alkohol⁹⁴⁾ lösen, bei 140° sich unter beginnender Zersetzung färben und bei 207°²²⁾ (193° bis 196°⁹⁴⁾ schmelzen.

Neutrales Sulfat. Zerfliessliche Tafeln.

Platinchlorid und Goldchlorid erzeugen in saurer Lösung keine Fällung. Eine Lösung des Natriumsalzes, dargestellt durch Kochen von überschüssigem Dioxypyridin mit Sodalösung, giebt mit Bleiacetat, Calcium- und Bariumsalzen und Silbernitrat schwer lösliche Niederschläge.

Monoäthyläther⁹⁴⁾ $C_5H_5(OH)(OC_2H_5)N$. Wird durch 24stündiges Erhitzen von $\beta\beta'$ -Dibrompyridin mit reichlich der berechneten Menge alkoholischen Kalis auf 160° erhalten und durch seine Alkalilöslichkeit vom Diäthyläther getrennt. Er krystallisirt aus Wasser in farblosen, am Licht allmählig gelblich werdenden Tafeln, welche dem triklinen System angehören ($a : b : c = 0,97408 : 1 : 1,01795$, $\xi = 93^\circ 1'$, $\eta = 88^\circ 29'$, $\varphi = 91^\circ 4'$), ist sehr schwer in kaltem, leichter in heissem Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether-Alkohol löslich, schmilzt bei 127° bis 128° und ist nicht ohne Zersetzung flüchtig. Die wässrige Lösung reagirt neutral, mit Säuren liefert er gut krystallisirende Salze, mit schmelzendem Aetzkali Dioxypyridin.

Nitrat $C_5H_5(OH)(OC_2H_5)N \cdot HNO_3$. Farblose, breite, biegsame Blätter. Krystallwasserfrei und leicht in warmem Wasser löslich.

Platindoppelsalz $[C_5H_5(OH)(OC_2H_5)N \cdot HCl]_2PtCl_4$. Rothgelbe, zu Büscheln vereinigte, trikline Nadeln [$a : b : c = 1,235 : x : 1$, ξ, η, φ nahe 90°; Formen (100) (110) (001) (102)], die in heissem Wasser leicht, in concentrirter Salzsäure kaum löslich sind.

Diäthyläther $C_5H_5(OC_2H_5)_2N$. Aus Dibrompyridin mit alkoholischem Kali oder Natriumäthylat dargestellt; bildet eine farblose, ölige Flüssigkeit von schwachem, an die Pyridinbasen erinnernden Geruch und brennendem Geschmack. Es ist schwerer als Wasser und darin kaum, leicht aber in Aether und Alkohol löslich, und siedet unter sehr starker Zersetzung unter 749,9 mm Druck bei 242° bis 246°. Mit Mineralsäuren giebt es krystallinische, leicht zerfliessliche Verbindungen.

Platindoppelsalz $[C_5H_5(OC_2H_5)_2N \cdot HCl]_2PtCl_4$ (bei 100° getrocknet). Feine, seidenglänzende, chromgelbe Nadelchen, die in kaltem Wasser schwer, leichter, doch nicht ganz unzersezt, in heissem löslich sind; eine Krystallmessung ergab, dass dieselben wahrscheinlich asymmetrisch sind, nur die Flächen (100) und (001) und ihre parallelen Gegenflächen sind entwickelt, ihre Neigung zu einander beträgt im Mittel 74° 43'.

Quecksilberdoppelsalz $C_5H_5(OC_2H_5)_2N \cdot HCl \cdot HgCl_2$. Weisser, krystallinischer Niederschlag, der bei 104,5° bis 106° schmilzt, in Wasser kaum, leicht in verdünnten Säuren, Alkohol und Aetheralkohol löslich ist.

Pyrokomenaminsäure¹¹³⁾ $C_5H_5(OH)_2N + H_2O$. Dieses Dioxypyridin entsteht aus der Komenaminsäure durch Kohlensäureabspaltung. Man erhitzt dieselbe durch drei Tage mit rauchender wässriger Jodwasserstoffsäure auf 270°, destillirt das Product mit Wasserdampf, dampft das Destillat ein, fällt die Komenaminsäure mit Wasser und die Pyrokomenaminsäure mit Ammoniumacetat.

Aus Wasser krystallisirt sie in farblosen Nadeln, mit 1 Mol. Krystallwasser, das schon über Schwefelsäure entweicht; sie löst sich leicht in Wasser und heissem Alkohol, nicht in Aether, Schwefelkohlenstoff und Chloroform, zersetzt sich über 250° ohne zu schmelzen und giebt mit Eisenchlorid eine intensiv violette Färbung. Sie löst sich leicht in Alkalien und Säuren. Das bromwasserstoffsäure Salz bildet in Wasser leicht lösliche Prismen.

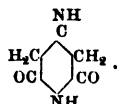
Aethylpyrokomenaminsäure¹¹⁴⁾ $C_7H_9NO_2$. Wird aus ihrer Acetylverbindung durch Kochen mit Wasser oder aus der Aethylkomenaminsäure durch Erhitzen auf 210° erhalten, krystallisirt aus Benzol in farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 166° und löst sich sehr leicht in Wasser, Alkohol und Chloroform, schwerer in Benzol. Silbernitrat giebt in der wässrigen Lösung einen Niederschlag,

in der ammoniakalischen unter Zersetzung eine dunkle Fällung, Kupfersulfat in neutraler Lösung einen gelbgrünen, in Wasser unlöslichen Niederschlag. Eisenchlorid erzeugt die charakteristische violette Färbung, Sublimatlösung ein aus Wasser in farblosen, flachen Nadeln krystallisirendes Salz. Mit Chlorwasserstoffsäure auf 240° erhitzt, spaltet sich kein Aethyl ab, es bildet sich nur das in schönen seidenglänzenden Nadeln krystallisirende, bei 190° bis 195° schmelzende salzsaure Salz $C_7H_9NO_2 \cdot HCl$; bei der Oxydation mit Permanganat und bei der Reduction mit Natriumamalgam tritt Aethylamin auf, hiernach scheinen die Aethylverbindung und die Pyrokomenaminsäure selbst Pyridonderivate zu sein.

Acetyläthylpyrokomenaminsäure entsteht durch Erhitzen der Aethylkomenaminsäure mit überschüssigem Essigsäureanhydrid auf 160° und krystallisirt aus Benzol in farblosen, prismatischen Krystallen, welche Benzol enthalten, dasselbe bei 80° unter Erweichen verlieren und bei 140° schmelzen.

Derivate des $\alpha\alpha'$ -Dioxypyridins resp. $\alpha\alpha'$ -Diketopiperidins.

Glutazin^{28) 115)} $C_6H_6N_2O_2 = \alpha\alpha'$ -Diketo- γ -imido-piperidin



Es wird nach Stokes und v. Pechmann durch Einwirkung von Ammoniumacetat auf Trioxypyridin bei 120° bis 140° und von Alkalicarbonat auf den β -Oxyamidoglutaminsäureäther $C(OH)(NH_2) \begin{cases} CH_2CONH_2 \\ CH_2COOC_2H_5 \end{cases}$ erhalten; man kocht 1 Thl. desselben mit 1 Thl. Soda und 3 bis 4 Thln. Wasser etwa 10 Minuten und säuert die erkaltete Lösung mit Essigsäure an. Das Glutazin bildet rechteckige Tafeln oder Bündel von zugespitzten, gezähnten Krystallen, schmilzt gegen 300° unter völliger Zersetzung, löst sich schwer in kaltem, mässig in heissem Wasser, fast gar nicht selbst in heissem Alkohol, allen anderen neutralen Lösungsmitteln und in Essigsäure. Es hat saure und basische Eigenschaften, zersetzt Carbonate in der Hitze unter Bildung von Salzen, welche wieder durch Kohlensäure und langsam an der Luft zerlegt werden, indem sich eine dunkelgrüne, in Alkalien mit Purpurfarbe lösliche Substanz bildet; es löst sich in verdünnten Mineralsäuren; in der Hitze wird es durch Salpetersäure oxydirt, durch Salzsäure in Trioxypyridin, durch Schwefelsäure in Trioxypyridinanhydrid verwandelt. Eisenchlorid erzeugt in der neutralen Lösung eine tiefrothe, beim Erwärmen dunkelgrüne Färbung. Durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid entstehen Dichlordioxy-, Trichloroxy-, Trichlor- und Tetrachloramidopyridin, mit gasförmiger salpetriger Säure Nitroderivate und durch Einwirkung von Nitrit auf schwach saure Lösung Nitronitrosoderivate. Es reagirt mit Hydroxylamin und Phenylhydrazin. Charakteristisch ist das Verhalten von Bromwasser zu einer verdünnten salzsauren Glutazinslösung; zunächst fällt ein gelber krystallinischer, beim Erwärmen dunkelgrün werdender Niederschlag, der, wenn Sättigung eingetreten ist, wieder verschwindet, dann erfüllt sich die Lösung mit farblosen Nadeln des Pentabromacetylacetamids $CBr_3 \cdot CO \cdot CBr_2 \cdot CONH_2$.

Chlorhydrat des Glutazins $C_6H_6N_2O_2 \cdot HCl + H_2O$. Entsteht durch Auflösen von Glutazin in kalter, concentrirter Salzsäure; farblose, leicht in Alkohol lösliche Prismen, die durch Wasser zersetzt werden.

Sulfat; farblose Prismen, mässig löslich in schwefelsäurehaltigem Wasser.

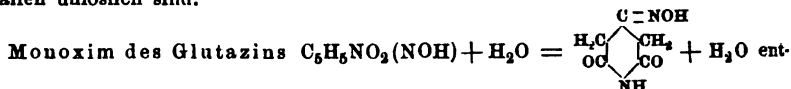
Das Natrium-, Ammonium- und Bariumsalz sind äusserst leicht löslich in Wasser und färben sich an der Luft grün; das Silbersalz $C_6H_6N_2O_2 \cdot Ag$, aus dem Ammonsalt mit Silbernitrat dargestellt, bildet farblose, krystallwasserreiche Blättchen, die am Licht und beim Erhitzen dunkel werden.

Monacetylglutazin $C_6H_5(C_2H_3O)N_2O_2$. Entsteht als Chlorhydrat beim Erhitzen von Glutazin mit Acetylchlorid auf 100° bis 120° , aus dem Salz wird mit Natriumacetat die freie Acetylverbindung gewonnen. Dieselbe bildet kleine glänzende Tafeln, die bei 230° zu dunkeln beginnen, bei 285° bis 290° schmelzen, löst sich etwas weniger in Wasser, etwas mehr in Alkohol als das Glutazin, schwer in Säuren, leicht in Alkalien. Es reagirt nicht mit Hydroxylamin, mit Eisenchlorid giebt es in der Kälte nur eine schwache Braunfärbung, in der Hitze ein glänzendes Violett. Es ist eine einbasische Säure.

Das Ammoniumsalz $C_6H_4(C_2H_3O)(NH_4)N_2O_2 + H_2O$ krystallisirt aus seiner Lösung in überschüssigem warmen Ammoniak in durchscheinenden, sechsseitigen Platten, die mässig in kaltem Wasser, gar nicht in Alkohol löslich sind und beim schwachen Erwärmen Wasser und Ammoniak abspalten. Das Silbersalz ist unlöslich und unbeständig, das Bariumsalz in Wasser leicht löslich.

Das Chlorhydrat $C_6H_5(C_2H_3O)N_2O_2 \cdot HCl$, eine farblose, krystallinische Substanz, ist in Alkohol leicht löslich, wird aber durch Wasser zersetzt.

Dibenzoylglutazin $C_6H_5(C_2H_3O)_2N_2O_2$. Schwach gefärbte, glänzende Blättchen, die bei 215^0 bis 216^0 schmelzen, in Alkohol schwer, in Wasser und Alkalien unlöslich sind.



steht durch Erhitzen von Glutazin mit Hydroxylaminchlorhydrat in wässriger Lösung und ist ein schweres, farbloses, sandiges Pulver, das aus durchscheinenden, sechseitigen Tafeln besteht, bei 150^0 dunkel wird und bei 194^0 bis 196^0 unter Gasentwicklung schmilzt. Schwer löslich ist es in kaltem, mässig in heissem Wasser, weniger in Alkohol, nahezu unlöslich in Aether und völlig unlöslich in Chloroform. Mit Eisenchlorid giebt es erst beim Erhitzen eine braune trübe Lösung. Mit Alkalien giebt es farblose, beim Stehen oder Erhitzen gefärbte Lösungen, so mit Soda eine blaue, später braune und dann rothe, mit Ammoniak beim Erwärmen eine intensiv purpurrothe. Es ist unlöslich in concentrirter Salzsäure, welche es in ein in rhombischen Platten krystallisirendes Chlorhydrat $C_6H_5NO_2(NOH) \cdot HCl$ verwandelt, das bei 90^0 und durch Wasser zersetzt wird, aber in Alkohol löslich ist.

Phenylhydrazinverbindung $C_6H_5N_2O_2(N_2HC_6H_5)$. Farblose Tafeln, die bei 220^0 dunkel werden, bei 230^0 unter Gasentwicklung schmelzen; schwer löslich in heissem Wasser und kaltem Alkohol, leicht in heissem Alkohol, kaum in verdünnten Säuren, leicht in Alkalien.

Dichlorglutazin $C_6H_4Cl_2N_2O_2$ (Darstellung s. Trichloramidopyridin). Kurze, flache, farblose Nadeln, die bei $241,5^0$ unter Zersetzung schmelzen; schwer löslich in heissem Wasser und Alkohol, leicht in Alkalien und verdünnter Salzsäure. Bromwasser wird langsam unter Bildung eines aus sternförmig gruppirten Krystallen bestehenden Niederschlages entfärbt.

Alkylderivate des Dichlorglutazins entstehen durch drei- bis vierständiges Erhitzen von Tetrachloramidopyridin mit überschüssigem alkoholischen Natriumalkoholat.

Dichlor- α -oxy-äthoxy- γ -amidopyridin $C_6N_2H_2Cl_2(OH)(OC_2H_5)$ fällt aus der alkalischen Lösung des Reactionsproductes beim Ansäuern aus, entsteht ferner aus Trichloroxyamidopyridin durch Erhitzen mit Natriumäthylat und aus der Diäthoxyverbindung durch partielle Verseifung (ebenfalls mit Natriumäthylat), krystallisirt aus sehr verdünntem Alkohol in spröden, flachen Nadeln, schmilzt bei $161,5^0$ und sublimirt; es löst sich schwer in heissem Wasser, leicht in Alkohol und Aether, nicht in verdünnten Säuren, leicht in Alkalien. Das Natriumsalz bildet glänzende rhombische Tafeln.

Dichlor- α (?)-diäthoxy- γ -amidopyridin $C_6N_2H_2Cl_2(OC_2H_5)_2$. Wird aus der Lösung des Reactionsproductes mit Aether extrahirt und dann mit Wasserdampf destillirt, bildet lange farblose Nadeln, die bei 98^0 schmelzen und leicht sublimiren, ist unlöslich in Wasser, Alkalien und verdünnten Säuren, sehr leicht löslich in Alkohol und Aether, und giebt beim Kochen mit Eisenchlorid eine Rothfärbung.

Nitro- und Nitrosoderivate des Glutazins. Durch Einleiten von salpetriger Säure in eine schwach salzsaure wässrige Lösung von Glutazin entsteht Mononitroglutazin $C_6H_5(NO_2)N_2O_2$, welches orangegelbe, zwischen 170^0 und 180^0 sich zersetzende Blättchen bildet, und Dinitroglutazin $C_6H_4(NO_2)_2N_2O_2$ in gelben Blättchen, die sich, ohne zu schmelzen, zersetzen.

Das Natriumsalz des Nitronitrosoglutazins $C_6H_3Na(NO_2)(NO)N_2O_2$ wird durch Eingiessen einer Lösung von 1 Thl. Glutazin in Natronlauge und 1 Thl. Natriumnitrit in Essigsäure in Form mattröthvioletter, wasserhaltiger Nadeln gewonnen; bei 100^0 sind sie wasserfrei. Die Lösung dieses Salzes giebt mit den Salzen der alkalischen Erden und der Schwermetalle meist gelbe, schwer lösliche, krystallinische Niederschläge; am schönsten ist das Magnesiumsalz; mit Eisenchlorid entsteht eine grüne Färbung; Säuren fällen grüngelbe Nadeln; die Verbindung ist ein Nitrosamin.

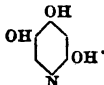
Das Natriumsalz des Dinitronitrosoglutazins $C_6H_2Na(NO_2)(NO)_2N_2O_2$ entsteht aus dem vorigen durch Erwärmen der essigsauren Lösung mit Natriumnitrit und bildet ein zinnoberrothes, in Wasser schwer, in Alkalien leicht lösliches Krystallpulver.

Das neutrale Calciumsalz $(C_6H_5O_7)_2Ca_3$ fällt auf Zusatz von Chlorcalcium zur ammoniakalischen Lösung als gelber, krystallinischer Niederschlag aus.

Das Amid der Pentabromacetessigsäure (Pentabromacetylacetamid) $\text{CBr}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CBr}_2 \cdot \text{CONH}_2$, durch Einwirkung von Brom auf Glutazin erhalten, bildet farblose Nadeln, deren Schmelzpunkt wegen der grossen Zersetzlichkeit schwer bestimmbar ist und im günstigsten Falle bei 148° beobachtet wurde. Es löst sich leicht in Alkohol, Aether, Eisessig und heissem Benzol, mässig in Chloroform, und ist unlöslich in Wasser und Ligroin; durch Alkalien wird es sofort zersetzt, in kalten verdünnten Säuren löst es sich nicht. Für sich erhitzt, spaltet es Brom und Bromwasserstoff ab, beim Erhitzen mit Wasser zerfällt es in Dibromacetamid, Bromoform und Kohlensäure, mit Ammoniak in Bromoform und Dibrommalonamid $\text{CBr}_2(\text{CONH}_2)_2$.

Trioxypyridine $\text{C}_5\text{H}_5\text{NO}_3$.

Von den sechs theoretisch möglichen sind zwei bekannt, die Pyromekazonsäure von Ost^{113) 116)} und das Trioxypyridin von Stokes und von Pechmann²³⁾. Das erste ist ein Analogon eines Oxyhydrochinons, das zweite entspricht vollständig dem Phloroglucin und kann wie dieses*) in einer secundären und einer tertiären Form fungiren.

Pyromekazonsäure^{113) 116)}  Vergl. Bd. IV, S. 300. Am besten

wird sie durch mehrstündiges Kochen der Oxypyromekazonsäure mit wässriger Jodwasserstoffsäure dargestellt, ferner aus dem Pyromekazon mit schwefliger Säure und durch Erhitzen von Oxykumensäure mit Ammoniak neben Oxykumaminensäure erhalten. Durch vorsichtige Oxydation mit Salpetersäure entsteht ein chinonartiges Derivat, das Pyromekazon.

Diacetylpyrokomenaminsäure $\text{C}_5\text{H}_3\text{NO}(\text{OC}_2\text{H}_3\text{O})_2$. Durch längeres Erhitzen mit überschüssigem Essigsäureanhydrid auf 150° bis 200° dargestellt; bildet kleine, bei 153° bis 155° schmelzende Prismen, die beim Eindampfen mit Wasser, rascher mit Salzsäure, die Pyrosäure zurückbilden.

Brompyromekazonsäure $\text{C}_5\text{H}_4\text{BrO}_3\text{N}$. Scheidet sich auf Zusatz von Brom zu der in Wasser suspendirten Pyromekazonsäure als krystallinische, in kochendem Wasser wenig und in fast allen anderen Lösungsmitteln gar nicht lösliche Substanz aus, und giebt mit Eisenchlorid, Silberlösung und ammoniakalischem Chlorbarium dieselbe Reaction wie die Pyrosäure. Ihr salzsaures Salz krystallisirt in derben Nadeln, die mit Wasser oder bei 100° ihre Salzsäure verlieren.

Nitropyromekazonsäure $\text{C}_5\text{H}_4(\text{NO}_2)_3\text{N}$. Entsteht aus dem Nitropyromekazon durch Erwärmen der wässrigen Lösung oder Reduction mit schwefliger Säure, krystallisirt aus Wasser, worin sie schwer löslich ist, in goldgelben Blättchen und giebt mit Eisenchlorid eine blutrothe Färbung. Sie reagirt stark sauer; ihr Natriumsalz $\text{C}_5\text{H}_3\text{N}_2\text{O}_5\text{Na}$, durch Auflösen der Säure in 1 Aeq. Soda erhalten, bildet breite, gelbe Nadeln, die sich beim Eindampfen mit Wasser langsam zersetzen.

Pyromekazon, Oxypyridinchinon $\text{C}_5\text{H}_3\text{O}_3\text{N}$ =  Entsteht durch

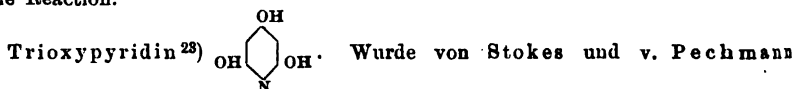
Zusatz von Salpetersäure zu der gleichen Gewichtsmenge in Aether suspendirter Pyromekazonsäure, ist unlöslich in Aether, leicht löslich in Wasser. Aus Aethyl- und Methylalkohol krystallisirt es in farblosen Nadelchen mit 1 Mol. Krystallalkohol, den es schon über Schwefelsäure allmählig abgiebt. Eisenchlorid erzeugt keine Färbung, ammoniakalisches Chlorbarium bei Luftzutritt einen carminrothen Niederschlag. Beim Kochen mit Alkohol und Wasser bilden sich braune, amorphe Producte; beim Erhitzen für sich verpufft es; die Epidermis färbt es unter Verbreitung eines starken unangenehmen Geruches schmutzig violett. Durch schweflige Säure wird es zu Pyromekazonsäure reducirt.

Pyromekazonhydrat (?) $\text{C}_5\text{H}_5\text{NO}_4$ (?). Die kalte wässrige Lösung von Pyromekazon scheidet beim längeren Stehen kleine glänzende, schwer in Wasser lösliche Octaëder ab, die durch Aufnahme von 1 Mol. Wasser entstanden zu sein scheinen.

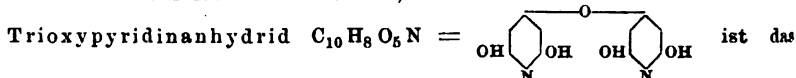
Nitropyromekazon $\text{C}_5\text{H}_2(\text{NO}_2)_3\text{N} + \text{H}_2\text{O}$ scheidet sich auf Zusatz von Salpetersäure zu einer Lösung von Pyromekazonsäure in Eisessig nach längerem Stehen in fast farblosen, compacten Prismen ab, die sich bei 100° unter Wasserabgabe zersetzen. In Wasser ist es leicht löslich, doch bildet die wässrige Lösung

*) v. Baeyer, Ber. 1886, S. 159.

schon beim Stehen unter Kohlensäureentwicklung Nitropyromekazonsäure, die auch durch Reduction mit schwefliger Säure entsteht. Mit Eisenchlorid giebt es keine Reaction.



durch 3 bis 4 Minuten langes Kochen von Glutazin mit Salzsäure erhalten, und durch schnelles Eindampfen, Extrahiren mit Alkohol und Versetzen der wässrigen Lösung mit Aetznatron (0,3 g auf 1 g Glutazin) abgeschieden. Es stellt ein schweres, gelbliches Pulver dar, das aus mikroskopischen Nadeln oder Prismen besteht, gegen 100° tiefer gelb und gegen 220° bis 230° unter Wasserabspaltung aufschwillt und orangefarben wird. Es ist mässig löslich in kaltem, leicht in heissem Wasser, unlöslich in allen anderen neutralen Lösungsmitteln; in feuchtem Zustande ist es leicht zersetzlich. Zum Unterschiede von der Pyromekazonsäure giebt es mit Eisenchlorid eine tiefrothe Färbung, die beim Stehen oder Erwärmen gelb wird, und mit Chlorbarium und Ammoniak keinen Niederschlag. Mit Brom, Hydroxylamin und Phenylhydrazin entstehen dieselben Producte wie beim Glutazin, mit Ammoniumacetat auf 120° bis 140° erhitzt, liefert es Glutazin.



Hauptproduct der Zersetzung des Glutazins durch kochende verdünnte Schwefelsäure und wird als saures Bariumsalz isolirt. Es besteht aus einer losen Masse fleischfarbener, mikroskopischer Prismen, schmilzt erst bei hoher Temperatur unter Zersetzung, löst sich langsam in siedendem Wasser, ist aber unlöslich in allen anderen neutralen Lösungsmitteln und in Eisessig; leicht wird es von überschüssigem Alkali oder Barytwasser, schwierig von concentrirter Salzsäure unter Bildung des Chlorhydrats aufgenommen; es reagirt nicht mit Hydroxylamin und bildet beim Eindampfen seiner wässrigen Lösung Trioxypyridin. Bromwasser erzeugt einen Niederschlag fleischfarbener Nadeln, die durch siedendes Wasser nicht zersetzt werden.

Das in Alkohol lösliche Chlorhydrat und das Sulfat bilden durch Wasser zersetzliche Nadeln. Die neutralen alkalischen und erdalkalischen Salze sind in Wasser leicht löslich, ihre Lösungen oxydiren sich allmählig an der Luft und werden durch Essigsäure in die sauren Salze verwandelt, die gelb und in Wasser meist schwer löslich sind.

Saures Bariumsalz $(C_{10}H_7N_2O_5)_2Ba + 4H_2O$ krystallisirt aus verdünnten Lösungen in schmalen gelben Prismen, die unlöslich in Wasser und Alkohol, löslich in Alkalien sind.

Das saure Natriumsalz bildet gelbe, leichter lösliche Prismen. Die Silber-salze sind unlöslich.

Tetraoxypyridin. Oxyypyromekazonsäure s. Bd. IV, S. 300. *M. Pp.*

Pyridinbasen sind die Homologen des Pyridins; sie stellen wie das letztere ölige Flüssigkeiten von eigenthümlichem Geruch und basischen Eigenschaften dar; zum Theil kommen sie im Thieröl und Steinkohlentheer vor, zum Theil können sie synthetisch oder als Spaltungsproducte der Alkaloide gewonnen werden. Eine allgemeine Methode¹⁾ zur Darstellung von Pyridinbasen, welche von Ladenburg aufgefunden wurde, beruht auf der Umlagerung der Jodalkyladditionsproducte des Pyridins beim Erhitzen, analog der Hofmann'schen Synthese homologer aromatischer Basen aus Anilin und Jodalkylen. Manche dieser Verbindungen wurden auch aus ihren vermittelst der Hantzsch'schen Acetessigäthersynthese²⁾ dargestellten Carbonsäuren erhalten.

In ihrem Verhalten sind die Homologen dem Pyridin sehr ähnlich, nur werden sie von Oxydationsmitteln leicht unter Bildung von Pyridincarbonsäuren angegriffen. Die zur Erkennung des Pyridins dienenden Reactionen lassen sich meist auch für die Pyridinbasen anwenden.

Sie sind isomer mit dem Anilin und seinen Homologen und einer ebenso vielfältigen Isomerie fähig, wie die um zwei Kohlenstoffatome reicheren aromatischen

Pyridinbasen: 1) Ladenburg, Ber. 1883, S. 1410. — 2) Hantzsch, Ann. Chem. 215, S. 1.

Kohlenwasserstoffe. Die Pyridinbasen bilden folgende Reihe von der allgemeinen Formel $C_n H_{2n-5} N$:

(Pyridin $C_5 H_5 N$)

Picolin $C_6 H_7 N$

Lutidin $C_7 H_9 N$

Collidin $C_8 H_{11} N$

Parvolin $C_9 H_{13} N$

Coridin $C_{10} H_{15} N$

Rubidin $C_{11} H_{17} N$

Viridin $C_{12} H_{19} N$

Picolin s. Bd. V, S. 928.

Lutidin $C_7 H_9 N$.

Pyridinbasen von obiger Zusammensetzung können Aethylpyridine oder Dimethylpyridine sein.

Die Bd. IV, S. 196 unter „Lutidin“ gemachten Angaben beziehen sich auf ein Gemenge zweier Dimethylpyridine, das am genannten Orte kurz beschriebene β -Lutidin ist nach späteren Untersuchungen ein β -Aethylpyridin.

1. Aethylpyridine.

a) α -Aethylpyridin^{1) 3) 4)}  $C_2 H_5$. Entsteht durch einstündiges Erhitzen

von Aethylpyridiniumjodid auf 290° neben etwas γ -Aethyl- und $\alpha\gamma$ -Diäthylpyridin; die Basen werden nach der Destillation mit Wasserdampf aus alkalischer Lösung durch Fractioniren getrennt.

α -Aethylpyridin ist eine farblose Flüssigkeit von pyridinähulichem Geruch. Ihr Siedepunkt liegt bei 150°, ihr specif. Gewicht ist bei 0° = 0,9553, ihre Dampfdichte wurde gefunden = 105,4 (für $H = 2$), berechnet 107. Sie löst sich nur wenig in Wasser, vermag aber viel Wasser aufzunehmen.

Mit weinsaurem Ammonium entsteht ein aus Alkohol schön krystallisirender, mit molybdänsaurem ein schwerer, schwach krystallinischer Niederschlag.

Platindoppelsalz $(C_7 H_9 N \cdot HCl)_2 PtCl_4$. Kleine, orangegelbe, sechs- oder achtseitige, wahrscheinlich rhombische Täfelchen; in Wasser leicht löslich. Schmelzpunkt 168° bis 170°.

Golddoppelsalz $C_7 H_9 N \cdot HCl \cdot AuCl_3$; fällt zunächst amorph aus; verwandelt sich aber bald in Blätter, die, aus Wasser umkrystallisirt, viereckige Tafeln oder kleine Octaeder bilden und gegen 120° schmelzen.

Pikrat, aus dem Chlorhydrat mit Pikrinsäure, schmilzt gegen 110°.

Bei der Oxydation liefert die Base Picolinsäure, bei der Reduction mit Natrium und Alkohol α -Aethylpiperidin.

b) β -Aethylpyridin, β -Lutidin  $C_2 H_5$ s. Bd. IV, S. 196. Ausser als

Spaltungsproduct des Cinchonins^{5) 6) 7)} wurde das β -Lutidin auch durch Destillation von Brucin mit Aetzkali⁸⁾ neben Collidinen erhalten.

Sein Siedepunkt liegt bei 165,9° (corr.).

Durch Einleiten von Chlor in jodhaltiges Lutidin erhält man Trichlor- β -Lutidin als dunkel braunrothe Masse, das Platindoppelsalz hat die Formel $(C_7 H_4 Cl_3 N \cdot HCl)_2 PtCl_4$. Durch Einwirkung von metallischem Natrium⁹⁾ polymerisirt sich das Lutidin hauptsächlich zu Tetralutidin $(C_7 H_9 N)_4$, neben Dilutidin, welches in grösserer Menge bei Verdünnung mit Toluol entsteht. Mit Jodalkylen vereinigt sich das β -Lutidin zu Verbindungen, die bei der Destillation mit Aetzkali und wenig Wasser zuerst neutrale Farbstoffe, dann Hydrüre und schliesslich brennbare Gase geben.

Bei der Oxydation liefert β -Lutidin Nicotinsäure^{5) 6) 7) 12) 13)}.

Lutidin: ¹⁾ Ladenburg, Ber. 1883, S. 1410. — ²⁾ Hantzsch, Ann. Chem. 215, S. 1. — ³⁾ Ladenburg, Ber. 1883, S. 2059. — ⁴⁾ Ladenburg, Ebend. 1885, S. 2961. — ⁵⁾ Wischnegradsky, Ebend. 1879, S. 1480. — ⁶⁾ Weidel u. Hazura, Monatsh. Chem. 1882, S. 770. — ⁷⁾ Oechsner de Coninck, Compt. rend. 92, p. 413; JB. 1881, S. 1020. — ⁸⁾ Oechsner de Coninck, Compt. rend. 95, p. 298; JB. 1882, S. 1080. — ⁹⁾ Williams, Chem. News 44, p. 307; JB. 1881, S. 430. — ¹⁰⁾ Oechsner de Coninck, Bull. soc. chim. [2] 42, p. 116; JB. 1884, S. 655. — ¹¹⁾ Oechsner de Coninck, Bull. soc. chim. [2] 42, p. 177; JB. 1884, S. 630. — ¹²⁾ Skraup, Monatsh. Chem. 1880, S. 800. — ¹³⁾ Oechsner de Coninck, Bull. soc. chim. [2] 42, p. 100; JB. 1884, S. 652. — ¹⁴⁾ Oechsner de Coninck, Bull. soc. chim. [2] 34, p. 634. — ¹⁵⁾ Pictet, Compt. rend. 95, p. 300; JB. 1882, S. 1078. — ¹⁶⁾ Oechsner de Coninck, Bull. soc. chim.

Mit Metallsalzen entstehen charakteristische Additionsproducte ⁹⁾, so mit Silbernitrat eine Verbindung $(C_7H_9N)_3AgNO_3$, die aus der alkoholischen Lösung durch Wasser in glänzenden Krystallen gefällt wird. Durch Mischen mit den betreffenden Uransalzen erhält man chlorwasserstoffsäures β -Lutidin-Uranylchlorid $(C_7H_9N.HCl)_2U_2O_2Cl_2$ von schön gelber Farbe und schwefelsäures β -Lutidin-Uranylsulfat $(C_7H_9N)_2(H_2SO_4)U_2O_2(SO_4)_3$, das sich allmählig in kleinen, gelben Nadeln abscheidet.

Platindoppelsalz ⁶⁾ $(C_7H_9N.HCl)_2PtCl_4$. Glänzende, gelbrothe Tafeln, deren Messung ergab: Krystallsystem monoklin; Axenverhältniss $a : b : c = 0,9064 : 1 : 0,7511$ und $\eta = 120^\circ 34,6'$; beobachtete Formen (010) (001) (201) (110) ($\bar{1}11$).

Golddoppelsalz ¹⁴⁾. Beim Kochen des normalen Salzes mit der Flüssigkeit setzt sich bald ein neues Salz $C_7H_9N.HCl.AuCl_3 + (C_7H_9N)_2AuCl_3$ in rothen Flittern zu Boden; beim längeren Kochen entsteht ein rothes, krystallinisches Pulver $(C_7H_9N)_2AuCl_3$.

Das Quecksilberchloriddoppelsalz ⁵⁾ bildet lange, nadelförmige, farblose Prismen.

Das Pikrat ⁹⁾ krystallisirt aus Wasser in schönen gelben Nadeln.

β -Lutidinbetaïn ¹⁵⁾ $C_7H_9N < \begin{smallmatrix} CH_2 \\ O \end{smallmatrix} > CO$. Krystallinische, zerfliessliche Krusten. Das salzsaure Salz wird aus β -Lutidin und Monochloressigsäure erhalten und bildet sehr hygroskopische, in Aether wenig lösliche Nadeln vom Schmelzpunkt $162,5^\circ$. Das Platindoppelsalz hat die Formel $(C_7H_9N)_2PtCl_4 + 2H_2O$, das Golddoppelsalz ist ölig, das Pikrat krystallisirt.

c) γ -Aethylpyridin ^{3) 4)} . Darstellung s. α -Aethylpyridin; aus der

von 165° bis 170° übergelenden Fraction wird die γ -Base vermittelt ihres Ferrocyanats rein gewonnen. Sie ist eine widrig riechende, in Wasser wenig lösliche Flüssigkeit vom Siedepunkt 164° bis 166° und dem specif. Gewicht 0,9522 bei 0° , 0,9358 bei 20° .

Zum Unterschiede vom α -Aethylpyridin liefert es in salzsaurer Lösung mit Ferrocyanalkalium einen Niederschlag. Bei der Oxydation giebt es Isonicotinsäure, bei der Reduction ein γ -Aethylpiperidin.

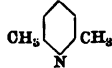
Platindoppelsalz $(C_7H_9N.HCl)_2PtCl_4$. In kaltem Wasser schwer lösliche Tafeln vom Schmelzpunkt 208° .

Golddoppelsalz. Goldgelbe, glänzende, bei 138° schmelzende Prismen.

Pikrat. Dünne gelbe Nadeln. Schmelzpunkt 163° .

Das von Oechsner de Coninck aus dem Steinkohlentheer isolirte, ebenfalls für γ -Aethylpyridin gehaltene Lutidin ist wahrscheinlich $\alpha\gamma$ -Dimethylpyridin.

2. Dimethylpyridine.

a) $\alpha\alpha'$ -Dimethylpyridin  findet sich im Thieröl [Fraction 139° bis 142°] ^{17) 18)} und im Steinkohlentheer ¹⁹⁾ (Fraction 141° bis 144°) und wird

[2] 41, p. 99, 249; JB. 1884, S. 654. — ¹⁷⁾ Ladenburg u. Roth, Ber. 1885, S. 47. — ¹⁸⁾ Roth u. Lange, Ebend. 1886, S. 786. — ¹⁹⁾ Lunge u. Rosenberg, Ebend. 1887, S. 127. — ²⁰⁾ Engelmann, Ann. Chem. 231, S. 37. — ²¹⁾ Epstein, Ebend. 231, S. 1. — ²²⁾ Haitinger, Monatsh. Chem. 1885, S. 103. — ²³⁾ Conrad u. Epstein, Ber. 1887, S. 162. — ²⁴⁾ Ladenburg u. Roth, Ber. 1885, S. 913. — ²⁵⁾ Altar, Ann. Chem. 237, S. 182. — ²⁶⁾ Michael, Ber. 1885, S. 2020. — ²⁷⁾ Hantzsch, Ebend. 1884, S. 2903. — ²⁸⁾ Storch, Ebend. 1886, S. 2456. — ²⁹⁾ Cahours u. Etard, Bull. soc. chim. [2] 34, p. 449; JB. 1880, S. 951. — ³⁰⁾ Ciamician u. Dennstedt, Ber. 1881, S. 1338. — ³¹⁾ Pfeiffer, Ebend. 1887, S. 1343. — ³²⁾ Conrad u. Guthzeit, Ebend. 1887, S. 154. — ³³⁾ Perkin, Ebend. 1885, S. 682. — ³⁴⁾ Conrad u. Limpach, Ebend. 1887, S. 944. — ³⁵⁾ Colli, Ebend. 1887, S. 445. — ³⁶⁾ Hantzsch, Ebend. 1884, S. 1019. — ³⁷⁾ Canozzeri u. Spica, Gazz. chim. 1886, p. 449; Ber. 1887, Ref. S. 219. — ³⁸⁾ Guthzeit u. Epstein, Ber. 1887, S. 2111. — ³⁹⁾ Canozzeri u. Spica, Gazz. chim. 1884, p. 488; JB. 1884, S. 1118. — ⁴⁰⁾ Weber, Ann. Chem. 241, S. 1. — ⁴¹⁾ Michael, Ebend. 225, S. 121. — ⁴²⁾ Colli, Ebend. 226, S. 294. — ⁴³⁾ Knorr, Ber. 1887, S. 1397. — ⁴⁴⁾ Conrad u. Guthzeit, Ebend. 1886, S. 19.

durch partielle Fällung der salzsauren Lösung mit Quecksilberchlorid isolirt. Es kann aus seiner Dicarbonsäure²⁰⁾ und Tricarbonsäure²¹⁾ durch Destillation der Kaliumsalze mit Aetzkalk, aus dem γ -Lutidon²²⁾ und aus der γ -Lutidondicarbonsäure²³⁾ durch Reduction mit glühendem Zinkstaub erhalten werden.

Es stellt ein farbloses, stark basisches Oel von brennendem Geschmack und dem charakteristischen Geruch der Pyridinbasen dar, siedet bei 144° bis 145°²³⁾, bei 142°¹⁸⁾ und hat das spec. Gew. 0,9424, bezogen auf Wasser von 0°. Es mischt sich mit kaltem Wasser, fällt aber schon bei gelindem Erwärmen wieder aus.

Die wässrige Lösung des Lutidins giebt flockige Niederschläge mit Zink-, Cadmium- und Eisensalzen, mit Kupfersulfat eine lichtblaue Fällung, mit Kupferacetat das Hydrat; Zinnchlorid erzeugt einen gallertartigen, Wismuthnitrat einen flockigen, weissen, im Ueberschuss des Fällungsmittels löslichen Niederschlag; Nickelsalze fällen in der Wärme das Hydrat, Kobaltnitrat in der Kälte grünliche Flocken; Mercuronitrat giebt einen schmutzig gelben, Bleiacetat einen flockigen, weissen, Bleinitrat einen im Ueberschuss des Bleisalzes löslichen Niederschlag und Silbernitrat farblose, mikroskopische Nadeln.

Bei der Oxydation entsteht Dipicolinsäure, bei der Reduction ein Lupetidin (s. Bd. V, S. 626).

Salze des $\alpha\alpha'$ -Dimethylpyridins.

Chlorhydrat²¹⁾. An feuchter Luft zerfliessliche Nadeln. Brom- und Jodhydrat und Nitrat sind ähnlich.

Golddoppelsalz^{18) 21)} $C_7H_9N \cdot HCl \cdot AuCl_3$. Krystallisirt aus salzsaurer Lösung in hellgelben, matten Nadeln, schmilzt unter Wasser bei 100°, im Röhrchen nach vorherigem Erweichen bei 124,5°, löst sich leicht in heissem Wasser und Alkohol und wird in neutraler Lösung schnell zersetzt.

Platindoppelsalz^{18) 21) 23)} $(C_7H_9N \cdot HCl)_2 PtCl_4$. Sechseitige, orangerothe, monosymmetrische Prismen ($a : b : c = 0,8921 : 1 : 0,6601$; $\beta = 81^\circ 54\frac{1}{2}'$), die isomorph mit dem β -Picolinplatindoppelsalz sind. Sie schmelzen bei 208°, bei rascherem Erhitzen bei 216° und sind selbst in kaltem Wasser nicht schwer, in heissem Alkohol aber kaum löslich.

Quecksilberdoppelsalz^{17) 23)} $C_7H_9N \cdot HCl \cdot HgCl_2$. Zarte, lichtbrechende Schüppchen vom Schmelzpunkt 188° bis 189°²¹⁾; prismatische, bei 186° schmelzende Krystalle²³⁾, die in kaltem Wasser mässig löslich sind.

Dichromat²¹⁾ $(C_7H_9N)_2 H_2Cr_2O_7$; fällt auf Zusatz von Chromsäure als ein zu gelbrothen, abgeschrägten Prismen erstarrendes Oel aus; es schmilzt bei 92° und ist leicht in Wasser, wenig in Alkohol löslich.

Dichromsaures Lutidinammonium²¹⁾ $C_7H_9N \cdot NH_3 \cdot H_2Cr_2O_7$. Fügt man zu der mit Chromsäure versetzten salzsauren Lösung einen Ueberschuss von Ammoniak, so krystallisirt es in langen, chromgelben Prismen aus, die sich bei 140° schwärzen und bei etwa 160° schmelzen.

Pikrat^{18) 21) 23)}. Scheidet sich aus verdünntem Alkohol in mikroskopischen, rhombenförmigen Tafeln, aus Wasser in Nadeln, aus schwach salzsaurer Lösung in mikrokrySTALLINISCHEN Blättchen ab. Schmelzpunkt 161°²¹⁾, 159°^{18) 23)}.

b) $\alpha\gamma$ -Dimethylpyridin, α -Lutidin . Kommt wie sein Isomeres

im animalischen²⁴⁾ und Steinkohlentheer¹⁹⁾ vor und wird auf gleiche Weise aus der von 158° bis 160° resp. von 153° bis 156° übergelenden basischen Fraction vermittelt seines Quecksilberdoppelsalzes isolirt. Es entsteht ferner aus der α' -²⁶⁾ und der β -Monocarbonsäure²⁶⁾ und aus der Tricarbonsäure²⁾ des $\alpha\gamma$ -Dimethylpyridins durch Destillation mit Aetzkalk und aus dem Pseudolutidostyryl²⁷⁾ durch rasche Destillation seines salzsauren Salzes mit Zinkstaub.

Zur Darstellung werden die rohen, durch Oxydation der synthetischen Colli-dindicarbonsäure gewonnenen Säuren in Form ihrer Kaliumsalze mit der zwei- bis dreifachen Menge Kalk destillirt und das übergelende Lutidin vom beigemengten Colloid mit Hilfe des festen, schwer löslichen Chromats des letzteren getrennt.

Das α -Lutidin ist eine durchdringend riechende, farblose Flüssigkeit, welche bei 153,5° bis 154,5° (uncorr. bei 764 mm Druck)¹⁸⁾, bei 156° bis 157°²⁶⁾ siedet und das spec. Gew. 0,9503²⁴⁾ bei 0° (bezogen auf Wasser von 4°), 0,9443 bei 0° hat. Es löst sich in 5 Thln. kalten Wassers, wird beim Erwärmen theilweise, beim Kochen vollständig wieder abgeschieden; in Aether und Alkohol ist es in jedem Verhältniss löslich.

Die wässrige Lösung der Base²⁷⁾ fällt aus den Salzen des Eisens, Zinks, Cadmiums wie der Sesquioxide schon in der Kälte, aus denen des Nickels und

Mangans erst beim Erwärmen die Hydrate; mit Kobaltnitrat giebt sie grünlüche, beim Kochen unveränderliche Flocken, mit Kupferacetat in der Kälte das Hydrat, während der mit Kupfersulfat entstehende ähnliche Niederschlag sich in der Siedehitze in ein lichtblaues Pulver verwandelt. Quecksilberchlorid giebt, besonders in salzsaurer Lösung, ein gut krystallisirendes Doppelsalz, Mercur-, Blei- und Silbersalze werden nicht gefällt.

Bei der Oxydation entsteht α -Lutidinsäure, bei der Reduction ein Hexahydrolutidin.

Salze des α -Lutidins.

Chlor- und Bromhydrat bilden sehr feine, leicht zerfliessliche Nadeln, das Chromat ein nicht erstarrendes Oel und das Pikrat hellgelbe, feine Nadeln, die in kaltem Wasser schwer, in heissem mässig löslich sind und nicht ganz scharf bei 177° schmelzen.

Golddoppelsalz $C_7H_9N \cdot HCl \cdot AuCl_3$. Amorpher Niederschlag, der sich bald in kurze, stumpfe Prismen umwandelt, die in heissem Wasser schwer, leichter unter Säurezusatz löslich sind.

Platindoppelsalz $(C_7H_9N \cdot HCl)_2 PtCl_4$. Bräunliche, oft auch hellgelbe Tafeln oder Prismen, die bei 216° bis 217°²⁶⁾ 27), bei 230°²⁴⁾ unter Zersetzung schmelzen.

Quecksilberdoppelsalz $C_7H_9N \cdot HCl \cdot HgCl_2 + \frac{1}{2}H_2O$. Lange, stark lichtbrechende, weisse Nadeln vom Schmelzpunkt 130°, die in heissem Wasser leicht, in kaltem ziemlich schwer löslich sind.

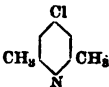
Ein nicht näher untersuchtes Lutidin erhielt Storch²⁸⁾ neben β -Picolin beim Erhitzen von Glycerin und Ammoniumsulfat mit Schwefelsäure, und Cahours und Etard²⁹⁾ fanden Lutidin auch unter den Producten, welche sie beim Durchleiten von Nicotin durch glühende Röhren erhielten.

Ein Dihydrolutidin $C_7H_{11}N$ soll nach Ciamician u. Dennstedt³⁰⁾ beim zweistündigen Erhitzen von Trimethylpyrrol mit concentrirter Salzsäure entstehen und ein in Wasser lösliches, alkalisch reagirendes Oel bilden, welches ein dunkelgelbes Platindoppelsalz $(C_7H_{11}N \cdot HCl)_2 PtCl_4$ giebt.

Tetrahydrolutidin s. Piperidinbasen (Bd. V, S. 612 u. 621).

Hexahydrolutidin s. Piperidin (Bd. V, S. 620).

Halogenderivate der Lutidine.

γ -Chlor- $\alpha\alpha'$ -dimethylpyridin²⁸⁾ C_7H_8ClN =  Entsteht

aus γ -Lutidon (20 g) durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid (35 g) und etwas Phosphoroxychlorid bei 140°; das Chlorlutidin wird mit Kali abgeschieden und mit Wasserdampf destillirt.

Es bildet ein farbloses, schweres, lutidinähnlich, aber unangenehmer riechendes Oel vom Siedepunkt 178° und vom specif. Gewicht 1,105 (bei 17°). Es mischt sich nur wenig mit Wasser.

Mit Silbernitrat giebt es einen weissen, in heissem Wasser löslichen, mit Kupfersulfat einen blauen, im Ueberschuss der Base unlöslichen Niederschlag. Beim Erhitzen mit alkoholischem Natriumalkoholat entsteht Aethoxylutidin, mit Anilin ein Phenylamidolutidin.

Das salzsaure Salz krystallisirt beim Eindampfen in feinen Nadeln; das Dichromat bildet orangefarbene Krystalle, die sich bei 140° schwärzen, das Pikrat feine Nadelchen, die bei 143° zusammensintern, bei 150° bis 156° schmelzen. Platindoppelsalz $(C_7H_8ClN \cdot HCl)_2 PtCl_4$. Orangegelber, krystallinischer, bei 225° sich zersetzender Niederschlag.

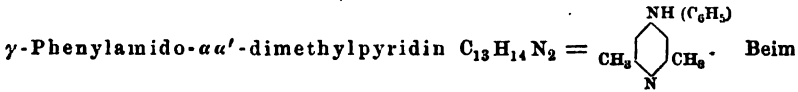
Golddoppelsalz. Oelige, bald zu einer hellgelben, krystallinischen Masse erstarrende Fällung.

Quecksilberdoppelsalz. Schwer löslich. Schmelzpunkt 155°.

$\beta\beta'$ -Dibrom- $\alpha\alpha'$ -dimethylpyridin $C_7H_7Br_2N$ =  Bildet

sich beim mehrstündigen Erhitzen von $\alpha\alpha'$ -dimethyldinicotinsäurem Kalium mit der berechneten Menge Brom auf 180° und krystallisirt aus Alkohol in schneeweissen, perlmutterglänzenden Krystallbändern, die bei 65° schmelzen.

Platindoppelsalz $(C_7H_7Br_2N \cdot HCl)_2 PtCl_4 + 2H_2O$. Nadeln.

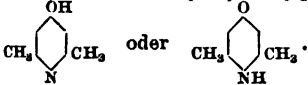
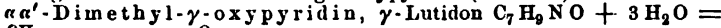


einstündigen Erhitzen molekularer Mengen Chlorlutidin und Anilin auf 195° erhält man das salzsaure Salz obiger Base, aus dem diese selbst durch Natronlauge abgeschieden wird.

Das Phenylamidolutidin bildet eine weisse, krystallinische, bei 150° schmelzende und bei 335° bis 338° siedende Masse; in Alkohol, Aether und verdünnten Säuren ist es leicht löslich. Die Lösung in concentrirter Schwefelsäure giebt mit Salpetersäure eine blutrothe, auf Zusatz von Wasser verschwindende Färbung. Das Platindoppelsalz stellt hellgelbe, feine, bei 209° unter Zersetzung schmelzende Nadelchen dar.

Oxylutidine, Lutidone.

Bezüglich der Constitution vergl. Oxypyridin (s. S. 933).



Es entsteht durch Kohlensäureabspaltung aus

seinen Carbonsäuren, so aus der durch Einwirkung von Ammoniak auf Dehydracetsäure erhaltenen Monocarbonsäure²²⁾ beim Erhitzen über ihren Schmelzpunkt und aus der Dicarbonsäure³²⁾ (aus Dimethylpyrondicarbonsäureester und Ammoniak) bei 270° bis 290° .

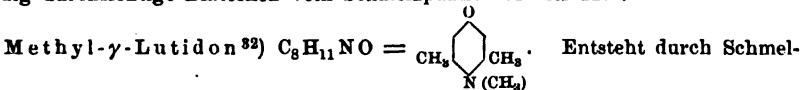
Aus Wasser³²⁾ krystallisirt es in glänzenden Nadeln oder grossen, farblosen, durchsichtigen, sehr spitzen Pyramiden mit 3 Mol. Wasser. Eine Messung derselben ergab: System monosymmetrisch; Axenverhältnis $a : b : c = 1,1396 : 1 : 2,8179$, $\beta = 85^\circ 11'$; beobachtete Flächen $(\bar{1}11)$ (111) (001) . Die bei 120° wasserfrei werdende Verbindung schmilzt bei 225° und siedet bei 349° bis 351° , löst sich reichlich in Wasser und Alkohol, fast gar nicht in Aether, Benzol und Chloroform.

Die wässrige Lösung reagirt nur äusserst schwach basisch; mit Eisenchlorid entsteht eine braunrothe Färbung, beim Erwärmen ein eben solcher Niederschlag. Mit Bromwasser entsteht sogleich ein schwer lösliches, weisses Dibromlutidon $C_7H_7Br_2NO$, welches in Aether unlöslich ist und sich, ohne zu schmelzen, zersetzt; mit Phosphorpentachlorid erhält man Chlorlutidin, mit Phosphorpentasulfid Thiolutidin³⁸⁾; mit Zinkstaub destillirt, liefert es Lutidin.

Dichromat $(C_7H_9NO)_2H_2Cr_2O_7$. Gelbrothe, leicht schon in kaltem Wasser, wenig in Alkohol lösliche Prismen, die bei 125° unter Zersetzung schmelzen.

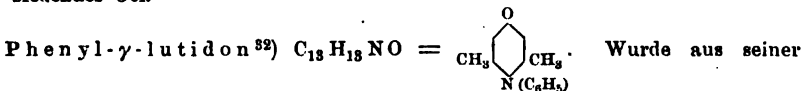
Pikrat $(C_7H_9NO)C_6H_2(NO_2)_3OH$. Feine, bei 219° bis 220° schmelzende Nadelchen.

Platindoppelsalz $(C_7H_9NO \cdot HCl)_2PtCl_4$ (bei 100°). Mikroskopische, vollständig durchsichtige Blättchen vom Schmelzpunkt 224° bis 225° .



zen seiner Dicarbonsäure, krystallisirt in langen, seideglänzenden Nadeln, die bei 110° bis 111° schmelzen, und giebt mit Bromwasser zuerst ein gelbes Additionsproduct, welches sich beim Schütteln schnell in ein weisses Substitutionsproduct verwandelt.

Ein γ -Aethoxylutidin²³⁾ wird durch Erhitzen von γ -Chlorlutidin mit alkoholischem Natriumäthylat auf 150° bis 160° erhalten und bildet ein farbloses, bei 217° siedendes Oel.



Mono-³³⁾³⁴⁾ wie aus seiner Dicarbonsäure³²⁾ durch Kohlensäureabspaltung beim Erhitzen dargestellt.

Es bildet bei 196° bis 197° schmelzende, über 360° fast unzersetzt siedende Nadeln, die in warmem Wasser und Alkohol leicht, schwerer in Benzol löslich sind.

Das Platindoppelsalz $(C_{13}H_{13}NO \cdot HCl)_2PtCl_4$ krystallisirt aus Wasser in schönen Nadeln, die sich, ohne zu schmelzen, zersetzen.

Pikrat. Schwer lösliche, gelbe, durchsichtige Plättchen vom Schmelzpunkt 95°.

$\alpha\gamma$ -Dimethyl- α -oxy pyridin²⁷⁾, Pseudolutidostyryl, α -Lutidon $C_7H_9NO =$
 $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_2 - \text{O} - \text{C}_5\text{H}_4\text{N} \end{array}$. Es wurde von Hantzsch²⁷⁾ durch Abspaltung der Methylgruppe

aus dem Methylpseudolutidostyryl und von Collie²⁶⁾ aus den Carbonsäuren beim Erhitzen erhalten.

Zur Darstellung erhält man das salzsaure Methylpseudolutidostyryl in einem starken Salzsäurestrom so lange im Sieden, bis die Lösung in wenig Wasser mit concentrirter Kalilauge keine Oeltröpfchen mehr abscheidet, und reinigt das Lutidon vermittelst seines Platindoppelsalzes.

Es krystallisirt aus Wasser in feinen, weichen Fasern, aus Alkohol in glänzenden langen Nadeln, ist geruch- und geschmacklos, schmilzt bei 180° und siedet vollkommen unzersetzt bei 303° bis 305°. Es löst sich leicht in Wasser und Alkohol, schwer in Aether, kaum in Benzol.

Das Pseudolutidostyryl reagirt neutral und vereinigt sich mit Säuren wie mit Basen. Es löst sich leicht in Kalilauge und giebt damit ein im Ueberschuss des Alkalis nur schwer lösliches, in silberglänzenden Flittern sich abscheidendes Kaliumsalz C_7H_9NOK .

Das salzsaure Salz $C_7H_9NO \cdot HCl + 2H_2O$, kurze, dicke Prismen mit domatischer Endfläche bildend, löst sich leicht in Wasser und Alkohol, ist aber nicht zerflüsslich.

Platindoppelsalz $(C_7H_9NO \cdot HCl)_2 PtCl_4$. Kurze, säulenartige, bräunliche Krystalle, in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich.

Bei der Destillation mit Zinkstaub entsteht $\alpha\gamma$ -Dimethylpyridin.

Methyllutidon²⁶⁾, Methylpseudolutidostyryl $C_8H_{11}NO =$
 $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_2 - \text{O} - \text{C}_5\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3) \end{array}$. Ent-

steht aus dem Methylcarbo- und Methylidicarbocollidylumdehydrid beim Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure auf 160° bis 180° unter Abspaltung von Essigsäure resp. Essigsäure und Kohlendioxyd, ein Vorgang, welcher unter Sprengung des Pyridinringes und Neuschliessung vermittelst der Carboxylgruppe stattfindet. Ferner bildet es sich aus dem Lutidon²⁷⁾ durch Einwirkung von Jodmethyl und Natriummethylat.

Der sehr hygroscopische Körper erstarrt über Schwefelsäure zu sechsseitigen, flachen Tafeln, die bei 90° bis 92° schmelzen, bei 292° destilliren; das Destillat erstarrt zu einer wallrathähnlichen Masse. In Wasser ist das Methyllutidon äusserst leicht löslich, auch in Alkohol und Benzol löst es sich leicht, schwer aber in Aether und Ligroin. Ganz rein, geschmack- und geruchlos, haftet ihm doch meist ein schwacher, aber unangenehmer Geruch an; mit Wasserdämpfen ist es nicht flüchtig. Siedende alkoholische Kalilauge greift es nicht an, erst beim Schmelzen mit Kali wird es unter Bildung von Methylamin zersetzt. Mit Bromwasser entsteht selbst in sehr verdünnten Lösungen ein aus weissen Flittern bestehender Niederschlag des Dibromderivats $C_8H_9Br_2NO$, welches bei 173° schmilzt, in Wasser sehr schwer, etwas leichter in Aether, am meisten in Alkohol löslich, aber nicht mehr basisch ist; mit Phosphorpentachlorid bildet sich ebenfalls nur ein Substitutionsproduct, wahrscheinlich $C_8H_9Cl_2NO$, welches in Nadeln vom Schmelzpunkt 187° krystallisirt. Beim Kochen mit verdünnter Salpetersäure entsteht Nitromethylpseudolutidostyryl $C_8H_{10}(NO_2)NO$, welches kleine, in Wasser unlösliche, bei 161° schmelzende Nadeln darstellt. Mit concentrirter Salzsäure erhitzt, spaltet es erst bei 260° bis 270° die Methylgruppe ab; bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat liefert es Methyloxaminsäure und eine syrupöse, ebenfalls die Gruppe $CONHCH_3$ enthaltende Säure.

Obwohl das Methyllutidon neutral reagirt, bildet es mit Mineralsäuren sauer reagirende Salze, welche meist freiwillig einen Theil ihrer Säure verlieren und in basische Salze übergehen.

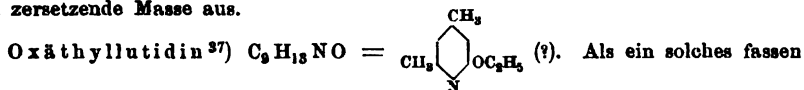
Salzsaures Salz $C_8H_{11}NO \cdot HCl + \frac{1}{2}H_2O$. Lange, sehr lösliche, aber luftbeständige Nadeln, welche über 100° Salzsäure verlieren.

Basisches Jodhydrat $(C_8H_{11}NO)_2 HJ$. Entsteht durch Lösen des Methyllutidons in verdünnter Jodwasserstoffsäure und bildet feine, gelbe, in kaltem Wasser schwer, in heissem und in Alkohol leichter lösliche Nadeln.

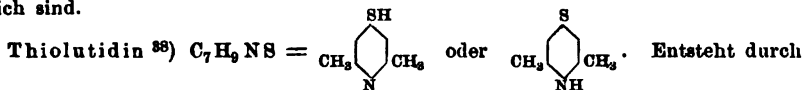
Platindoppelsalze. In alkoholischer Lösung scheiden sich sofort kleine Nadeln von der Zusammensetzung $(C_8H_{11}NO \cdot HCl)_2 PtCl_4 + 2C_2H_5O$, in wässe-

riger Lösung solche mit 1 Mol. Wasser aus. Beim Kochen mit Wasser verwandeln sie sich in lange, gelbe Nadeln $(C_8H_{11}NO)_4H_2PtCl_6$.

Mit Goldchlorid fällt aus der wässerigen Lösung ein fast augenblicklich erstarrendes Oel, mit Chromsäure eine krystallinische, bald unter Dunkelfärbung sich zersetzende Masse aus.



Canozeri und Spica³⁷⁾ die Verbindung auf, welche sie beim fünfständigen Erhitzen von Acetessigäther mit überschüssigem Chlorzinkammoniak auf 100° erhielten. Die bei 245° bis 247° siedende Fraction des Productes besitzt die obige Zusammensetzung und bildet eine leicht gelb gefärbte, stechend pyridinartig riechende, basische Flüssigkeit, deren Chlorhydrat und Platindoppelsalz sehr leicht löslich sind.

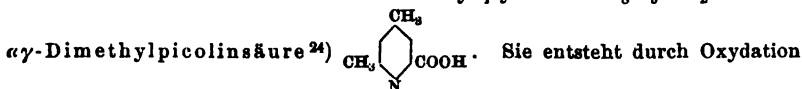


Erhitzen des γ -Lutidons mit Phosphorpentasulfid und bildet schwach gelbliche, bei 205° erweichende, zwischen 210° und 215° schmelzende Nadeln, die sich schwer in kaltem, leicht in heissem Wasser und Alkohol, nicht in Aether lösen.

Lutidincarbonsäuren.

Vergl. Pyridincarbonsäuren.

Monocarbonsäuren der Dimethylpyridine $C_8H_9NO_2$.



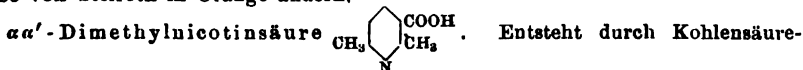
des symmetrischen Trimethylpyridins mit der berechneten Menge Kaliumpermanganat und wird von der daneben gebildeten Picolindicarbonsäure und Pyridintricarbonsäure vermittelt ihres leichter löslichen Platindoppelsalzes getrennt.

Sie bildet kleine, farblose, $\frac{1}{2}$ Mol. Wasser enthaltende Krystalle, welche bei 153° schmelzen, sich leicht in Wasser und Alkohol, schwieriger in Aether lösen. Sie schmeckt intensiv bitter und reagirt schwach sauer.

Die Metallsalze sind sämmtlich sehr leicht löslich, mit Ferrosulfat giebt sie eine rothgelbe Färbung. Bei der Destillation mit Aetzkalk liefert sie $\alpha\gamma$ -Dimethylpyridin.

Salzsaures Salz $C_8H_9NO_2 \cdot HCl + H_2O$. Mikrokrystallinische, in Wasser sehr leicht lösliche, aber luftbeständige Nadelchen.

Platindoppelsalz $(C_8H_9NO_2 \cdot HCl)_2PtCl_4 + 4C_2H_6O$; krystallisirt aus alkoholischer Lösung in derben, zu Drusen vereinigten Prismen, welche Krystallalkohol enthalten, bei 221° schmelzen, an der Luft verwittern und dabei ihre Farbe von Tiefroth in Orange ändern.



abspaltung aus der $\alpha\alpha'$ -Dimethylnicotinsäure oder dem sauren Aether derselben beim Erhitzen und wird durch Ueberführen in ihr salzsaures Salz gereinigt.

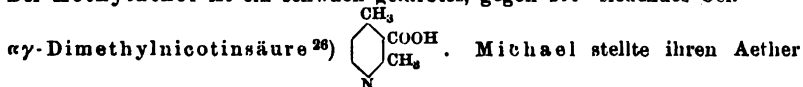
Sie krystallisirt in feinen, bei 160° schmelzenden Nadelchen mit $\frac{1}{2}$ Mol. Wasser und ist, wie auch ihre Salze, in Wasser sehr leicht löslich. Die meisten Schwermetalle geben keine Fällung in neutraler Lösung, selbst Blei- und Silbersalze nur in concentrirter.

Das Silbersalz $C_8H_9NO_2Ag$ ist undeutlich krystallinisch und etwas lichtempfindlich.

Salzsaures Salz $C_8H_9NO_2 \cdot HCl$. Kleine, luftbeständige, in Wasser sehr leicht lösliche Prismen.

Platindoppelsalz $(C_8H_9NO_2 \cdot HCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$. Leicht lösliche, orangefarbene Nadeln.

Der Aethyläther ist ein schwach gefärbtes, gegen 240° siedendes Oel.



durch Condensation von (1 Mol.) Acetessigäther, (1 Mol.) Aldehydammoniak und (1 Mol.) Acetaldehyd dar, und isolirte ihn durch Fractioniren als ein von 246° bis 248° siedendes Oel, aus dem er durch Verseifen mit alkoholischem Kali und Verwandeln in das Chlorhydrat die freie Säure erhielt.

Sie krystallisirt in klaren, luftbeständigen Prismen mit 2 Mol. Wasser, schmilzt bei 166° und ist in allen Eigenschaften der Collidinmonocarbonsäure (s. d.) äusserst ähnlich, löst sich nur noch leichter in Wasser und Alkohol.

Bei der Destillation mit Kalk entsteht $\alpha\gamma$ -Dimethylpyridin, bei der Oxydation Carbolutidinsäure.

Das Chlorhydrat $C_8H_9NO_2 \cdot HCl$ krystallisirt aus concentrirter wässriger Lösung in grossen Prismen oder dicken Tafeln, ist luftbeständig und schmilzt bei 166°.

Platindoppelsalz $(C_8H_9NO_2 \cdot HCl)_2 PtCl_4 + 2H_2O$. Rothgelbe, mässig lösliche Prismen, die wasserfrei bei 216° schmelzen.

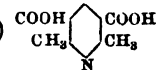
Der Aethyläther bildet ebenfalls ein Platindoppelsalz $(C_{10}H_{13}NO_2 \cdot HCl)_2 PtCl_4$, welches in spießförmigen Prismen krystallisirt, bei 191° unter starkem Schäumen schmilzt und schwer in Alkohol und Wasser, leicht in stark verdünntem heissen Alkohol löslich ist.

Eine vierte Dimethylpyridinmonocarbonsäure³⁹) entsteht beim zwölfstündigen Erhitzen von Acetessigäther (30 g), Formamid (5 g) und Chlorzink (30 g) auf 100° und Verseifung des aus dem Reactionsproducte gewonnenen von 260° bis 265° siedenden Oeles (des Aethyläthers) mit alkoholischer Kalilauge. Sie bildet sehr leicht lösliche, seidenglänzende Nadeln.

Ihr Chlorhydrat $C_8H_9(CH_3)_2N(COOH) \cdot HCl + H_2O$ besteht aus durchsichtigen, gegen 220° schmelzenden Rhomboëdern, die sehr leicht in Wasser, weniger in Alkohol löslich sind.

Der Aethyläther ist ein dickliches, angenehm riechendes, in Alkohol und Wasser sehr leicht lösliches Oel, welches bei 260° siedet.

Dimethylpyridindicarbonsäuren $C_8H_9NO_4$.

$\alpha\alpha'$ -Dimethyldinicotinsäure²⁰) . Wird aus dem Di-

hydroisopropyllutidindicarbonsäureäther, dem Condensationsproduct von Acetessigäther, Isobutylaldehyd und Ammoniak, durch Einleiten von salpetriger Säure in die alkoholische, oder von Salzsäure in die ätherische Lösung²⁵) in Form ihres Aethers erhalten, der leicht durch Kochen mit der berechneten Menge alkoholischen Kalis verseift wird.

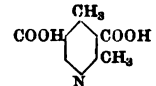
Die Säure bildet feine, verfilzte Nadelchen mit $\frac{1}{2}$ Mol. Krystallwasser, schmeckt sauer, schmilzt bei 316°⁴⁰), löst sich schwer in kaltem, leicht in heissem Wasser, wenig in Alkohol und Aether.

Die mit Kali neutralisirte Lösung giebt mit Silber- und Mercurosalzen sofort voluminöse Niederschläge, von denen sich der letztere in lange Prismen verwandelt, mit Quecksilberchlorid eine feinkörnige, mit Kupfer- und Cadmiumsulfat voluminöse Fällungen, beim Aufkochen geht die letztere in stark glänzende Prismen über. Zinksulfat wird erst in der Hitze, Eisenchlorid rothbraun, die Salze der alkalischen Erden gar nicht gefällt.

Bariumsalz $C_8H_7NO_4Ba + 2H_2O$. Scheidet sich beim Eindampfen in harten, krystallinischen, in Wasser ziemlich leicht löslichen Krusten ab.

Bleisalz $C_8H_7NO_4Pb + 2H_2O$. Wird durch Füllen einer Kaliumsalzlösung mit Bleiacetat oder Nitrat als amorpher, bald in dicke Prismen übergehender Niederschlag erhalten.

Chlorhydrat $C_8H_9NO_4 \cdot HCl + 2H_2O$. Scheidet sich aus der heissen salzsäuren Lösung beim Erkalten in dicken, lichtbrechenden Prismen ab, die bei 120° ihre Salzsäure verlieren.

$\alpha\gamma$ -Dimethyldinicotinsäure⁴⁰) . Die durch Oxydation

von collidindicarbonsaurem Kalium erhaltene Lutidintricarbonsäure geht beim Erhitzen auf 175°, bis der Gewichtsverlust 29 Proc. entspricht, in die obige Säure über.

Die Dicarbonsäure bildet hübsche, gelbliche Nadeln mit 2 Mol. Krystallwasser, die bei 130° entweichen. Die wasserfreie Säure schmilzt unter Zersetzung bei 254° bis 255°.

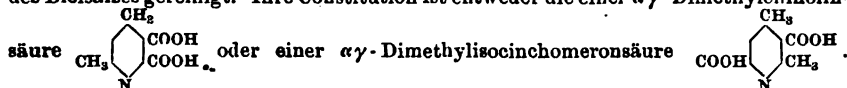
In ihrer neutralen Lösung erzeugen Silbernitrat und Bleiacetat gelatinöse, beim Kochen krystallinisch werdende Niederschläge, Mercuronitrat sofort eine

krystallinische, Mercurichlorid eine flockige Fällung. Das blaue Kupfersalz entsteht in verdünnter Lösung erst allmählig, wird beim Kochen feinkörnig; Cadmium- und Zinksalze geben erst beim Kochen schwache, krystallinische, Barium-, Calcium-, Magnesiumsalze auch nach Zusatz von Ammoniak keine Niederschläge. — Bleisalz $C_9H_7NO_4Pb$, krystallinischer Niederschlag.

Chlorhydrat $C_9H_7NO_4 \cdot HCl + \frac{1}{2}$ oder $+ 1 H_2O$. Krystallisiert aus der Lösung in heisser concentrirter Salzsäure in feinen, sternförmig gruppirten Nadelchen, die durch Wasser allmählig zersetzt werden.

Platindoppelsalz $(C_9H_7NO_4 \cdot HCl)_2 PtCl_4$. Tafelförmige, durchsichtige, orange-rothe Krystalle, die sich in Wasser leicht lösen und dabei allmählig zersetzt werden. Es schmilzt erst bei 300° .

Eine dritte Lutidindicarbonsäure wurde von Michael⁴¹⁾ durch Oxydation von $\alpha\alpha'$ -Trimethylnicotinsäure mit Kaliumpermanganat dargestellt und mit Hilfe des Bleisalzes gereinigt. Ihre Constitution ist entweder die einer $\alpha\gamma$ -Dimethylcinolin-



Sie krystallisiert mit $1\frac{1}{2}$ Mol. Wasser in harten, stark glänzenden, klaren Prismen, färbt sich bei 200° schwach gelb und schmilzt bei 245° ; sie löst sich schwer in kaltem, leichter in heissem Wasser, aber fast gar nicht in Alkohol und Aether.

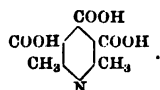
Die mit Ammoniak neutralisirte Lösung der Säure giebt mit Silbernitrat eine gelatinöse, beim Kochen in mikroskopischen Nadelchen übergehende Fällung, mit Bleinitrat in concentrirter Lösung sofort einen dicken, weissen Niederschlag, in verdünnter allmählig rhombische Tafelchen, die sich beim Kochen in kurze, dicke Prismen verwandeln. Kupfer-, Calcium- und Bariumsalze werden nicht gefällt.

Calciumsalz $C_9H_7NO_4Ca$. Wird durch Sättigen der Säure mit Calciumcarbonat und Eindampfen in unendlich krystallinischen, in Wasser leicht löslichen Krusten erhalten. — Magnesiumsalz $C_9H_7NO_4Mg + 3 H_2O$ (bei 100°). Wird wie das Calciumsalz dargestellt und bildet ebenfalls krystallinische Rinden, die bei 120° wasserfrei werden.

Chlorhydrat. Feine Nadeln. — Platindoppelsalz $(C_9H_7NO_4 \cdot HCl)_2 PtCl_4 + 6 H_2O$. Wird bei schneller Ausscheidung in goldglänzenden, rhombischen Schüppchen, beim Umkrystallisiren aus Wasser in rothgelben, glänzenden Tafeln oder Prismen erhalten. Beim Trocknen wird es fast weiss, bräunt sich nur wenig bei 250° und ist bei 290° noch nicht geschmolzen; in Wasser und Alkohol löst es sich leicht.

Lutidintricarbonsäuren $C_{10}H_9NO_6$.

$\alpha\alpha'$ -Dimethyl- β -carbocinchomeronsäure²¹⁾



Entsteht aus Benzylidencollidindicarbonsäure durch Oxydation mit der berechneten Menge Kaliumpermanganat in kalter, wässriger Lösung, und wird durch fractionirte Fällung mit Salzsäure und Auskochen mit Alkohol und Aether gereinigt.

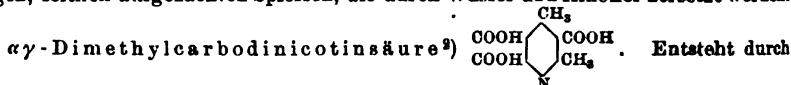
Sie bildet vier- und sechseckige, schiefwinkelige Prismen mit 1 Mol. Krystallwasser, bräunt sich bei 220° und zersetzt sich beim weiteren Erhitzen, ist selbst in kochendem Alkohol sehr schwer, in Aether, Benzol, Chloroform fast unlöslich; 1 Thl. Säure löst sich etwa in 560 Thln. Wasser.

Die neutrale Lösung giebt mit den meisten Metallsalzlösungen schwer lösliche, gut krystallisirende Niederschläge. Chlorcalcium wird flockig, Zinksalz beim Kochen in mikroskopischen, prismatischen Säulen, Cadmiumsalz in prismatischen Nadeln, Mercurinitrat in weissen Flocken gefällt, die, aus sehr viel Wasser umkrystallisiert, mikroskopische Prismen bilden. Kupfersalze scheiden erst bei langem Stehen blaue, vier- und sechseckige Prismen aus; Silbernitrat giebt eine weisse, in Ammoniak lösliche, in Salpetersäure unlösliche, Zinnchlorür eine flockige weisse, beim Kochen krystallinisch werdende Fällung. Wismuthnitrat giebt einen körnigen, aus mikroskopischen, sternförmig verwachsenen Nadelchen bestehenden Niederschlag. Eisenchlorid giebt eine rothe, beim Kochen intensiver werdende Färbung.

Bleisalz $(C_{10}H_9NO_6)_2 Pb_3 + 6 H_2O$. Fällt auf Zusatz von Bleiacetat zur Ammoniumsalzlösung als voluminöser, bald körnig werdender Niederschlag.

Kupferammoniumsalz $C_{10}H_9NO_6 Cu(NH_4) + 4 H_2O$. Scheidet sich aus der mit Kupferacetat versetzten Lösung des Ammonsalzes in blauen Krystallen ab. Silbersalz $C_{10}H_9NO_6 Ag_3 + 3 H_2O$, weisser Niederschlag.

Chlorhydrat $C_{10}H_9NO_6 \cdot HCl$. Krystallisiert aus der Lösung der Säure in kochender rauchender Salzsäure beim Erkalten in schwach gelblichen, durchsichtigen, langen, seitlich ausgezackten Spiessen, die durch Wasser und Alkohol zersetzt werden.



Oxydation von Collidindicarbonsäure mit Kaliumpermanganat (2 Mol.) in siedender alkalischer Lösung und bildet, vermittelt ihres Bleisalzes gereinigt, harte knirschende Krusten, welche aus mikroskopischen Rhomboëdern bestehen und 2 Mol. Krystallwasser enthalten. Bei 120^0 wird sie wasserfrei, bräunt sich gegen 200^0 und schmilzt unter Kohlensäureentbindung bei 212^0 . Sie löst sich schwer in kaltem, etwas leichter in warmem Wasser, leicht in Salzsäure.

Ihre neutralen Salze sind bis auf das Blei-, Silber- und Mercurosalz, welches einen schweren, weissen Niederschlag bildet, leicht löslich, mit Eisenchlorid giebt sie keine Färbung, aber beim Kochen eine schwache gelbliche Fällung.

Bariumsalz $(C_{10}H_9NO_6)_2Ba_3 + 8(?)H_2O$. Lockere, mikroskopische, sehr hygroskopische Nadelchen. — Calciumsalz $(C_{10}H_9NO_6)_2Ca_3 + 8H_2O$. Ist amorph. — Kaliumsalze. Das neutrale ist zerfresslich, das zweifach-saure Kaliumsalz $C_5(CH_3)_2N \begin{smallmatrix} (COOH)_2 \\ COOK \end{smallmatrix} + 2H_2O$ entsteht als Nebenproduct bei der weitergehenden Oxydation der Collidindicarbonsäure und bildet drusenförmig gruppirte, glänzende, ziemlich leicht lösliche Nadelchen. — Magnesiumsalz $(C_{10}H_9NO_6)_2Mg_3 + 10H_2O$. Weisse, glitzernde, amorphe Masse. — Silbersalz $C_{10}H_9NO_6Ag_3$. Schleimiger Niederschlag, zersetzt sich beim Erhitzen unter Funksprühen.

Halogen- und Oxylutidincarbonsäuren.



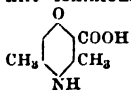
γ -Lutidondicarbonsäure durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid (3 Gewthle.) und etwas Phosphoroxychlorid bei 140^0 dargestellt und bildet weisse, prismatische Krystalle, die sich bei 217^0 bräunen, bei 224^0 schmelzen und dabei nach Chlorlutidin riechen.

Lutidonmonocarbonsäuren $C_8H_9NO_6$.

Zwei vom $\alpha\gamma$ -Dimethyl- α' -pyridon sich ableitende Monocarbonsäuren erhielt Colli³⁰⁾ aus dem Paramidoacetessigester. Durch Erhitzen des salzsauren Salzes desselben für sich entstand ein in Nadeln krystallisirender, bei 137^0 schmelzender, ausserordentlich beständiger Oxylutidincarbonsäureäther, aus dem durch Verseifen mit Potasche die freie Säure als krystallinisches, unter Kohlensäureentwicklung gegen 300^0 schmelzendes Pulver erhalten wird.

Der Aether der zweiten Säure bildet sich beim Erhitzen von 1 Mol. Paramidoacetessigester mit 1 Mol. seines Chlorhydrats und schmilzt bei 165^0 , die daraus gewonnene Säure krystallisiert aus Alkohol in prächtigen Blättern, schmilzt bei 180^0 und liefert hierbei, wie die obige Säure, Pseudolutidostyryl.

Eine dritte isomere Säure⁴²⁾ wird durch Destillation des Paramidoacetessigesters bei gewöhnlichem Druck und Verseifen des dabei entstehenden Aethers mit Kali erhalten. Nach Conrad und Limpach³⁴⁾ ist sie jedoch ein Derivat des γ -Lutidons und wäre dann identisch mit der durch Erhitzen von Dehydracetsäure mit Ammoniak gewonnenen $\alpha\alpha'$ -Dimethyl- γ -oxy-nicotinsäure²²⁾

. Sie bildet⁴³⁾ kleine Nadeln mit 1 Mol. Krystallwasser, schmilzt bei 246^0 bis 247^0 , ist in Alkalien wie in Säuren löslich und giebt mit Acetylchlorid eine Acetylverbindung.

Bariumsalz $(C_8H_9NO_6)_2Ba$. Sehr leicht lösliche, unendlich krystallinische Masse. — Silbersalz. Weisses, amorphes, am Licht und beim Erwärmen sich schwärzendes Pulver. — Kupfersalz. Hellblaue, mikroskopische, krystallwasserfreie Nadeln.

Aethyläther $C_{10}H_{13}NO_3$. Kleine, farblose, in Wasser und Aether unlösliche Nadeln vom Schmelzpunkt 160^0 .



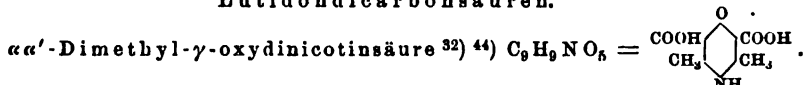
Säure entsteht durch Erhitzen der Dicarbonsäure bis zum Schmelzen³²⁾ und durch Condensation von β -Phenylamido- α -crotonsäureester mittelst Natriumäthylat⁴³⁾, ihr Methyläther³³⁾ wurde durch Erwärmen einer holzgeistigen Lösung von Dehydracetsäuremethyläther mit Anilin und ihr Aethyläther³⁴⁾ durch Erhitzen von β -Phenylamidocrotonsäureäther auf 240° erhalten.

Die Phenyllutidondicarbonsäure bildet lange, seidenglänzende Nadeln, die beim schnellen Erhitzen bei 286°, beim langsamen bei 257° unter Zersetzung schmelzen.

Die neutrale Ammonsalzlösung giebt mit Chlorbarium, Chlorcalcium, Zink- und Magnesiumsulfat keinen Niederschlag, mit Kupferacetat in der Kälte beim Reiben eine himmelblaue, krystallinische Fällung, mit Silbernitrat ein weisses, sehr schwer lösliches Silbersalz, das aus mikroskopischen, rautenförmigen Täfelchen besteht.

Der Methyläther³³⁾ $C_{16}H_{15}NO_3$ bildet lange, farblose, bei 152° schmelzende Nadeln.

Lutidondicarbonsäuren.

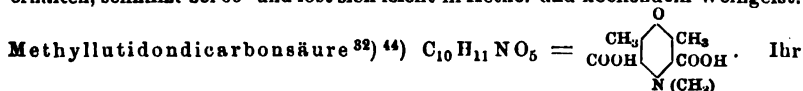


Der Ester dieser Säure ist das Einwirkungsproduct von Ammoniak auf Dimethylpyrondicarbonsäureäther und scheidet sich aus der warmen alkoholischen Mischung beim Erkalten und Verdunsten des Alkohols ab; mit alkoholischem Kali wird er glatt verseift.

Die Säure krystallisiert aus Wasser in Prismen, die bei 267° unter Kohlensäureentwicklung schmelzen und in kaltem Wasser gar nicht, in warmem, in Alkohol und Aether wenig löslich sind. Von concentrirter Salzsäure und Schwefelsäure wird sie leicht aufgenommen. Mit Phosphorpentachlorid entsteht Chlorlutidindicarbonsäure.

Die Lösung des neutralen Ammonsalzes giebt mit Chlorbarium, Chlorcalcium und Silbernitrat in kochendem Wasser leicht lösliche Niederschläge, mit Bleiacetat eine weisse, flockige, mit Kupfersulfat beim Erhitzen eine hellblaue Ausscheidung, mit Eisensalzen eine hellgelbe Färbung, Zink-, Mangan-, Kobalt- und Nickelsulfat werden nicht gefällt. — Calciumsalz $C_9H_7NO_5(Ca + 2H_2O)$. Lässt sich aus heissem Wasser umkrystallisiren. — Kupfersalz (bei 100°) $C_9H_7NO_5Cu + 1\frac{1}{2}H_2O$. Hellblaue Ausscheidung³²⁾.

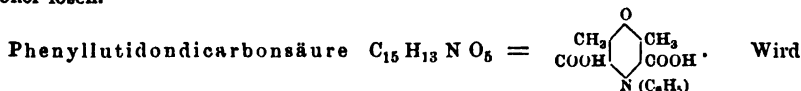
Der Aethyläther $C_{13}H_{17}NO_5$ bildet glänzende, prismatische Krystalle, die bei 221° unzersetzt schmelzen, löst sich sehr wenig in Wasser, Aether, Benzol und kaltem Alkohol (100 Thle. Alkohol von 20° lösen 1 Thl. Ester), sehr leicht dagegen in siedendem Alkohol, Chloroform, Eisessig und in concentrirter Salzsäure und Schwefelsäure. Der Aether hat schwach basische Eigenschaften. Sein Platindoppelsalz $(C_{13}H_{17}NO_5 \cdot HCl)_2PtCl_4$ krystallisiert aus heissem Wasser in grossen Nadeln vom Schmelzpunkt 190°; seine Acetylverbindung $C_{15}H_{19}NO_6$ durch mehrstündiges Erhitzen des Esters mit überschüssigem Acetylchlorid auf 140° bis 150° erhalten, schmilzt bei 85° und löst sich leicht in Aether und kochendem Weingeist.



Diäthyläther wird durch kurzes Erhitzen von Dimethylpyrondicarbonsäureester und Methylamin in essigsaurer Lösung dargestellt und mit starker alkoholischer Natronlauge verseift.

Die freie Säure schmilzt bei 225° unter Zerfall in Methyllutidon und Kohlensäure.

Ihr Diäthyläther bildet rosettenförmig angeordnete, bei 193° schmelzende Nadeln, die sich schwer in kaltem Wasser, leichter in heissem und in heissem Alkohol lösen.



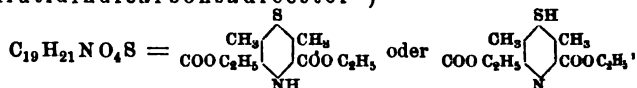
analog der Methylverbindung durch Kochen der eisessigsauren Lösung des Pyronsäureesters mit Anilin und Verseifen mit concentrirtem alkoholischen Kali erhalten,

stellt leicht in kochendem Weingeist, wenig in Wasser, Aether und Benzol lösliche Nadeln oder Prismen dar, fällt in neutralisirter Lösung Chlorcalcium, Magnesium- und Zinksulfat nicht, Bariumchlorid in concentrirter Lösung beim Erwärmen und giebt mit Bleiacetat einen im Ueberschuss des Fällungsmittels und in der Hitze löslichen, mit Silbernitrat und Quecksilberchlorid einen krystallinischen Niederschlag, mit Kupferacetat erst beim Erwärmen eine schwere, lasurblaue Fällung.

Das saure Bariumsalz $(C_{15}H_{12}NO_5)_2Ba + H_2O$ wird aus der Säure mit der berechneten Menge Barytwasser dargestellt und ist in Wasser leicht löslich.

Der Diäthyläther schmilzt bei 171° , löst sich leicht in heissem Benzol, in Alkohol und in concentrirten Säuren, schwer in Wasser und Aether; seine salzsaure Lösung giebt mit Platinchlorid einen orangefelben Niederschlag des Platindoppelsalzes $(C_{19}H_{21}NO_5 \cdot HCl)_2PtCl_4$, das bei etwa 120° schmilzt.

Mit Phosphorpentasulfid kurze Zeit auf 140° bis 150° erhitzt giebt der Aether Thiophenyllutidindicarbonsäureester³⁸⁾



welcher auch aus dem Thiodimethylpyrondicarbonsäureester mit Anilin erhalten wird und schwefelgelbe, feine, bei 245° schmelzende Nadeln bildet.

Collidin $C_8H_{11}N$.

Die Bd. II, S. 770 beschriebenen Collidine, das Thieröcollidin und das Aldehydin sind nicht identisch, sondern unter einander und mit den anderen, in neuerer Zeit dargestellten Pyridinbasen von der Zusammensetzung $C_8H_{11}N$ isomer; die Basen können sein: Propyl- und Isopropyl-, Aethylmethyl- oder Trimethylpyridine.

1) Normalpropylpyridine.

α-Propylpyridin, Conyrim¹⁾  $CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$. Entsteht durch Destillation

des salzsauren Coniins mit Zinkstaub und wird mit Hilfe seines Chlorhydrats von den Nebenproducten getrennt.

Es bildet ein farbloses, durchsichtiges Liquidum von eigenthümlichem, pyridinähnlichem, aber minder penetrantem Geruch, welches unter 758 mm Druck bei 166° bis 168° siedet, leichter als Wasser ist und in nicht ganz reinem Zustande hellblau fluorescirt²⁾. Die Base löst sich leicht in Säuren und ihre Salze sind meist schwer krystallisirbar.

Nur das Platindoppelsalz $(C_8H_{11}N \cdot HCl)_2PtCl_4$ bildet orangefelbe, vierseitige Tafeln, welche³⁾ dem monoklinen System angehören, das Axenverhältniss $a : b : c = 1,0614 : 1 : 1,5374$ und den Winkel $\beta = 87^{\circ} 8'$ haben und in Wasser ziemlich leicht löslich sind.

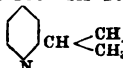
Auch das Goldsalz krystallisirt in langen, gelben Nadeln, welche in Wasser und Alkohol löslich sind.

Mit Jodmethyl reagirt das Conyrim schon bei gewöhnlicher Temperatur, leichter bei 100° . Das Jodmethylat bildet ein dickes Oel, aus dem das Chlorid vermittelt Chlorsilber als eine grossstrahlige, krystallinische Masse erhalten wird; letzteres liefert ein schwer lösliches, schön krystallisirendes Platindoppelsalz $(C_8H_{11}N \cdot CH_3Cl)_2PtCl_4$.

Mit Jodwasserstoff geht das Propylpyridin bei 280° bis 300° in Coniin über, bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat liefert es Picolinsäure.

Collidin: 1) Hofmann, Ber. 1884, S. 825. — 2) Ladenburg, Ebend. 1886, S. 2578. — 3) Liweh, Ebend. 1887, S. 67. — 4) Ladenburg, Ebend. 1884, S. 772. — 5) Ladenburg u. Schrader, Ebend. 1894, S. 1121. — 6) Ladenburg, Ebend. 1885, S. 1567. — 7) Cahours u. Etard, Compt. rend. 92, p. 1079; JB. 1881, S. 928. — 8) Schultz, Ber. 1887, S. 2720. — 9) Weidel u. Pick, Monatsh. Chem. 1884, S. 656. — 10) Herzig, Ebend. 1881, S. 398. — 11) Hofmann, Ber. 1884, S. 1905. — 12) Heseckel, Ebend. 1885, S. 3091. — 13) Dürckopf, Ebend. 1887, S. 444. — 14) Plöchl, Ebend. 1887, S. 722. — 15) Dürckopf, Ebend. 1885, S. 920. — 16) Dürckopf, Ebend. 1885, S. 3435. — 17) Dürckopf u. Schlaugk, Ebend. 1887, S. 1660. — 18) Dürckopf u. Schlaugk, Ebend. 1888, S. 924. — 19) Hofmann, Ebend. 1883, S. 586. — 20) Ladenburg, Ebend. 1881, S. 227. — 21) Wurtz, Compt. rend. 95, p. 263; JB. 1882, S. 498. — 22) Oechsner de Coninck, Compt. rend. 91, p. 296; Ber. 1880, S. 1996. — 23) Oechs-

2) Isopropylpyridine. α - und γ -Isopropylpyridin^{4) 5) 6)} entstehen neben einander beim Erhitzen der Propyl- und der Isopropyljodidverbindung des Pyridins auf 290° und werden durch fortgesetzte fractionirte Destillation und mittelst ihrer Platindoppelsalze getrennt; aus dem von 169° bis 170° schmelzenden Salz erhält man die α -, aus dem von 203° bis 204° schmelzenden die γ -Base.

α -Isopropylpyridin =  bildet ein von 158° bis 159,5° siedendes

Öl von pyridinähnlichem, süßlichem Geruch, hat das spec. Gew. 0,9393 (0,9408) bei 0° und löst sich schwer in Wasser.

Bei der Oxydation liefert es Picolinsäure, bei der Reduction Isopropylpiperidin.

Das Chlorhydrat bildet zerfließliche Warzen, das Platindoppelsalz ($C_8H_{11}N.HCl$), $PtCl_4$ krystallisirt in Blättern, die bei 169° bis 170° schmelzen und mässige Löslichkeit besitzen; das Golddoppelsalz fällt ölig aus, krystallisirt aus Wasser in orangefarbenen, bei 79° schmelzenden Nadeln und ist ziemlich schwer löslich.

Das Golddoppelsalz des Methylammoniumchlorids bildet hellgelbe, bei 128° schmelzende Blätter.

γ -Isopropylpyridin  ist ebenfalls eine in Wasser schwer lösliche, farblose Flüssigkeit, die bei 177° bis 178° siedet und das spec. Gew. 0,9411 bei 0° und 0,9308 bei 10° hat.

Bei der Oxydation liefert sie Isonicotinsäure. Ihr bei 203° bis 204° schmelzendes Platindoppelsalz ($C_8H_{11}N.HCl$), $PtCl_4$ krystallisirt in grossen, vierseitigen Tafeln.

β -Propylpyridin⁷⁾  (C_8H_7). Beim Durchleiten von Nicotin durch ein

rothglühendes Rohr entsteht ein bei 170° siedendes Collidin neben viel theerigen Producten, welches sich zu Nicotinsäure oxydiren lässt.

3) Methyläthylpyridine.

a) α -Methyl- α' -Aethylpyridin⁸⁾ . Entsteht durch Erhitzen

von α -Picolin mit Jodäthyl auf 280° bis 300° neben α -Methyl- γ -äthylpyridin; die mit Wasserdampf überdestillirten Basen werden durch Fractioniren getrennt, die von 158° bis 163° übergehende Parthie enthält das $\alpha\alpha'$ -, die von 169° bis 174° destillirende das $\alpha\gamma$ -Collidin.

Das α -Methyl- α' -äthylpyridin bildet eine ölige Flüssigkeit, von aromatischem, süßlichem, an Picolin erinnernden Geruch, ist sehr hygroskopisch, mit Wasserdämpfen leicht flüchtig, aber in Wasser ziemlich schwer löslich. Bei der Oxydation liefert es Dipicolinsäure, bei der Reduction das entsprechende Copellidin (s. Bd. V, S. 627).

Das Chloroplatinat ($C_8H_{11}N.HCl$), $PtCl_4$ (bei 110°) bildet, aus salzsäurehaltigem Wasser umkrystallisirt, tafelförmige, trikline Krystalle, die in kaltem Wasser wenig, in heissem leicht löslich, in Alkohol und Aether fast unlöslich sind und bei 173° bis 174° schmelzen.

Golddoppelsalz $C_8H_{11}N.HCl.AuCl_3$. Krystallisirt in schönen, gelben

ner de Coninck, Compt. rend. 95, p. 298; Ber. 1882, S. 2378. — ²⁴⁾ Oechsner de Coninck, Rec. trav. chim. I, p. 132; JB. 1882, S. 1080. — ²⁵⁾ Marcus u. Oechsner de Coninck, Bull. soc. chim. [2] 37, p. 457. — ²⁶⁾ Oechsner de Coninck, Bull. soc. chim. [2] 42, p. 177; JB. 1884, S. 630. — ²⁷⁾ Oechsner de Coninck, Bull. soc. chim. [2] 42, p. 100; JB. 1884, S. 652. — ²⁸⁾ Oechsner de Coninck, Compt. rend. 98, p. 1438; Ber. 1884, Ref. S. 357. — ²⁹⁾ Hantzsch, Ann. Chem. 215, S. 1. — ³⁰⁾ Riehm, Ebend. 238, S. 1. — ³¹⁾ Engler u. Riehm, Ber. 1886, S. 40. — ³²⁾ Hantzsch, Ber. 1885, S. 2579. — ³³⁾ Kuckert, Ebend. 1885, S. 618. — ³⁴⁾ Gautier u. Etard, Compt. rend. 94, p. 1598; JB. 1882, S. 1238. — ³⁵⁾ Pfeiffer, Ber. 1887, S. 1343. — ³⁶⁾ Einhorn u. Liebrecht, Ebend. 1887, S. 1592. — ³⁷⁾ Altar, Ann. Chem. 237, S. 182. — ³⁸⁾ Michael, Ebend. 225, S. 121. — ³⁹⁾ Hantzsch, Ber. 1886, S. 31. — ⁴⁰⁾ Hantzsch, Ebend. 1884, S. 1019. — ⁴¹⁾ Hantzsch, Ebend. 1883, S. 1946. — ⁴²⁾ Colli, Ann. Chem. 226, S. 294.

Nadeln, die exsiccator trocken bei 110° schmelzen, in Wasser schwer, in Aether-Alkohol leicht löslich sind. Die Lösung scheidet leicht metallisches Gold ab.

b) α -Methyl- γ -äthylpyridin ⁸⁾  ist ebenfalls ein öliges, picolin-

ähnlich riechendes, hygroskopisches Liquidum, giebt bei der Oxydation eine Pyridindicarbonsäure (wohl mit etwas Dipicolinsäure verunreinigte Lutidinsäure), bei der Reduction die entsprechende Piperidinbase.

Das Platindoppelsalz $(C_8H_{11}N \cdot HCl)_2 PtCl_4$ (bei 110°) bildet schöne rothgelbe, bei 190° schmelzende Tafeln.

Golddoppelsalz $C_8H_{11}N \cdot HCl \cdot AuCl_3$. Gelbe, bei 83° erweichende, bei 90° schmelzende Nadeln, die schwer in kaltem, leichter in heissem Wasser und sehr leicht in Alkohol und Aether löslich sind.

c) Thierölcollidin, vergl. Bd. II, S. 770. Das von Weidel und Pick⁹⁾ aufs Neue untersuchte, bei 178,7° (corr.) siedende Collidin aus Dippel'schem Oel zeigte dieselben Eigenschaften wie das Anderson'sche; da es bei der Oxydation Lutidinsäure liefert und es von dem α -Methyl- γ -äthylpyridin verschieden zu sein

scheint, ist es wohl als γ -Methyl- α -äthylpyridin  anzusprechen.

d) Aldehydcollidin, Aldehydin, α -Methyl- β' -äthylpyridin .

Vergl. Bd. II, S. 770. Ausser den l. c. beschriebenen Bildungsweisen sind noch folgende anzuführen: Trockne Destillation der Trigensäure¹⁰⁾, sieben- bis achtstündiges Erhitzen von Salmiak und Glycol auf 180° bis 190°¹¹⁾, Einwirkung von Aethylamin (auch Amylamin) bei 180° bis 200°, oder von Acetamid auf Aethylidenchlorid¹¹⁾, ferner Erhitzen von Paraldehyd, Acetamid (3 Thln.) und Phosphorpentoxyd (2 Thln.) während 16 Stunden auf 160°¹²⁾, Erhitzen von Aldehydammoniak und Aldehyd¹³⁾, eine Methode, welche sich gut zur Darstellung eignet, und endlich Einwirkung einer concentrirten Salmiaklösung auf Paraldehyd bei höherer Temperatur¹⁴⁾.

Bei der Oxydation¹⁵⁾ ¹⁶⁾ ¹⁷⁾ ¹⁸⁾ liefert das Aldehydcollidin zunächst α -Methyl- β' -pyridincarbonensäure, sodann Isocinchomeronsäure, bei der Reduction mit Natriumamalgam und Alkohol¹⁶⁾ das entsprechende Copellidin (s. Bd. V, S. 626), mit Jodwasserstoff einen Kohlenwasserstoff (wohl normales Octan) neben einer Base.

Mit rauchender Jodwasserstoffsäure und amorphem Phosphor entstehen bei 140° prächtige braunblaue Prismen des Perjodids²⁰⁾ $C_8H_{12}NJ_2$, die sich aus Alkohol umkrystallisiren lassen. Das Platindoppelsalz¹²⁾ $(C_8H_{11}N \cdot HCl)_2 PtCl_4$ bildet dunkelorange gelbe, anscheinend rhombische Tafeln, die, eine hellgelbe Farbe annehmend, an der Luft schnell verwittern und bei 180° schmelzen. Golddoppelsalz¹²⁾ $C_8H_{11}N \cdot HCl \cdot AuCl_3$. In Wasser leicht lösliche gelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 72°. Das Pikrat¹²⁾ ²⁰⁾ $C_8H_{11}N \cdot C_6H_5(NO_2)_3(OH)$, welches sich gut zur Erkennung des Aldehydcollidins eignet, stellt grünlichgelbe, vierseitige (rhombische?) Tafeln dar, die bei 157° ohne Zersetzung schmelzen.

Beim Erhitzen gleicher Moleküle Collidin und Aethylenchlorhydrin mit Wasser auf 160° entsteht das Chlorid des Oxäthylaldehydins $C_8H_{11}N \cdot \begin{smallmatrix} Cl \\ O C_2H_5 \end{smallmatrix}$, dessen Platindoppelsalz $(C_8H_{11}N \cdot \begin{smallmatrix} Cl \\ O C_2H_5 \end{smallmatrix})_2 PtCl_4$ orangegelbe, klinorhombische, in warmem Wasser ziemlich leicht lösliche Krystalle bildet.

e) β -Collidin, γ -Methyl- β -Aethylpyridin  (vergl. Bd. II, S. 770).

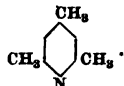
Das von Williams im rohen Chinolin nachgewiesene Collidin wurde auch von Oechsner de Coninck bei der Destillation von Cinchonin²²⁾ und Brucin²³⁾ mit Aetzkali erhalten und bildet eine bei 195° bis 196° siedende, farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit von brennendem Geschmack und dem spec. Gew. 0,9656 bei 0°. Die Base ist sehr hygroskopisch, an feuchter Luft entsteht ein Hydrat²⁴⁾ $C_8H_{11}N + H_2O$; sie hat sehr giftige Eigenschaften²⁶⁾.

Bei der Destillation ihrer Jodalkylverbindungen mit wenig überschüssigem Kali und wenig Wasser bilden sich tiefrothe Farbstoffe²⁶⁾. Das Platindoppel-

salz²²⁾ $(C_8H_{11}N.HCl)_2PtCl_4$ ist orangeroth und wird durch Kochen mit Wasser in das Salz $(C_8H_{11}N)_2PtCl_2$ verwandelt.

Bei der Oxydation²⁷⁾ mit Kaliumpermanganat liefert das β -Collidin Homonicotinsäure und weiter Cinchomeronsäure, bei der Reduction mit Natrium und Alkohol das betreffende Piperidinderivat, beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor auf 130° bis 140° etwas Dihydrocollidin vom Siedepunkt 200° bis 205°.

3) Trimethylpyridine.

Symmetrisches Trimethylpyridin²⁹⁾ . Entsteht aus seiner

Dicarbonsäure durch Erhitzen des Kaliumsalzes mit der doppelten Menge nicht ganz wasserfreien Aetzkalks, ferner³⁰⁾ durch dreitägiges Erhitzen von Aceton mit Salmiak auf 265° und von Aceton, Harnstoff und Chlorzink auf 140°.

Das Collidin ist ein in kaltem Wasser viel reichlicher als in warmem lösliches, farbloses Oel, das sich an der Luft bräunt, bei 171° bis 172° siedet und bei 15° das spec. Gew. 0,917 hat.

Es erzeugt mit Barium-, Strontium-, Calcium- und Magnesiumsalzen keine, mit Nickelsalzen eine langsame, mit Zinksalzen eine starke Fällung. Aus Mangan-, Kobalt- und Ferrosalzen werden die Hydroxyde niedergeschlagen; Aluminium-, Chrom- und Ferrisalze werden erst durch überschüssige Basis ausgefällt. Blei- und Silbernitrat geben einen dicken, weissen, beim Kochen leicht löslichen, Bleiacetat keinen, Kupfersulfat einen hellgrünen Niederschlag, Quecksilberchlorid eine voluminöse, in Nadelchen krystallisirende, Mercuronitrat keine Fällung, aber eine Lösung der Base in dem Salze.

Das Chlorhydrat krystallisirt nicht, das Jodhydrat $C_8H_{11}N.HJ$ bildet derbe Prismen, die in Wasser leicht, aber selbst in siedendem Alkohol schwer löslich sind und sich über 250° ohne scharfen Schmelzpunkt zersetzen.

Platindoppelsalz $(C_8H_{11}N.HCl)PtCl_4$. Gelber, krystallinischer Niederschlag.

Golddoppelsalz $C_8H_{11}N.HCl.AuCl_3$. Schwerer, intensiv gelber Niederschlag, der aus heissem Wasser in wolligen Nadelchen und langen Spiessen krystallisirt, die bei 112° bis 113° schmelzen.

Chromat $(C_8H_{11}N)_2H_2Cr_2O_7$. Schwerer, krystallinischer, aus heissem Wasser in grossen, rothgelben Krystallen sich ausscheidender Niederschlag; schwärzt sich bei 190° und ist bei 200° vollkommen zersetzt.

Das Pikrat³⁰⁾ bildet lange, seidenglänzende, gelbe Nadeln, die schwer in Wasser, leicht in Alkohol löslich sind.

Bei Einwirkung von Brom auf Collidin in Schwefelkohlenstofflösung entsteht das unbeständige, orangefarbene, krystallinische Dibromid $C_8H_{11}N.Br_2$.

α -Collidin. Oechsner de Coninck hat bei der Destillation von Brucin und Cinchonin mit Aetzkali²⁸⁾ neben anderen Basen ein Collidin vom Siedepunkt 180° bis 182° erhalten, welches er als α -Collidin bezeichnete.

Mit Aethylenchlorhydrin und Wasser auf 100° erhitzt, liefert es das Chlorid des Oxäthyl- α -collidins²¹⁾, dessen Platindoppelsalz $(C_{10}H_{16}NOCl)_2PtCl_4$ eine orangegelbe Farbe und geringere Löslichkeit in Wasser als die analoge β -Collidinverbindung besitzt; beim Kochen mit Wasser entsteht das Chloroplatinat $(C_{10}H_{15}NOCl)_2PtCl_2$, welches braune Schuppen bildet. Das Golddoppelsalz $C_{10}H_{16}NOCl.AuCl_3$ stellt goldgelbe, glänzende Nadeln dar, die in viel kochendem Wasser löslich sind.

Das Collidinjodäthylat giebt, mit Aetzkali und wenig Wasser erhitzt, einen purpurrothen, in alkoholischer Lösung tiefgrün fluorescirenden Farbstoff.

Für ein Collidin, und zwar ein Trimethylpyridin, sehen Engler und Riehm²¹⁾ auch den aus Mesityloxyd und Acetamid erhaltenen basischen Körper an.

Hydrocollidina.

$\alpha\alpha'\gamma$ -Trimethyldihydro-pyridin²⁹⁾, Dihydrocollidin

$C_8H_{13}N = CH_2$ . Es entsteht nach Hantzsch bei Einwirkung

25 proc. Salzsäure (2 Mol.) auf Dihydrocollidindicarbonsäureäther (1 Mol.) bei 120° bis 130°, wird aus der sauren Flüssigkeit mit Kalilauge abgeschieden, mit Wasserdampf übergetrieben, mit Aether extrahirt und durch Fractioniren von den Nebenproducten getrennt.

Das Dihydrocollidin bildet eine farblose, durchdringend und giftig riechende, stark alkalisch reagierende Flüssigkeit, siedet zwischen 175° bis 180°, ist in kaltem Wasser reichlich, in warmem unlöslich. Es hat stärker basische Eigenschaften als das Collidin, zersetzt sogar Magnesiumsalze, fällt aus Mangan-, Ferro-, Zink- und Nickelsalzen sofort, aus Aluminium-, Chrom- und Ferrisalzen im Ueberschuss die Hydroxyde, giebt mit Kobaltnitrat einen beim Kochen unveränderlichen, blaugrünen, mit Kupfersulfat einen in der Kälte bläulichen, beim Erhitzen hellgrün werdenden Niederschlag. Quecksilberchlorid wird käsig weiss, Quecksilbernitrat gar nicht, Bleinitrat sehr stark, Bleiacetat kaum gefällt. Silbernitrat giebt keinen Niederschlag, wird aber beim Kochen reducirt. Bromwasser scheidet selbst aus sehr verdünnten Lösungen ein ganz unlösliches Oel ab; Jodmethyl liefert eine krystallinische, zerfällische Verbindung. Durch salpetrige Säure wird das Dihydrocollidin nicht oxydirt.

Das Chlorhydrat krystallisirt nicht, das Jodhydrat $C_8H_{13}N.HJ$, durch Einleiten von Jodwasserstoff in die ätherische Lösung der Base erhalten, bildet kleine, glänzende Prismen; das Chromat ist ein schwer lösliches Oel.

Platindoppelsalz $(C_8H_{13}N.HCl)_2PtCl_4$. Feine, fast weisse, mikroskopische Nadelchen, die sich bei 200°, ohne zu schmelzen, zersetzen.

Das Golddoppelsalz, zuerst krystallinisch, zersetzt sich schnell zu einem schmierigen Oel.

Ein zweites Dihydrocollidin $C_8H_{13}N$ erhielten Cahours und Etard⁷⁾ beim Erhitzen von Nicotin (5 Thln.) mit Selen (1 Thl.) oder von Nicotinselenhydrat neben Selenammonium, Isodipyridin und harzigen Materien. Dasselbe wurde auch³⁴⁾ unter den Fäulnisproducten der Eiweisskörper gefunden und bildet ein durchdringend aromatisch riechendes, brennend schmeckendes Oel vom Siedepunkt 205°⁷⁾, (210°³⁴⁾) und dem spec. Gew. 1,0296 bei 0°. In Wasser ist es unlöslich; in seiner alkoholischen Lösung bringt Jod einen rothbraunen, Quecksilberchlorid einen weissen Niederschlag hervor.

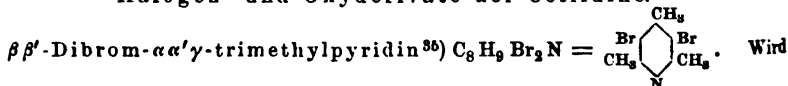
Chloroplatinat $(C_8H_{13}N.HCl)_2PtCl_4$ und Golddoppelsalz $C_8H_{13}N.HCl.AuCl_3$ lassen sich aus heissem Wasser umkrystallisiren.

Mit den obigen beiden Basen polymer ist das

Tetrahydrodicollidin²⁹⁾ $C_{16}H_{26}N_2$, welches sich vom symmetrischen Trimethylpyridin ableitet und neben dem Dihydrocollidin von Hantzsch durch Einwirkung von verdünnter Salzsäure auf Dihydrocollidindicarbonsäureäther bei höherer Temperatur entsteht. Es bildet eine bei 255° bis 260° siedende Flüssigkeit von schwach alkalischem, beim Erwärmen äusserst stechendem Geruch und ist eine schwache Basis, welche die meisten Metalloxyde nicht aus ihren Salzen fällt; nur mit Zink-, Kobalt- und Quecksilberoxydsalzen und mit Bleinitrat entsteht ein schwacher Niederschlag, mit Kupfersulfat eine beim Erwärmen hellgrün werdende, pulverige Ausscheidung; Silberlösungen werden beim anhaltenden Kochen reducirt.

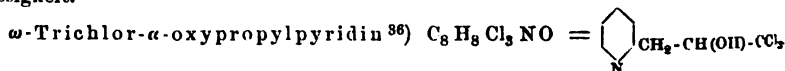
Das Jodhydrat $C_{16}H_{26}N_2.HJ$ ist in Wasser und Alkohol äusserst leicht löslich. — Das Platindoppelsalz hat die Zusammensetzung $(C_{16}H_{26}N_2.2HCl)PtCl_4$. Tetrahydrocollidine, Coniceine s. Piperideinbasen (Bd. V, S. 612). Hexahydrocollidine, Collepidine s. Piperidin (Bd. V, S. 627 u. f.).

Halogen- und Oxyderivate der Collidine.



aus dem in der zwei- bis dreifachen Menge Wasser gelösten, neutralen collidindicarbonsauren Kalium durch Einwirkung der doppelten Gewichtsmenge Brom zuerst bei gewöhnlicher, schliesslich bei Siedetemperatur erhalten und stellt (aus Alkohol) schneeweisse, perlmutterglänzende Krystallbänder dar. Es schmilzt bei 81°, siedet unter 726 mm Druck bei 262° bis 263° fast unzersetzt, ist mit Wasserdämpfen flüchtig und in reinem Zustande fast geruchlos; in Wasser löst es sich fast gar nicht, schwer in kaltem, leicht in heissem Alkohol, sehr leicht in Aether, Benzol und Chloroform.

Das Dibromcollidin ist nur eine schwache Base, doch bildet es ein salzsaures Salz $C_8H_9Br_2N.HCl$; bei der Oxydation liefert es die symmetrische Dibromtricarbonsäure, beim mehrtägigen Erhitzen mit alkoholischem Natriumäthylat das $\beta\beta'$ -Diäthoxycollidin, eine unter 726 mm Druck bei 217° bis 219° siedende Flüssigkeit.



Entsteht durch Erhitzen von α -Picolin und Chloral mit oder ohne Condensationsmittel, krystallisiert aus verdünntem Alkohol in prachtvollen, sechseckigen Tafeln, die bei 86° bis 87° schmelzen, hat stark basische Eigenschaften und bildet ein in langen, derben Nadeln krystallisirendes, bei 201° bis 202° unter Zersetzung schmelzendes Chlorhydrat.

Beim Erwärmen mit alkoholischem Kali entsteht Pyridyl- α -acrylsäure

 $\text{CH}=\text{CH}\cdot\text{COOH}$, deren Chlorhydrat $\text{C}_8\text{H}_7\text{NO}_2\cdot\text{HCl}$ bei 220° unter Zersetzung schmilzt.

Collidincarbonsäuren.

α -Methyl- γ -äthylpicolinsäure⁸⁷⁾ $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{NO}_2 = \text{CH}_3\text{-}\langle\text{C}_6\text{H}_4\text{N}\rangle\text{-COOH}$. Sie wird

durch Oxydation des $\alpha\alpha'$ -Dimethyl- γ -äthylpyridins mit Kaliumpermanganat erhalten und vermöge der leichteren Löslichkeit ihres Platindoppelsalzes von gleichzeitig entstehenden Di- und Tricarbonsäuren getrennt.

Das Platindoppelsalz $(\text{C}_9\text{H}_{11}\text{NO}_2\cdot\text{HCl})_2\text{PtCl}_4$ krystallisiert in schön rothen Prismen, die beim Erwärmen orange werden und bei 194° bis 195° unter Gasentwicklung schmelzen.

$\alpha\alpha'\gamma$ -Trimethylnicotinsäure $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{NO}_2 = \text{CH}_3\text{-}\langle\text{C}_6\text{H}_3\text{N}\rangle\text{-COOH}$. Ihren Aethyl-

äther stellte Hantzsch⁸²⁾ durch Oxydation des Dihydrocollidinmonocarbonsäureäthers mit salpetriger Säure in alkoholischer Lösung und Michael⁸⁸⁾ durch Destillation des sauren Aethers der Collidindicarbonsäure dar; durch längeres Erwärmen mit alkoholischem Kali wird der Aether verseift.

Die Collidinmonocarbonsäure bildet glashelle, würfelförmige Krystalle mit 2 Mol. Wasser, in unreinem Zustande Nadeln. Sie verliert ihr Krystallwasser schon unter 100° ; die wasserhaltige Säure schmilzt bei 110° , die getrocknete bei 155° .

Calciumsalz $(\text{C}_9\text{H}_{10}\text{NO}_2)_2\text{Ca} + \text{H}_2\text{O}$, vermittelst Calciumcarbonat erhalten, stellt ein in Wasser lösliches, schlecht krystallisirendes Pulver dar.

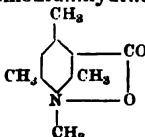
Kaliumsalz $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{NO}_2\text{K}$. Entsteht durch Verseifen des Aethers mit alkoholischem Kali, löst sich sehr leicht in Wasser, ist zerfließlich an der Luft, krystallisiert aber aus Alkohol in concentrisch gestellten Nadeln.

Chlorhydrat $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{NO}_2\cdot\text{HCl}$. In Wasser und Alkohol leicht lösliche, zu Warzen vereinigte, glänzende Nadeln oder Prismen.

Das Platindoppelsalz $(\text{C}_9\text{H}_{11}\text{NO}_2\cdot\text{HCl})_2\text{PtCl}_4 + \text{H}_2\text{O}$. Aus der alkoholischen Lösung krystallisiert es beim Verdunsten in dicken, gelbrothen, in Alkohol nur schwer, leicht in Wasser löslichen Tafeln; es schmilzt unter Schäumen bei 198° .

Aethyläther $\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{NO}_2$. Farbloses, bei 255° bis 256° siedendes Oel von schwach aromatischem Geruch. Sein spec. Gew. bei 15° beträgt 1,0315; in Aether, Alkohol, Benzol, Chloroform und verdünnten Mineralsäuren ist er leicht löslich. Sein Platindoppelsalz $(\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{NO}_2\cdot\text{HCl})_2\text{PtCl}_4$ bildet dicke, rothgelbe, glasglänzende Prismen vom Schmelzpunkt 193° bis 194° , die nur langsam in Alkohol, nicht in Aether, leicht in Wasser löslich sind. Die Jodmethylverbindung des Aethers bildet sich schon bei gewöhnlicher Temperatur; durch Versetzen der Mischung mit Aether erhält man sie in langen, seidenglänzenden Nadeln, die bei 128° schmelzen, sich leicht in Wasser und Alkohol, nicht in Aether lösen und bei Behandlung mit feuchtem Silberoxyd in das

Methylbetain der Collidinmonocarbonsäure $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{NO}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ übergehen⁸⁹⁾; das hierbei vorübergehend gebildete Ammoniumhydrat geht spontan

unter Wasserabspaltung in den betainartigen Körper  über, der sein

Krystallwasser schon bei 86° langsam verliert, bei raschem Erhitzen bei 100° in demselben schmilzt und sich über 200° vollständig zersetzt. Gegen Alkalien ist das Methylbetain beständig, mit Säuren bildet es Salze.

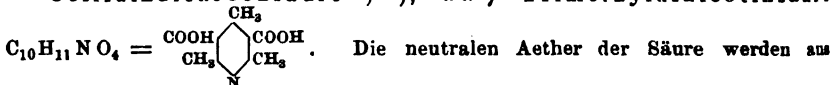
Chlorhydrat $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{NO}_2\cdot\text{HCl} + \text{H}_2\text{O}$.

Methylcarbocollidyliumdehydrid⁴⁰⁾ $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{NO}_2$. Isomer mit dem

obigen Methylbetaïn, entsteht durch Kohlensäureabspaltung aus dem Methylidicarbocollidylumdehydrid beim Erhitzen im Salzsäurestrom und wird nach dem Verjagen der Salzsäure aus der mit Potasche versetzten Lösung mit Aether extrahirt.

Der über 340° unter geringer Zersetzung siedende Körper bildet bei 102° bis 103° schmelzende, fast in allen Lösungsmitteln leicht lösliche Nadeln, reagirt neutral, giebt keine in fester Form isolirbare Salze, nur mit Quecksilberchlorid einen aus zu Kugeln vereinigten Nadeln bestehenden Niederschlag. Gegen Alkalien ist das Dehydrid sehr widerstandsfähig, mit concentrirter Schwefelsäure bei 160° bis 160° entwickelt sich Essigsäure und es entsteht sogenanntes Pseudolutidostyryl (α -Lutidon).

Collidindicarbonsäure^{29) 41)}, $\alpha\alpha'\gamma$ -Trimethyldinicotinsäure



den entsprechenden Dihydroäthern durch Einleiten von salpetriger Säure in die alkoholische, oder von Salzsäure in die ätherische Lösung, oder durch Erhitzen mit Schwefel erhalten, und lassen sich mit alkoholischem Kali leicht verseifen; die Säure wird mittelst ihres Blei- oder Silbersalzes gereinigt und bildet feine, weisse Nadelchen, die krystallwasserfrei sind und oberhalb 360° schmelzen; sie besitzt einen angenehm säuerlichen Geschmack, löst sich sehr schwer in kaltem, langsam aber reichlich in heissem Wasser, sehr wenig in Alkohol und Aether.

Bei der Destillation mit Kalk liefert sie Trimethylpyridin, bei der Einwirkung von Brom Dibromcollidin³⁵⁾, und bei der Oxydation je nach der Menge des angewandten Permanganats Lutidintricarbonsäure, Picolintetracarbonsäure oder Pyridin-pentacarbonsäure.

Salze der Collidindicarbonsäure.

Die neutralen Salze der Alkalien oder alkalischen Erden und der meisten schweren Metalle sind leicht löslich. Die Lösung des Kaliumsalzes giebt mit Zink- und Quecksilberoxydsalzen eine schwache Trübung, mit Silbernitrat und Bleisalzen eine starke, weisse Fällung, mit Eisenoxysalzen eine intensiv rothe Färbung.

Bariumsalz $C_{10}H_9NO_4Ba + 3H_2O$, am besten aus dem Aether mit Barytwasser bei 120° dargestellt, bildet beim Eindampfen undeutliche, harte Krusten.

Calciumsalz $C_{10}H_9NO_4Ca + H_2O$; analog dem Bariumsalz erhalten; stellt kleine, spitzige Nadeln von rhombischem Querschnitt dar.

Kaliumsalz $C_{10}H_9NO_4K_2$. Aus dem Aether mit alkoholischem Kali; an der Luft zérflüsslich.

Kupfersalze. Kupfersulfat und collidindicarbonsaures Kalium geben einen blaugrünen, bald krystallinisch werdenden Niederschlag von der empirischen Zusammensetzung $2C_8H_9N \begin{array}{c} \text{CO} \\ | \\ \text{CO} \end{array} > O + 3CuO + 11H_2O$. Bei 120° verliert er sein Wasser und wird blaugrün, beim Kochen in der Flüssigkeit geht er in ein lichtblaues, wasserfreies Salz $C_8H_9N \begin{array}{c} \text{CO} \\ | \\ \text{CO} \end{array} > O + 3CuO$ über.

Magnesiumsalz $C_{10}H_9NO_4Mg + 1\frac{1}{2}$ oder $2H_2O$. Amorphe, glitzernde Masse.

Silbersalz $C_{10}H_9NO_4Ag_2$. Amorpher, gelatinöser, licht- und luftbeständiger Niederschlag.

Chlorhydrat $C_{10}H_{11}NO_4 \cdot HCl + 2H_2O$. Grosse, glänzende Krystalle, welche stark sauer und unangenehm schmecken, etwas auch in Alkohol löslich sind und bei 105° durch Verlust ihres Krystallwassers weiss und undurchsichtig werden.

Platindoppelsalz $(C_{10}H_{11}NO_4 \cdot HCl)_2PtCl_4$. Undeutliche, gelbe Krystalle.

Der Dimethyläther⁴¹⁾ $C_8H_9N(COOCH_3)_2$ bildet bei 82° schmelzende Nadeln, sein Siedepunkt liegt bei 285° bis 287°; in heissem Wasser ist er leicht löslich. Sein Chlorhydrat $C_{12}H_{15}NO_4 \cdot HCl + 2H_2O$ stellt lange, glänzende, luftbetändige Prismen dar, die wasserhaltig bei 99,5°, wasserfrei bei 142° schmelzen. Das Gold-doppelsalz $C_{12}H_{15}NO_4 \cdot HCl \cdot AuCl_3$ krystallisirt aus Wasser in hellgelben, feinen Nadeln, die unter Wasser kurz vor dem Sieden, für sich bei 103° bis 105° schmelzen und sich über 180° zersetzen.

Platindoppelsalz $(C_{12}H_{15}NO_4 \cdot HCl)_2PtCl_4$. Fällt schwierig aus, ist dann aber in den üblichen Lösungsmitteln schwer löslich. Die lebhaft rothgelben Flitler schmelzen bei 200° unter Zersetzung. Das Nitrat, dem Chlorhydrat ähnlich, schmilzt bei 104° und zersetzt sich über 120°. Das Sulfat ist leicht in Wasser, kaum in Alkohol löslich.

Monoäthyläther³⁸⁾ $C_8H_9N \begin{array}{c} \text{COOH} \\ | \\ \text{COOC}_2H_5 \end{array} + 2H_2O$. Entsteht aus dem neutralen Aether mit der berechneten Menge alkoholischen Kalis und krystallisirt aus

Alkohol in radial gruppirten Nadeln, aus Wasser in langen, glänzenden, zierliche Rosetten bildenden Prismen. Er verliert sein Krystallwasser langsam an der Luft, schnell bei 120° und schmilzt dann bei 157°, löst sich leicht in heissem Alkohol, sehr leicht in Wasser, sehr schwer in Aether.

In der mit Ammoniak neutralisirten Lösung geben Calcium-, Mangan-, Aluminium- und Chromsalze keine, Bariumsalze eine unbedeutende, Kupfersulfat eine blaugrüne, flockige, Blei- und Silbernitrat eine dicke, weisse Fällung. Die Salze werden meistens mit Hülfe der Carbonate dargestellt.

Bariumsalz $(C_{12}H_{14}NO_4)_2Ba + 3H_2O$. Feine, in kaltem Wasser schwer, in Alkohol nicht lösliche Nadelchen. Wird das Salz mit Alkohol abgeschieden, so enthält es nur 1 Mol. Wasser.

Cadmiumsalz $(C_{12}H_{14}NO_4)_2Cd + 4H_2O$. Gestreifte, seidenglänzende Prismen, die sich in concentrirter Lösung zu Warzen vereinigen und bei 120° ihr Krystallwasser abgeben.

Calciumsalz $(C_{12}H_{14}NO_4)_2Ca + 3H_2O$. Aus feinen Nadelchen bestehende Krystallkrusten, die ihr Wasser erst bei 180° verlieren, leicht löslich in Wasser, löslich in Alkohol.

Kaliumsalz wird bei der Darstellung des Aethers erhalten und bildet eine strahlige, zerfiessliche Masse.

Kupfersalz $(C_{12}H_{14}NO_4)_2Cu$. Vermittelst des Carbonats wird es als indigblaues, beim Trocknen violettes Pulver erhalten, das dünne, mikroskopische, scheinbar durch zwei Kreisbogen begrenzte Schüppchen bildet; in Wasser ist es unlöslich.

Nickelsalz. Blassgrüne Prismen; Quecksilberoxydsalz. Dicke Tafelchen.

Das Silbersalz $C_{12}H_{14}NO_4 \cdot Ag + C_{12}H_{15}NO_4 + H_2O$ wird aus der mit frisch gefälltem Silberoxyd kochend heiss gesättigten Lösung des Aethers in stark glänzenden, kleinen, monoklinen Prismen abgeschieden, die licht- und luftbeständig und in kaltem Wasser fast unlöslich sind.

Zinksalz $(C_{12}H_{14}NO_4)_2Zn + 5H_2O$. Lange, rosettenförmig gruppirte, glashelle Prismen, aus concentrirten Lösungen auch in radialfaserigen, seidenglänzenden Aggregationen krystallisirend; das Krystallwasser entweicht zum Theil schon an der Luft; in heissem Wasser ist es leicht, schwerer in kaltem löslich.

Chlorhydrat $C_{12}H_{15}NO_4 \cdot HCl$. Dicke, durchsichtige, würfelförmliche Krystalle, die bei 178° unter Zersetzung schmelzen, leicht besonders in heissem Alkohol und sehr leicht in Wasser löslich sind.

Platindoppelsalz $(C_{12}H_{15}NO_4 \cdot HCl)_2PtCl_4$. Krystallisirt aus Alkohol in rothen, anscheinend rhombischen, stark glänzenden Tafeln, aus Wasser, in dem es leicht löslich ist, in grossen, breiten Prismen mit 2 Mol. Wasser. Das trockne Salz schmilzt bei 219° unter Schäumen.

Diäthyläther²⁹⁾ $C_8H_9N(COOC_2H_5)_2$. Bildungsweisen s. o. Der neutrale Aether stellt ein hellgelbes, schwer bewegliches Oel von schwachem, nicht unangenehmem Geruch und brennendem Geschmack dar; er siedet bei 308° bis 310° und besitzt das spec. Gew. 1,087 bei 15°. Seinem Verhalten nach ist er eine schwache Basis, giebt mit Quecksilberchlorid eine nach einiger Zeit in seideglänzenden Nadeln ausfallende Doppelverbindung und wird von Säuren leicht unter Bildung leicht löslicher, sauer reagirender Salze aufgenommen.

Chlorhydrat $C_{14}H_{19}NO_4 \cdot HCl$. Sehr hygroskopische, strahlige Krystallmasse.

Platindoppelsalz $(C_{14}H_{19}NO_4 \cdot HCl)_2PtCl_4$. Schöne morgenrothe (trikline?) Tafeln, die bei 184° schmelzen, sich bei 200° zersetzen und sich kaum in Alkohol, gar nicht in Aether, aber leicht in Wasser lösen.

Golddoppelsalz. Gelbes, nicht krystallisirendes Oel.

Jodhydrat $C_{14}H_{19}NO_4 \cdot HJ$. Fast weisse, luftbeständige Blättchen, die zwischen 170° bis 173° unter Zersetzung schmelzen, sich sehr schwer in kaltem, sehr leicht in heissem Alkohol und in Wasser lösen. Durch Vermischen der alkoholischen Lösung mit Jodtinctur entsteht das in violetten, stumpfen, tetragonalen Pyramiden krystallisirende Trijodid $C_{14}H_{19}NO_4 \cdot HJ \cdot J_3$.

Das Nitrat $C_{14}H_{19}NO_4 \cdot HNO_3$ bildet glasglänzende, an der Luft unveränderliche, aber sehr leicht in Wasser lösliche Nadeln, die bei 92° schmelzen und sich bei 122° unter Entbindung rother Dämpfe zersetzen.

Das Jodmethylat⁴⁰⁾ $C_{14}H_{19}NO_4 \cdot CH_3J$ erhält man durch Erhitzen des Aethers mit Jodmethyl (gleiche Theile) auf 120° als strahlige Krystallmasse, die luftbeständig und nicht hygroskopisch, aber äusserst löslich in Wasser und Alkohol ist, bei 140° schmilzt und bei 160° sich zersetzt. Ihr gleicht vollkommen das mit Chlorsilber daraus entstehende Chlormethylat $C_{14}H_{19}NO_4 \cdot CH_3Cl$, dessen Platindoppelsalz $(C_{14}H_{19}NO_4 \cdot CH_3Cl)_2PtCl_4$ gelbe, kurze, dicke, in Wasser un schwer lösliche Prismen bildet. Beim Schütteln der Lösung des Chlorids oder

Jodids mit feuchtem Silberoxyd erhält man das alkalisch reagirende, sehr unbeständige freie Ammoniumhydrat, das sich langsam bei gewöhnlicher Temperatur, rascher beim Eindampfen unter Bildung des

Methylcarbicollidylumdehydrids⁴⁰⁾ $C_{11}H_{15}NO_4$ zersetzt. Besser erhält man letzteres aus den Methylammoniumsalzen des Collidindicarbonsäureäthers mit concentrirter Kalilauge als ein gelbes, sofort krystallinisch erstarrendes Oel, welches, aus heissem Wasser oder Aether umkrystallisirt, blendend weisse, bei 92° schmelzende Nadeln bildet. Es destillirt über 360° fast unzersetzt, ist geruchlos und chemisch indifferent. In Alkohol, Chloroform und Benzol ist es äusserst leicht, minder in heissem Wasser und Aether, sehr schwer in kaltem Wasser und Ligroin löslich. Bromwasser fällt ein gelbes erstarrendes Oel, von Metallsalzen giebt nur Quecksilberchlorid einen Niederschlag zu Rosetten vereiniger Nadeln. Beim Erhitzen im Salzsäurestrom wird 1 Mol. Kohlendioxyd abgespalten und es bildet sich Methylcarbicollidylumdehydrid; mit concentrirter Schwefelsäure bei 160° bis 180° entwickelt sich Essigsäure und Kohlensäure, und es entsteht Methylpseudolutidostyryl ($\alpha\gamma$ -Dimethyl- α' -pyridon).

Hydrocollidincarbonsäuren.

Die Dihydrocollidinmono- und -dicarbonsäure sind nur in Form ihrer Aether bekannt; durch Einwirkung von salpetriger Säure werden sie in Derivate des $\alpha\alpha'\gamma$ -Trimethylpyridins übergeführt.

Dihydrocollidinmonocarbonsäureäther^{29) 41)} werden aus den entsprechenden Aethern der Dicarbonsäure durch Erwärmen mit wenig Salzsäure auf dem Wasserbade erhalten.

Methyläther⁴¹⁾ $C_6H \begin{Bmatrix} COOCH_3 \\ (CH_3)_3N, H_2 \end{Bmatrix}$. Farbloses Oel.

Aethyläther²⁹⁾ $C_6H \begin{Bmatrix} COOC_2H_5 \\ (CH_3)_3N, H_2 \end{Bmatrix}$. Farbloses Oel von eigenthümlichem Geruch und schwach basischen Eigenschaften. Sein Platindoppelsalz $(C_{11}H_{17}NO_3 \cdot HCl)_2PtCl_4$ bildet mikroskopische, hellbraune Nadelchen.

Dihydrocollidindicarbonsäureäther sind die directen Einwirkungsproducte der Acetessigester auf Aldehydammoniak (Synthese von Hantzsch²⁹⁾) und Ausgangsmaterial für eine grosse Zahl von Pyridinderivaten.

Der Methyläther⁴¹⁾ $C_6N \begin{Bmatrix} (CH_3)_3 \\ (COOCH_3)_2 \end{Bmatrix}, H_2$ entsteht durch Erhitzen von 2 Mol. Acetessigsäuremethyläther mit 1 Mol. Aldehydammoniak, krystallisirt aus Weingeist als ein dem Aethyläther bezüglich Löslichkeit, Flüchtigkeit, Farbe und Fluorescenz durchaus ähnlicher, bei 156° schmelzender Körper. Beim Erwärmen mit Salzsäure entsteht zunächst der Monocarbonsäureäther, dann Dihydrocollidin.

Der Aethyläther $C_6N \begin{Bmatrix} (CH_3)_3 \\ (COOC_2H_5)_2 \end{Bmatrix}, H_2$ wurde von Hantzsch²⁹⁾ durch Condensation von Acetessigäther und Aldehydammoniak, welche im Sinne der Gleichung $2 C_6H_{10}O_3 + C_2H_7ON = 3 H_2O + C_{14}H_{21}NO_4$ verlief, und von Colli⁴²⁾ durch Erwärmen von Paramidoacetessigester mit Paraldehyd und etwas Schwefelsäure erhalten.

Zur Darstellung²⁹⁾ werden 52 g Acetessigäther mit 13,5 g Aldehydammoniak bis zum Eintritt der Reaction und beim Nachlassen derselben aufs Neue erwärmt, schliesslich unter Umrühren kurze Zeit gekocht und noch heiss mit dem gleichen Volumen verdünnter Salzsäure versetzt.

Dihydrocollidindicarbonsäureäthyläther krystallisirt aus Alkohol in harten, meist sehr flächenreichen Tafeln, die sich beim raschen Ausscheiden oft nadelförmig aneinanderlegen; dieselben sind farblos oder weislich, aber von ausgezeichnete hellblauer Fluorescenz, schmelzen bei 131° (128°⁴²⁾), sieden über 315° unter starker Zersetzung, lösen sich kaum selbst in siedendem Wasser, schwer in kaltem Alkohol, Aether und Schwefelkohlenstoff, leichter in Benzol und äusserst leicht in Chloroform.

Der Aether ist nicht verseifbar und zeigt keine basischen Eigenschaften. Mit wenig verdünnter Salzsäure bei 100° erzeugt er den Dihydrocollidinmonocarbonsäureäther, bei stärkerer Einwirkung Dihydrocollidin und Tetrahydrocollidin, daneben stickstofffreie, ketonartige Körper $C_8H_{14}O_2$ und $C_8H_{12}O$ (s. u.); beim Kochen mit concentrirter Salzsäure zersetzt er sich vollständig unter Bildung von Kohlensäure, Chloräthyl, Aceton, Aldehyd und Ammoniumchlorid.

Mit Brom und Chlor vereinigt er sich äusserst leicht, mit ersterem bildet er Dibromdihydrocollidindicarbonsäureätherdibromid, mit letzterem Pentachlorcollidindicarbonsäureäthyläther.

Dibromdihydrocollidindicarbonsäureätherdibromid $C_8H_7Br_2(COOC_2H_5)_2N, Br_2, H_2$. Entsteht bei der Einwirkung von Brom auf den Aether in Schwefelkohlenstofflösung und krystallisirt aus Alkohol in gelben, stark glänzenden, dicken Prismen, die in Folge von Zwillingsbildung oft briefcouvertartige Structur besitzen, bei 88° schmelzen und sich schwer in kaltem, leicht in warmem Alkohol lösen. Erst mit rother rauchender Salpetersäure wird es zum

Dibromcollidindicarbonsäureätherdibromid $C_8H_7Br_2(COOC_2H_5)_2N, Br_2$ oxydirt. Dasselbe bildet weisse, flächenreiche, spitze Nadeln, die bei 102° schmelzen.

Das Pentachlorcollidindicarbonsäureätherdichlorid $C_8H_4Cl_5(COOC_2H_5)_2N, Cl_2$ wird durch Sättigen einer Lösung des Aethers in Chloroform mit Chlorgas erhalten und stellt, aus Alkohol umkrystallisirt, feine, wollige Nadelchen vom Schmelzpunkt 149° bis 150° dar.

Die durch Einwirkung von verdünnter Salzsäure erhaltenen stickstofffreien, ketonartigen Körper $C_8H_{14}O_2$ und $C_8H_{12}O$ werden aus der sauren Lösung mit Wasserdämpfen als farblose oder gelbliche Oele übergetrieben, die nicht durch Fractioniren zu trennen sind, aber durch Erhitzen mit verdünnter Salzsäure auf hohe Temperaturen fast ganz in das eine, um 1 Mol. Wasser ärmere, Keton $C_8H_{12}O$ übergeführt werden. Demselben kommt wohl die Formel $(CH_3)_2C_4H_9.CO.OH$ zu, und es gehört zu der Reihe der ungesättigten Ketone $C_nH_{2n-4}O$. Es bildet eine angenehm riechende, bewegliche Flüssigkeit, welche bei 208° bis 209° siedet und deren Dampfdichte = 4,2 gefunden wurde (ber. 4,29). Mit Natriumamalgam entsteht in alkoholischer Lösung ein Oel von sehr hohem Siedepunkt, mit Brom in Schwefelkohlenstofflösung zunächst ein öliges Tetrabromid $C_8H_8Br_4O(?)$, und bei weiterer Einwirkung ein aus Alkohol in feinen, wolligen, zu kugligen Aggregaten vereinigten Nadelchen vom Schmelzpunkt 138° krystallisirender Körper von der Zusammensetzung $C_8H_8Br_4O$ oder $C_8H_8Br_4O$. Das schön krystallisirende Oxim schmilzt bei 76° .

Methylidihydrocollidindicarbonsäureäther³³⁾ $\begin{array}{c} COOC_2H_5 \\ | \\ CH_3 \end{array} \begin{array}{c} H \\ | \\ CH_2 \\ | \\ N(CH_3) \end{array} \begin{array}{c} COOC_2H_5 \\ | \\ CH_3 \end{array} (?)$

entsteht aus Acetessigester, Methylamin und Paraldehyd durch Condensation mit Schwefelsäure und bildet schön fluorescirende, rhombische Krystalle vom Schmelzpunkt 86° .

Parvolin $C_9H_{13}N$.

Den Bd. IV, S. 1158 erwähnten Pyridinbasen von der Formel $C_9H_{13}N$ ist noch die Beschreibung folgenden Parvolins hinzuzufügen, dessen Dihydrodicarbonsäureäther von Engelmann*) nach der Hantzsch'schen Synthese aus Acetessigäther, Propylaldehyd und Ammoniak dargestellt wurde.

$\alpha\alpha'$ -Dimethyl- γ -äthylpyridin $\begin{array}{c} C_2H_5 \\ | \\ CH_3 \end{array} \begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ N \end{array} \begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ N \end{array} \begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ N \end{array}$ bildet, aus parvolindicarbon-

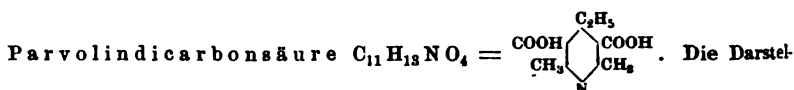
saurem Kalium durch Destillation mit Aetzkalk (2 Thln.) dargestellt, eine wasserhelle, stark lichtbrechende Flüssigkeit von angenehm aromatischem Geruch, deren Siedepunkt bei 186° liegt und deren specifisches Gewicht bei $14^\circ = 0,916$ ist. Das Parvolin löst sich in 73 Thln. Wasser von 0° , viel schwerer in heissem Wasser; die Lösung schmeckt intensiv bitter; in derselben geben Jodkalium und die Salze der alkalischen Erden keinen, von den Salzen der Schwefelammoniumgruppe nur Zinksulfat einen starken, voluminösen, Eisenchlorid nur langsam einen im Ueberschuss wieder löslichen Niederschlag. Nickel- und Kobaltsalze erzeugen nur schwache, Bleinitrat sofort eine starke, weisse, im Ueberschuss und beim Erwärmen lösliche Fällung, Bleiacetat eine schwache Trübung, Kupfersulfat einen hellgrünen, unlöslichen und Quecksilberchlorid einen dicken, weissen Niederschlag, der sich in der Wärme löst und in langen Prismen wieder abscheidet.

Das Platindoppelsalz $(C_9H_{13}N.HCl)_2PtCl_4$ ist eine krystallinische, in heissem Wasser und in Alkohol leicht lösliche, bei 210° bis 211° schmelzende Krystallmasse.

Das Dichromat $(C_9H_{13}N)_2H_2Cr_2O_7$ fällt auf Zusatz von Chromsäurelösung zur wässerigen Lösung der Base als dicker, krystallinischer Niederschlag, der sich leicht in heissem Wasser löst, sich bei 180° schwärzt und bei 200° unter totaler Zersetzung geschmolzen ist.

Das Pikrat bildet feine Nadelchen, die sich aus Wasser umkrystallisiren lassen und bei 119° bis 120° schmelzen.

*) Engelmann, Ann. Chem. 231, S. 37.



lungsweise der Säure und ihres Aethers ist ganz entsprechend derjenigen der Collidindicarbonsäure.

Die durch vier- bis fünfständiges Erhitzen ihres Aethers mit alkoholischer Kalilauge auf 100° erhaltene und vermittelst des Silbersalzes gereinigte Parvolindicarbonsäure bildet dicke, flächenreiche Prismen, die krystallwasserfrei sind, bei 289° bis 290° unter plötzlicher Zersetzung schmelzen, sich ziemlich leicht in Alkohol und in kaltem Wasser, sehr leicht in warmem lösen, und einen sauren etwas bitterlichen Geschmack besitzen.

Die neutrale Lösung des Kaliumsalzes giebt mit Metallsalzlösungen mit Ausnahme des Silbersalzes fast durchweg leicht lösliche Niederschläge. Barium-, Calciumsalze, Eisenchlorid (dunkelrothe Färbung) und Bleinitrat geben keine, Zink- und Cadmiumsulfat voluminöse Niederschläge. Bleiacetat wird partiell gefällt, Kupfersulfat bildet einen lichtblauen, amorphen, beim Kochen feinkörnig werdenden, ziemlich leicht löslichen Niederschlag; das Silbersalz fällt gelatinös aus.

Bariumsalz $C_{11}H_{13}NO_4 \cdot Ba + 3H_2O$; wird aus der wässrigen Lösung mit Bariumcarbonat erhalten und bildet sehr leicht lösliche, rhombenförmige Blättchen.

Chlorhydrat $C_{11}H_{13}NO_4 \cdot HCl + H_2O$. Wasserhelle, stark glänzende Prismen.

Der Diäthyläther $C_{15}H_{21}NO_4$ stellt ein dickflüssiges, aromatisch riechendes Oel dar, welches bei 305° bis 308° siedet, sich nicht in Wasser, leicht in den meisten anderen Lösungsmitteln löst und mit Mineralsäuren hygroskopische Salze liefert.

Sein Platindoppelsalz $(C_{15}H_{21}NO_4 \cdot HCl)_2 PtCl_4$ scheidet sich nach langem Stehen der alkoholischen Lösung in langen, rothen Prismen ab, die bei 139° schmelzen, bei 185° sich zersetzen und schwer in Alkohol, leicht in Wasser löslich sind.

Dihydroparvolindicarbonsäureäther $C_{15}H_{23}NO_4$ wird durch einstündiges Kochen von (2 Mol.) Acetessigäther, (1 Mol.) Propylaldehyd und (der 1 Mol. entsprechenden Menge einer titrirten) alkoholischen Ammoniaklösung dargestellt und bildet harte, compacte, sehr flächenreiche Prismen mit deutlich hellblauer Fluorescenz, schmilzt bei 110° und gleicht im Uebrigen vollkommen dem Dihydrocollidindicarbonsäureäther.

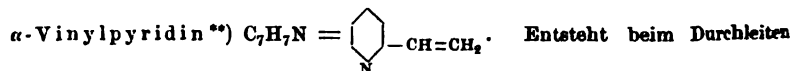
Coridin s. Bd. II, S. 804.

Von einer Base der Formel $C_{10}H_{15}N$ leitet sich auch der durch Condensation von Acetessigäther, Isobutylaldehyd und Ammoniak entstehende

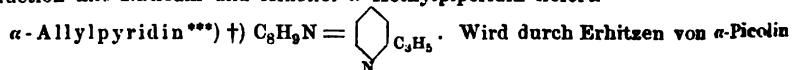
Dihydroisopropyltitidindicarbonsäureäther*) $C_{16}H_{25}NO_4$ ab, welcher seiner Constitution nach $\alpha\alpha'$ -Dimethyl- γ -isopropylidihydrodinicotinsäureäther ist. Er bildet lange, bei 97° schmelzende Prismen, löst sich nicht in Wasser, leicht in absolutem Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform und besitzt undeutliche hellblaue Fluorescenz. Bei der Oxydation mit salpetriger Säure wird ausser den zwei Wasserstoffatomen auch die Isopropylgruppe eliminirt und es entsteht $\alpha\alpha'$ -Dimethyldinicotinsäureäther.

Rubidin, *Viridin* s. diese Artikel.

Pyridinderivate mit fetten, ungesättigten Seitenketten.



von Pyridin und Aethylen durch glühende Röhren und wird durch Fractioniren von den Nebenproducten getrennt. Es bildet eine farblose, süßlich riechende Flüssigkeit, die etwa bei 160° siedet und bei der Oxydation Picolinsäure, bei der Reduction mit Natrium und Alkohol α -Aethylpiperidin liefert.



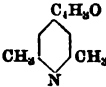
mit Paraldehyd auf 250° bis 260° und Destillation mit Wasserdampf gewonnen und bildet eine zwischen $187,5^\circ$ bis $192,5^\circ$ siedende, stark lichtbrechende Flüssigkeit, deren spec. Gew. = 0,9595 bei 0° ist. Die Base ist in Wasser schwer löslich, besitzt

*) Engelmann, Ann. Chem. 231, S. 37. — **) Ladenburg, Ber. 1887, S. 1643. —

***) Ladenburg, Ebend. 1888, S. 439. — †) Ladenburg, Ebend. 1886, S. 2578.

Conyriengeruch und färbt sich beim Stehen mit Kali roth. Bei der Oxydation liefert sie Picolinsäure, bei der Reduction mit Natrium in siedender alkoholischer Lösung Coniin.

Platindoppelsalz ($C_8H_9N \cdot HCl$)PtCl₄ (bei 100°). Schwer lösliche Nadeln, die bei 185° bis 186° unter Zersetzung schmelzen. Das ölig ausfallende Gold-doppelsalz erstarrt zu kleinen, aus heissem salzsäurehaltigen Wasser umkrystallisirbaren Nadeln vom Schmelzpunkt 135° bis 136°. Das Quecksilberdoppelsalz ist besonders schwer löslich und fällt sofort krystallinisch; das Jodcadmiumsalz fällt ölig und erstarrt langsam.

Hier möge auch das Furfuryllutidin *)  angeführt werden,

welches aus seinem nach der Hantzsch'schen Synthese aus Acetessigester, Furfurol und Ammoniak entstehenden, bei 164° schmelzenden Dihydrodicarbonsäure-äthyläther $C_{17}H_{21}NO_6$ durch Oxydation mit salpetriger Säure, Verseifung der gebildeten Säure und Destillation ihres Kaliumsalzes mit Kalk gewonnen wird.

Pyridinderivate mit aromatischen Seitenketten.

Phenylpyridine $C_6H_4N \cdot C_6H_5$ und Homologe etc.

α -Phenylpyridin ¹⁾ . Entsteht neben α -Phenylpyridylketon bei der

Destillation seiner Dicarbonsäure mit dem fünffachen Gewicht Aetzkalk und lässt sich durch seine Löslichkeit in Salzsäure und seinen niedrigeren Siedepunkt leicht vom Keton trennen.

Die Base bildet ein bei 268,5° bis 270,5° siedendes, schwach gelbes, an der Luft sich bräunendes Oel von angenehmem, diphenylaminähnlichem Geruch. Sie ist schwerer als Wasser, darin nicht löslich, doch mit Wasserdampf merklich flüchtig; Alkohol und Aether lösen sie leicht. Von Oxydationsmitteln wird sie verhältnissmässig schwer angegriffen und liefert dabei Picolinsäure.

Das salzsaure Salz krystallisirt langsam in langen, weichen, in Wasser sehr leicht löslichen Fäden. Das Platindoppelsalz $(C_{11}H_9N \cdot HCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$ bildet hellorangelgelbe, feine Nadelchen, die in Wasser, verdünnter Salzsäure, Alkohol und Aether fast unlöslich sind und 2 Mol. Krystallwasser enthalten. Das Pikrat stellt gelbe, zu Schuppen vereinigte Nadelchen dar, die bei 160° sintern, bei 169° bis 172° unscharf schmelzen, schwer in kaltem, leicht in heissem Alkohol löslich sind.

β -Phenylpyridin ¹⁾ . Wird wie sein Isomeres aus der entsprechen-

den Dicarbonsäure erhalten; es entsteht auch hierbei ein krystallisirendes, nicht näher untersuchtes Nebenproduct (Keton?); ferner bildet sich die β -Base, wenn Pyrrol mit Benzalchlorid und Natriumalkoholat in ungefähr molekularen Mengen 6 Stunden auf 160° bis 170° erhitzt wird ²⁾.

β -Phenylpyridin stellt ein bei 269° bis 270° siedendes, fast farbloses, beim Stehen braun werdendes Liquidum dar, welches schwerer wie Wasser und darin nicht löslich ist, dagegen von Alkohol, Aether und verdünnten Mineralsäuren leicht aufgenommen wird und ähnlich wie Diphenylamin riecht. Bei der Oxydation entsteht Nicotinsäure.

Das Platindoppelsalz $(C_{11}H_9N \cdot HCl)_2PtCl_4 + 3H_2O$ bildet lichtorangelgelbe Nadelchen und ist in Wasser und verdünnter Salzsäure fast unlöslich; das Pikrat

*) Schiff u. Piluti, Ber. 1883, S. 1607.

Phenylpyridine u. Homologe etc.: ¹⁾ Skraup u. Cobenzl, Monatsh. 1883, S. 436.

— ²⁾ Ciamician u. Silber, Ber. 1887, S. 191. — ³⁾ Hantzsch, Ebend. 1884, S. 1512.

— ⁴⁾ Bally, Ebend. 1887, S. 2590. — ⁵⁾ Schiff u. Piluti, Ebend. 1883, S. 1607. —

⁶⁾ Jacobsen u. Reimer, Ebend. 1883, S. 2607. — ⁷⁾ Baurath, Ebend. 1887, S. 2719.

— ⁸⁾ Paal u. Strasser, Ebend. 1887, S. 2756. — ⁹⁾ Engler u. Heine, Ebend. 1873,

S. 638. — ¹⁰⁾ Engler u. Riehm, Ebend. 1886, S. 40. — ¹¹⁾ Lepetit, Ebend. 1887,

S. 2397. — ¹²⁾ Hantzsch, Ebend. 1884, S. 2903. — ¹³⁾ Weber, Ann. Chem. 241,

S. 1. — ¹⁴⁾ Kpstein, Ebend. 231, S. 1. — ¹⁵⁾ Messinger, Ber. 1886, S. 196. —

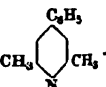
¹⁶⁾ Lepetit, Ebend. 1887, S. 1338.

stellt lichtgelbe Nadeln dar, die bei 161° bis 163,5° schmelzen und sich ziemlich leicht in heissem Alkohol lösen.

γ -Phenylpyridin ³⁾ . Diese durch Destillation des sauren Kaliumsalzes

ihrer Tetracarbonsäure mit Aetzkalk gewonnene und durch Lösen in Salzsäure gereinigte Base unterscheidet sich von ihren Isomeren aufs Schärfste. Sie ist fest, krystallisiert aus Wasser in glänzenden, bei 77° bis 78° schmelzenden Blättchen, siedet bei 274° bis 275°, ist beim Kochen mit Wasser fast gar nicht flüchtig, wird aber reichlich dabei gelöst und riecht nach Diphenylamin und zugleich entfernt nach Phenylcarbylamin. Bei der nur sehr schwer stattfindenden Einwirkung von Oxydationsmitteln entsteht Isonicotinsäure, bei der Reduction ⁴⁾ γ -Phenylpiperidin.

Das Chlorhydrat krystallisiert in Nadeln und ist luftbeständig, das Platindoppelsalz $(C_{11}H_9N \cdot HCl)_2PtCl_4$, hellgelbe, mikroskopische Körnchen bildend, ist fast unlöslich und krystallwasserfrei; das Dichromat $(C_{11}H_9N)_2H_2Cr_2O_7$ fällt auf Zusatz von Chromsäure selbst zur stark schwefelsauren Lösung zuerst ölig, erstarrt aber zu langen, orangefarbenen Nadeln und schmilzt, aus heissem Wasser umkrystallisiert, unscharf bei 155°. Das Pikrat bildet feine, gelbe Nadeln, ist selbst in siedendem Alkohol und Wasser schwer löslich, erweicht bei 190°, schmilzt bei 195° bis 196° und zersetzt sich erst über 220°.

Phenyllutidin ⁴⁾ ⁵⁾, $\alpha\alpha'$ -Dimethyl- γ -phenylpyridin $C_{13}H_{13}N = CH_3$ .

Entsteht durch Destillation des Kaliumsalzes seiner Dicarbonsäure mit Kalk, wird mit Hilfe seines salzsauren Salzes gereinigt und bildet schöne, abgeplattete Prismen vom Schmelzpunkt 54,5° bis 55°. Unter 731 mm Druck siedet die Base bei 287°. Bei der Reduction mit Natrium in alkoholischer Lösung entsteht γ -Phenyllupetidin, daneben ein Kohlenwasserstoff $C_6H_6 \cdot C_7H_{15}$, der wahrscheinlich ein α -Heptylbenzol ist.

Die Salze des Phenyllutidins sind meistens schwer löslich.

Das Chlorhydrat $C_{13}H_{13}N \cdot HCl + 3H_2O$ bildet feine, filzige Nadeln, welche bei 120° ihr Wasser verlieren und dann bei 300° noch nicht schmelzen. Das Platindoppelsalz $C_{13}H_{13}N \cdot HCl)_2PtCl_4 + 4H_2O$ löst sich beim Kochen schwierig und krystallisiert in orangefarbenen Nadeln aus. Das bei 177° unter Zersetzung schmelzende Nitrat $C_{13}H_{13}N \cdot HNO_3$, das Dichromat und das Pikrat vom Schmelzpunkt 222° bilden ebenfalls Nadeln.

α -Styryl-Pyridin, Stilbazol ⁷⁾ $C_{13}H_{11}N =$  $-CH=CH-C_6H_5$. Entsteht

durch sechsstündiges Erhitzen der berechneten Mengen α -Picolin und Benzaldehyd mit etwas Chlorzink auf 220° bis 225° und bildet eine krystallinische, bei 90,5 bis 91° schmelzende, bei 313° bis 314° siedende Substanz, die sich nicht in Wasser, ziemlich leicht in Alkohol, Benzol, Ligroin, leicht in Schwefelkohlenstoff und Aether löst. Von Säuren wird die Base leicht unter Bildung meist nadelig krystallisirender Salze aufgenommen; das Platindoppelsalz $(C_{13}H_{11}N \cdot HCl)_2PtCl_4$ krystallisiert mit 2 Mol. Wasser. Mit Brom in Schwefelkohlenstofflösung entsteht ein in derben Nadeln vom Schmelzpunkt 166° bis 167° krystallisirendes Bromadditionsproduct $C_{13}H_{11}NBr_2$. Bei der Reduction entsteht eine wohl als Octohydroverbindung aufzufassende Base.

$\alpha\alpha'$ -Diphenylpyridin ⁸⁾ $C_{17}H_{13}N =$  C_6H_5 . Es wird erhalten durch

Destillation von diphenylisonicotinsaurem Calcium (1 Thl.) mit Aetzkalk (4 bis 5 Thln.) bei sehr hoher Temperatur. Das Destillat wird in verdünnter Salzsäure gelöst, die Lösung filtrirt und mit Alkali versetzt, wobei sich die Base in weissen, verflüchtigen Nadeln abscheidet. Aus verdünntem Alkohol krystallisiert sie in langen, glänzenden Nadeln und Spiesen vom Schmelzpunkt 81° bis 82° und destillirt unzersetzt bei hoher Temperatur.

Bei der Reduction mit Natrium und Alkohol entsteht die betreffende Piperidinbase und ein in Nadeln krystallisirender, bei 310° schmelzender Körper, der nicht mehr basisch ist.

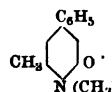
Das Chlorhydrat zersetzt sich beim Eindampfen in wässriger Lösung. Das Platindoppelsalz $(C_{17}H_{13}N \cdot HCl)_2PtCl_4$ bildet lange, glänzende, orange gefärbte, zu Drusen vereinigte Nadeln, die Krystallalkohol enthalten, an der Luft

verwittern und getrocknet bei 205° schmelzen. Das Goiddoppelsalz $C_{17}H_{13}N$. HCl . $AuCl_3$ krystallisiert aus Alkohol, in dem es leicht löslich ist, in gelben, bei 201° bis 202° schmelzenden Nadeln, die sich schwer in Wasser lösen.

Das Jodmethylat $C_{17}H_{13}N$. CH_3J entsteht beim zwölfstündigen Erhitzen der Base mit Jodmethyl und Holzgeist und bildet grosse, weisse, gefiederte Nadeln, die bei 203° schmelzen und sich leicht in heissem Alkohol und in Wasser lösen.

Triphenylpyridin^{9) 10)}, Acetophenonin $C_{23}H_{17}N = C_6H_5(C_6H_5)_3N$. Es bildet sich beim Einleiten von trockenem Ammoniak in siedendes Acetophenon (1 Mol.) unter Hinzufügen von Phosphorsäureanhydrid (1 Mol.) und Destillation des Productes, ist rein weiss, schmilzt bei 135° und liefert ein gelbes, pulverig-krystallinisches, schwer lösliches Platindoppelsalz.

Substitutionsproducte des Phenylpyridins *) etc.

α' -Methyl- γ -phenyl-methyl- α -pyridon¹²⁾ $C_{13}H_{13}NO =$ . Dieses

methylierte Pseudostyryl des Phenylpicolins wird aus dem Methylcarbophenyllutidylumdehydrid durch Einwirkung von rauchender Salzsäure bei 170° bis 180° erhalten, ein Vorgang, welcher unter Abspaltung von Essigsäure verläuft.

Die Base bildet glänzende, kurze Prismen, schmilzt bei 112°, löst sich sehr leicht in Alkohol, reichlich in heissem Wasser, minder leicht in Benzol und sehr schwer in Aether, zeigt neutrale Reaction und liefert schwer lösliche, gut krystallisierende Salze, die durch reines Wasser zersetzt werden, sich aber aus verdünnten Säuren leicht umkrystallisieren lassen.

Chlorhydrat $C_{13}H_{13}NO \cdot HCl + 2H_2O$. Farblose Nadeln.

Das Platindoppelsalz $(C_{13}H_{13}NO \cdot HCl)_2PtCl_4 + 3H_2O$ ist ein äusserst schwer lösliches Pulver von lichtgelber Farbe, aus mikroskopischen Nadelchen bestehend. Bei 140° zersetzt es sich vollkommen.

Nitrat, Sulfat und Dichromat bilden gleichfalls weisse, resp. gelbe Nadeln, die sehr schwer löslich sind.

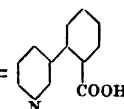
Quecksilbersalze geben in siedendem Wasser lösliche, in Nadeln krystallisierende Doppelverbindungen, Blei- und Silbersalze eine minder starke Fällung.

m-Oxy- γ -phenyl- $\alpha\alpha'$ -dimethylpyridin $(OH)C_6H_4 \cdot C_5H_2(CH_3)_2N$ wird durch Diazotirung etc. aus dem m-Amidophenyllutidin erhalten und durch wiederholtes Auflösen in Säure und vorsichtiges Fällen mit Alkali gereinigt. Es bildet weisse, büschelförmige Krystallaggregate vom Schmelzpunkt 191°, zeigt basische und phenolartige Eigenschaften, giebt gut krystallisierende Salze und mit Platin- und Quecksilberchlorid Doppelsalze.

m-Amido- γ -phenyl- $\alpha\alpha'$ -dimethylpyridin $(NH_2)C_6H_4 \cdot C_5H_2(CH_3)_2N$ entsteht bei der Destillation des Kalksalzes der Amidophenyllutidinindicarbonsäure und bildet warzenförmige Krystallaggregate vom Schmelzpunkt 110°, ein sehr schwer lösliches gelbes Pikrat und ein in glänzenden Nadelchen krystallisierendes Quecksilberdoppelsalz.

Carbonsäuren des Phenylpyridins und seiner Homologen.

Monocarbonsäuren des Phenylpyridins etc.

β -Phenylpyridin-o-carbonsäure¹⁾ $C_{12}H_9NO_2 =$ . Sie ent-

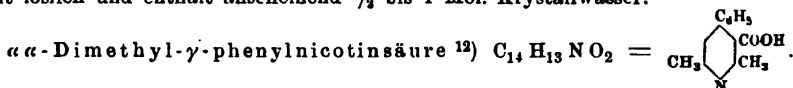
steht aus der Dicarbonsäure, welche beim Erhitzen auf 180° 1 Mol. Kohlendioxyd abspaltet, und krystallisiert aus Wasser in spröden Nadeln bis kurzen Prismen, aus Alkohol in weichen, weissen Krystallfäden, die bei 185° schmelzen und unzeretzt destillieren. Kaltes Wasser löst sie spärlich, weit mehr heisses, am leichtesten Alkohol. Mit Eisenvitriol entsteht in der wässrigen Lösung keine, mit Eisenchlorid eine gelbe Färbung, beim Kochen eine Trübung. Die durch Silbernitrat entstehende Fällung wird in der Hitze theils harzig, theils gelöst und beim Erkalten wieder abgeschieden. Mit Bromwasser fallen gelbe, krystallinische

*) Die Stellung der Substituenten im Phenylrest zur Bindungsstelle mit dem Pyridinkern ist im Folgenden durch die üblichen Präfixe ortho-(o-), meta-(m-) und para-(p-) bezeichnet.

Flocken aus, die sich beim Kochen zersetzen. Gegen Oxydationsmittel ist die Säure sehr beständig, mit sehr concentrirter Chromsäure liefert sie Nicotinsäure.

Calciumsalz $(C_{12}H_9NO_2)_2Ca + 2H_2O$. Vermittelst Calciumcarbonat bereitet, bildet es seidenglänzende, feine, lange Nadeln, die schon in kaltem Wasser leicht, noch reichlicher in heissem löslich sind.

Kupfersalz $(C_{12}H_9NO_2)_2Cu$. Durch Kupferacetat wird ein anfänglich wieder sich lösender, lichtblauer Niederschlag erzeugt, der nach vollständiger Ausfällung schwer krystallinisch und schön licht röthlichviolett wird. Das Salz ist in Wasser nicht löslich und enthält anscheinend $\frac{1}{2}$ bis 1 Mol. Krystallwasser.



Ihr Aether wird durch Erhitzen des sauren Aethers der Dicarbonsäure, bis (über 300°) ruhiges Sieden eintritt, dargestellt; durch Verseifen desselben mit alkoholischem Kali und Ueberführen in das Kupfersalz wird die Säure erhalten, welche aus wenig heissem Wasser in stark glänzenden, kleinen Prismen mit 2 Mol. Wasser krystallisirt. Sie verliert ihr Krystallwasser bei 120° bis 130°, wird undurchsichtig und weiss und schmilzt dann bei 189° bis 190°.

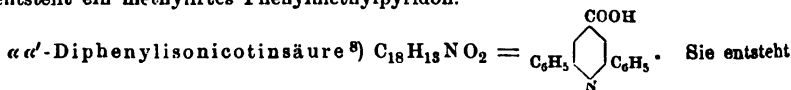
Das Kaliumsalz ist auch in Alkohol leicht löslich, aber nicht zerfliesslich. Die Salze der meisten Schwermetalle sind in Wasser leicht löslich, mit Ausnahme des undeutlich krystallinischen, beim Kochen mit Wasser braun werdenden Silber-salzes, des pulverigen Quecksilberoxydsalzes und des erst in der Hitze ausfallenden, krystallinischen Cadmiumsalzes. Die Salze der Sesquioxyde sind unlöslich.

Kupfersalz $(C_{14}H_{13}NO_2)_2Cu$. Durch Zusatz von Kupfersalzen zur Lösung des Kaliumsalzes der Säure entsteht in der Kälte eine mässige, grünlichblaue, gelatinöse Fällung, die beim Erwärmen auf 70° bis 80° violett, pulverig und vollkommen wasserunlöslich wird.

Platindoppelsalz $(C_{14}H_{13}NO_2 \cdot HCl)_2PtCl_4 + H_2O$. Ziemlich leicht lösliche, orangerothe, rechtwinkelige Prismen, welche bei 110° bis 115° unter Verlust ihres Krystallwassers gelb werden.

Aethyläther $C_{16}H_{17}NO_2$. Bildet eine helle, sehr dicke, bei 316° bis 320° siedende Flüssigkeit, die sich leicht in verdünnten Säuren löst. Sein Platindoppelsalz $(C_{16}H_{17}NO_2 \cdot HCl)_2PtCl_4$ stellt hellrothe, kugelige Aggregate dar und schmilzt bei 196°. Durch Erhitzen mit gleichen Gewichttheilen Jodmethyl auf 100° entsteht das in langen Nadeln krystallisirende Jodmethylat $C_{16}H_{17}NO_2 \cdot JCH_3$. Dasselbe erweicht bei 200°, schmilzt unter Gasentwicklung bei 205° bis 206° und löst sich in Wasser und Alkohol sehr schwer in der Kälte, leichter in der Hitze. Durch Kalilauge erleidet das Ammoniumjodid dieselbe Zersetzung wie die analogen Derivate des Trimethylpyridins, es bildet sich das

Methylcarbophenyllutidylumdehydrid $C_{15}H_{15}NO_2$, welches am besten aus der alkoholischen Lösung des Jodmethylats mit überschüssiger alkoholischer Kalilauge erhalten wird; durch Lösen in siedendem Benzol wird es von humusartigen Verunreinigungen getrennt. Es bildet breite, rhombische Tafeln von starkem Glasglanz, die meist 1 Mol. Krystallbenzol enthalten, dasselbe aber schnell verlieren und in ein schneeweisses Pulver zerfallen, oder kleinere, benzolfreie Krystalle (aus concentrirter Lösung), schmilzt bei 160° bis 161°, löst sich leicht nur in heissem Benzol oder Alkohol und in mässig starker Salzsäure. Mit rauchender Salzsäure erleidet er bei 170° bis 180° die für die Dehydride typische Zersetzung, es entsteht ein methylylirtes Phenylmethylpyridon.



beim Erhitzen des « α' -diphenyldihydroisonicotinsäuren Ammoniums oder durch halbtündiges Digeriren von Diphenacylmalonsäure oder Diphenacylessigsäure mit alkoholischem Ammoniak bei 120°; das in Natronlauge gelöste Product wird nach dem Abdampfen des Alkohols und Ammoniaks mit Schwefelsäure angesäuert, wobei die obige Säure ausfällt, die gleichzeitig entstehende Diphenylpiperidin-carbonsäure gelöst bleibt.

Aus Alkohol krystallisirt die Säure in weissen Nadeln, aus Eisessig in kurzen, dicken Prismen, die unzersetzt sublimiren und bei 275° schmelzen; sie löst sich schwer in Chloroform und Benzol, leichter in kochendem Alkohol und Eisessig. Die Lösungen in Salzsäure oder Schwefelsäure scheiden auf Zusatz von Wasser die Säure wieder ab. Gegen Oxydationsmittel ist sie äusserst beständig.

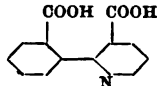
Kalium- und Natriumsalz scheiden sich auf Zusatz von concentrirter Lauge ölig ab, erstarren aber bald krystallinisch; letzteres bildet langgestreckte, glänzende, in Wasser und Alkohol leicht lösliche Blätter.

Silbersalz $C_{13}H_{12}NO_2Ag$. Weisser, schwerer, ziemlich lichtbeständiger, in heissem Wasser etwas löslicher Niederschlag.

In der Lösung des Ammonsalzes erzeugen ferner Barium- und Calciumchlorid und Zinksulfat weisse, flockige Niederschläge, Kupfersulfat eine hellgrüne, Ferrosulfat eine schmutzig gelbe und Kobaltsulfat eine rosenrothe Fällung.

Das beim Einleiten in die ätherische Lösung der Säure sich in krystallinischen Flocken abscheidende Chlorhydrat ist sehr unbeständig, das dunkelrothe, amorphe Chromat wird durch Wasser zersetzt, ebenso das Golddoppelsalz, welches einen gelben, krystallinischen Niederschlag bildet.

Dicarbonsäuren des Phenylpyridins etc.

α -Phenylpyridindicarbonsäure ¹⁾ $C_{13}H_9NO_4 =$  wird

durch Oxydation von α -Naphtochinolin gewonnen, ein Vorgang, durch den auch ihre Constitution bewiesen ist.

Zur Darstellung werden je 5 g Base in 700 g Wasser vertheilt und bei etwa 40° bis 50° eine Lösung von 12 g Kaliumpermanganat nach und nach eingetragen; im Filtrat werden die organischen Kalisalze nach Neutralisation mit Schwefelsäure durch Alkohol vom Kaliumsulfat getrennt und mit Salzsäure zersetzt.

Die Säure bildet kreideweisse, undeutliche Kryställchen, ist in Alkohol und besonders in Wasser sehr schwer in der Kälte löslich, leichter beim Erwärmen. Beim Erhitzen schmilzt sie unter Aufschäumen zu einer gelblichen, rasch grünblau und dann dunkel indigoblau werdenden Flüssigkeit, die dunkelblaue und beim stärkeren Erhitzen dunkelvioletten Dämpfe entwickelt. Ihr Schmelzpunkt konnte nur unendlich zwischen 230° bis 235° beobachtet werden.

Die Lösung des neutralen Ammonsalzes erzeugt mit Barium-, Calcium-, Kobaltchlorid und Nickelsulfat keine Fällung, mit Eisenvitriol eine schwärzlichgelbe Färbung, beim Kochen eine Trübung, mit Eisenchlorid bräunlichgelbe Flocken. Silber-, Blei- und Quecksilbersalze werden weiss gefällt, Kupferacetat giebt eine azurblaue Flüssigkeit, aus der sich beim mehrtägigen Stehen feine, violettblaue Nadelchen absetzen.

Durch Bromwasser werden in der Lösung der Säure gelbe, krystallinische Flocken ausgeschieden, trocknes Brom führt die Säure in ein Dibromderivat über. Bei der Destillation des Kalksalzes entsteht α -Phenylpyridin und α -Phenylpyridinketon; beim Erhitzen der Säure für sich bis auf 240° bis 250° entsteht unter Kohlensäure- und Wasserabspaltung ein dunkelblauer, vielleicht ketonartiger, sehr complicirt zusammengesetzter und leicht zersetzlicher Körper.

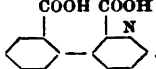
Salze der α -Phenylpyridindicarbonsäure.

Calciumsalz $C_{13}H_7NO_4Ca + 2H_2O$ wird aus der Säurelösung mit überschüssigem Calciumcarbonat erhalten und bildet kleine, in kaltem Wasser ziemlich leicht lösliche Tafeln; das Krystallwasser entweicht erst bei 290° . — Kaliumsalze konnten nur als durchsichtige Firnisse, nicht krystallisirt erhalten werden. — Kupfersalz $C_{13}H_7NO_4Cu + 4H_2O$ wird am besten durch Digeriren der Säurelösung mit geschlemmtem Kupferoxyd auf dem Wasserbade dargestellt. Die dunkelblaue Lösung setzt nach dem Concentriren violette, auch in kochendem Wasser nicht mehr lösliche Nadelchen ab. — Silbersalz $C_{13}H_7NO_4Ag_2 + 1\frac{1}{2}H_2O$. Fällt als krystallinischer Niederschlag aus der heissen Ammonsalzlösung mit Silbernitrat, der sich am Licht violettgrau färbt.

Chlorhydrat $C_{13}H_9NO_4 \cdot HCl$. Weisse, in wenig Wasser unzersetzt lösliche Krystallkrusten. — Platindoppelsalz $(C_{13}H_9NO_4 \cdot HCl)_2PtCl_4 + 3H_2O$. Orangegelbe, glänzende, schon in kaltem Wasser leicht lösliche Blätter.

α -Phenylpyridinketon $C_{13}H_9NO$. Die aus dem Rohdestillat erhaltenen Krystalle werden durch weitere Destillation und Umkrystallisiren aus Alkohol in grossen, unregelmässigen, weichen Blättern von hell schwefelgelber Farbe und angenehm obstartigem, diphenylaminähnlichem Geruch gewonnen. Das Keton schmilzt bei 140° bis 142° und siedet bei 315° ; es löst sich in Wasser und Alkohol in der Kälte fast gar nicht, aber in der Hitze besonders in letzterem ziemlich reichlich. Das Pikrat ist ein hellgelber, krystallinischer Niederschlag, der aus mikroskopischen, meist büschelförmig geordneten Täfelchen besteht, von 160° an-

fängt zu sintern, undeutlich zwischen 195° bis 199° schmilzt und sich schwer in kaltem, leicht in heissem Alkohol löst. Das Chromat bildet rothe, sehr beständige Prismen, das Platindoppelsalz $(C_{13}H_7NO \cdot HCl)_2PtCl_4$ ist dem des α -Phenylpyridins äusserst ähnlich, aber wasserfrei.

β -Phenylpyridindicarbonsäure¹⁾ $C_{13}H_9NO_4 =$ . Wird genau so aus β -Naphtochinolin dargestellt wie die α -Säure aus α -Naphtochinolin und hat dementsprechend die obige Constitution.

Sie bildet farblose, zackige, unregelmässige, häufig undurchsichtige Krystalle (aus Wasser) oder kurze, wasserklare Prismen (aus Alkohol), enthält 1 Mol. Krystallwasser, das bei 100° entweicht, schmeckt schwach und unangenehm sauer und schmilzt bei 207°. Sie ist schwer in kaltem, ziemlich leicht in heissem Wasser und Alkohol löslich, äusserst schwer in Aether und Benzol. Bromwasser scheidet aus der Lösung der Säure nach kurzer Zeit lichtgelbe Krystalle aus. Beim vorsichtigen Erhitzen geht die Dicarbonsäure in die Monocarbonsäure über, bei der Destillation ihres Kalksalzes entsteht β -Phenylpyridin neben bräunlichen, beim Erhitzen verkohlenden Krystallen (Keton?).

Die Lösung des neutralen Ammonsalzes giebt mit Chlorcalcium erst nach langem Stehen federartig verzweigte Nadeln, mit Chlorbarium nach längerer Zeit weisse, kurze Prismen, mit Eisenvitriol eine dunkel orangerothe Färbung, bald darauf eine braune Trübung, mit Eisenchlorid einen gelblichen Niederschlag, mit Nickelsulfat eine lichtblaue Färbung, dann eine grünlichblaue Fällung, die beim Kochen gelöst und später in chromchloridähnlichen Schüppchen wieder abgeschieden wird. Kobaltnitrat wird Anfangs lichtgelb, dann rosa gefärbt, Mercur-, Silbernitrat und Bleizucker geben gelblichweisse, beim Kochen krystallinisch werdende Fällungen, Kupferacetat giebt einen bläulichen, später rothvioletten Niederschlag, der sich im Ueberschuss oder beim Erwärmen zu einer azurblauen Flüssigkeit löst, die nach mehreren Tagen lichtgrüne Krystallwärrchen absetzt. Quecksilberchlorid erzeugt einen weissen, flockigen, beim Erhitzen Anfangs sich lösenden, aber dann krystallinisch ausfallenden Niederschlag.

Salze der β -Phenylpyridindicarbonsäure.

Bariumsalz $C_{13}H_7NO_4Ba + 4\frac{1}{2}H_2O$, vermittelt des Carbonats dargestellt, krystallisirt in langgestreckten, mikroskopischen, in kochendem Wasser unschwer löslichen Täfelchen.

Calciumsalz $C_{13}H_7NO_4Ca + 3H_2O$. Glänzende, schwer lösliche Prismen.

Das saure Kaliumsalz $C_{13}H_9NO_4K + 2H_2O$ und das neutrale $C_{13}H_7NO_4K_2 + 3H_2O$ werden aus der Säure mit der berechneten Menge Kali erhalten und durch Alkohol als krystallinische, weisse Pulver ausgefällt, die aus mikroskopischen Blättchen bestehen.

Kupfersalze. Aus dem neutralen Ammonsalz wird mit nicht überschüssigem Kupferacetat ein lichtgrüner, krystallinisch werdender Niederschlag des Neutralsalzes $C_{13}H_7NO_4Cu + 4H_2O$ gefällt. Ein anderes lichtvioletttes Salz $C_{13}H_7NO_4Cu + (C_{13}H_9NO_4)_2Cu$ wird durch Eintragen von Kupferoxyd in die kochende Säurelösung erhalten.

Silbersalz $C_{13}H_9NO_4Ag + C_{13}H_9NO_4$. Scheidet sich beim Erkalten der mit Silbernitrat (2 Mol.) versetzten heissen Lösung der Säure (1 Mol.) in kleinen, dicken Blättchen ab.

Chlorhydrat $C_{13}H_9NO_4 \cdot HCl$. Krystallisirt aus wenig Wasser in klaren Prismen, wird von viel Wasser zersetzt.

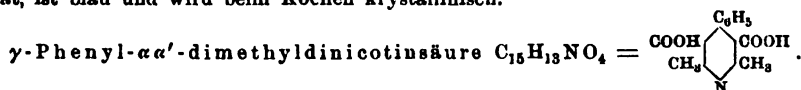
Platindoppelsalz $(C_{13}H_9NO_4 \cdot HCl)_2PtCl_4 + 2\frac{1}{2}H_2O$. Gelbes, krystallinisches Pulver, das merklich in kaltem, sehr leicht in heissem Wasser löslich ist.

γ -Phenylpyridindicarbonsäure $C_{13}H_9NO_4 =$ . Sie

entsteht, wenn die Phenylpyridintetracarbonsäure in Form ihres dreifach-sauren Kaliumsalzes so lange bei 170° erhitzt wird, bis der für den Austritt von 2 Mol. Kohlendioxyd berechnete Gewichtsverlust eingetreten ist, und wird am besten durch ihr Kupfersalz gereinigt.

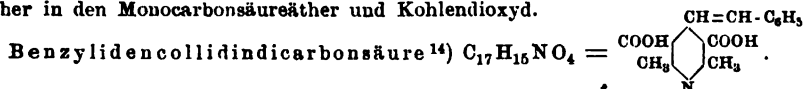
Die Säure bildet kleine, blätterige, grünlichgelbe Krystalle, die in der Regel 1 Mol. Wasser enthalten, zuweilen auch wasserfrei sind. Die wasserhaltige Säure schmilzt bei 229° bis 230°, die wasserfreie bei 245° bis 246° unter Verkohlung. Sie fällt in neutraler Lösung die Silber-, Blei- und Mercurosalze amorph, Calcium- und Bariumsalze nach Zusatz von Ammoniak krystallinisch.

Das Kupfersalz $C_{13}H_7NO_4Cu + 2H_2O$ entsteht durch Fälln mit Kupfersulfat, ist blau und wird beim Kochen krystallinisch.



Sie wurde aus ihrem Diäthyläther⁵⁾ durch Verseifen mit alkoholischem Kali erhalten. Dieser wurde aus seinem Dihydroderivat durch Oxydation mit salpetriger Säure dargestellt, er schmilzt bei 66° bis 67°.

Der saure Aether $C_{13}H_{11}N \begin{array}{c} COOH \\ | \\ COOC_2H_5 \end{array}$ ¹²⁾ entsteht aus dem neutralen durch anhaltendes Kochen mit der berechneten Menge alkoholischen Kalis und Ausfällen mit Salzsäure und bildet glänzende, würfelförmliche Krystalle vom Schmelzpunkt 179° bis 180°, löst sich in kaltem Alkohol und Aether nur wenig, leicht in heissem Alkohol, selbst in siedendem Wasser sehr schwer. In neutraler Lösung giebt er mit Zinksalzen in der Kälte langsam, rasch in der Siedehitze eine Fällung mikroskopischer, zu Rosetten vereinigter Nadelchen, einen ähnlichen Niederschlag mit Cadmiumsalzen und mit Silber- und Quecksilbersalzen starke, weisse Fällungen; am charakteristischsten ist das fast ganz unlösliche und amorphe, hellviolette, pulverartig ausfallende Kupfersalz. Beim Destilliren zerfällt der saure Aether in den Monocarbonsäureäther und Kohlendioxyd.

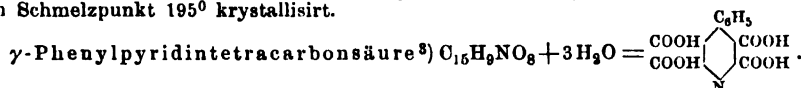


Ihr Aether wird aus dem nach der Hantzsch'schen Condensation aus Acetessigäther, Zimmtaldehyd und Ammoniak entstehenden Dihydroäther durch Einleiten von salpetriger Säure in die alkoholische Lösung, und die Säure durch Verseifen desselben mit alkoholischem Kali erhalten.

Sie bildet federartig verästelte Krystalle (aus Wasser) oder zierliche, aus mikroskopischen Tafeln mit krummen Kanten bestehende Rosetten, enthält 2 Mol. Krystallwasser, schmilzt bei 218° bis 219°, wasserfrei bei 241°, schmeckt stark bitter, löst sich sehr leicht in heissem Alkohol, schwerer in Wasser und Chloroform, noch schwerer in Aether, gar nicht in Benzol.

Die wässrige Lösung giebt mit Eisenchlorid eine gelatinöse, mit Mercuronitrat eine amorphe, gelblichweisse, mit Silbernitrat eine spärliche, flockige, weisse Fällung. Die mit Ammoniak neutralisirte Lösung giebt mit Magnesium-, Calcium-, Mangan-, Kobalt- und Nickelsalzen keinen, mit Chlorbarium einen geringen körnigen, mit Zinnchlorür einen reichlichen, gelblichweissen, mit Kupfersulfat einen hellgrünen Niederschlag. Flockig weiss werden gefällt: Quecksilberchlorid, Bleiacetat, Wismuthnitrat, und in der Wärme auch Zink- und Cadmiumsulfat. Silbernitrat giebt einen reichlichen, lichtempfindlichen Niederschlag. Bei Einwirkung von unterchloriger Säure¹⁵⁾ auf die alkalische Lösung der Säure entsteht ein mikrokrySTALLINISCHER Körper, wohl ein in der Seitenkette hydroxylirtes Derivat, der durch Salzsäure in eine chlorfreie, schön krystallisirende Substanz $C_{17}H_{13}NO_4 + 2H_2O$ übergeht. Durch Permanganat wird die Säure zu einer Lutidintricarbonsäure oxydirt.

Der Diäthyläther $C_{21}H_{23}NO_4$ bildet lange, weisse, fettglänzende Spiesse vom Schmelzpunkt 39°, löst sich leicht in Alkohol und Aether, und bildet mit Säuren gelbe, in seidenglänzenden, haarförmigen Krystallen sich abscheidende Salze. Das Platindoppelsalz $(C_{21}H_{23}NO_4 \cdot HCl)_2 PtCl_4$ ist ein hellorangefarbener Niederschlag, der aus heissem Alkohol in spitzen, sternförmig gruppirten Nadelchen vom Schmelzpunkt 195° krystallisirt.



Sie entsteht durch Oxydation des Kaliumsalzes der γ -Phenyllutidindicarbonsäure mit der berechneten Menge Kaliumpermanganat und lässt sich am besten mittelst ihres Kupfersalzes reinigen.

Die Tetracarbonsäure stellt kleine, glänzende Krystalle dar, welche 3 Mol. Wasser enthalten, verliert ihr Wasser bei 120° und schmilzt unter Kohlensäureentwicklung bei 205° bis 207°. Sie löst sich leicht in reinem Wasser, ziemlich leicht in Aether und zeigt keine basischen Eigenschaften mehr.

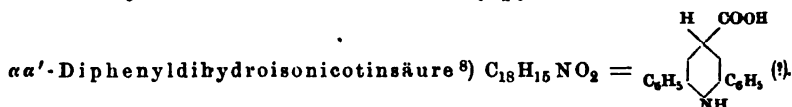
Die mit Ammoniak neutralisirte Lösung fällt Mercur-, Blei- und Silbersalze sofort, Eisenchlorid erst beim Erwärmen weissgelb und flockig, Cadmiumsulfat krystallinisch.

Das Kupfersalz $C_{15}H_5NO_5Cu_2 + 7H_2O$ wird auf Zusatz von Kupfersulfat erst beim Kochen vollständig als schweres, himmelblaues Pulver niedergeschlagen, welches aus kleinen, regelmässigen Rhomboëdern besteht und, einmal ausgeschieden, fast ganz unlöslich ist.

Ein Barium-Ammoniumdoppelsalz $(C_{11}H_5N \{ \begin{smallmatrix} COONH_4 \\ (COO)_3 \end{smallmatrix} \})_2 Ba_3 + 6H_2O$ fällt durch Chlorbarium und überschüssiges Ammoniak beim Erwärmen aus, bildet mikroskopische, spitze Tüfeln, die sehr schwer in heissem, etwas leichter in kaltem Wasser, leicht in Säuren löslich sind.

Ferrosulfat giebt eine dunkelrothe, im Ueberschuss eine braunrothe Färbung.

Hydrocarbonsäuren des Phenylpyridins etc.



Sie wird in Form ihres Ammoniumsalzes gewonnen, wenn Diphenacylessigsäure mit alkoholischem Ammoniak 1 bis 2 Tage in verschlossenen Gefässen steht. Auf Zusatz von Schwefelsäure zur Lösung des Salzes scheidet sich die freie Säure in weissen, krystallinischen Flocken ab, doch ist dieselbe sehr unbeständig und bildet leicht Diphenacylessigsäure $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(COOH) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5$ zurück. Das Ammonsalz scheidet sich in weissen, halbkugelig gruppirten Nadeln ab, färbt sich bei 240° bräunlich und schmilzt bei 270° unter Ammoniakabspaltung und Bildung der Diphenylpyridincarbonsäure.

$\alpha\alpha'$ -Dimethyl- γ -phenyldihydrodinicotinsäure⁵⁾ wird in Form ihres Aethyläthers $C_{19}H_{23}NO_4$ durch Erwärmen einer Mischung von 1 Mol. Benzaldehyd, 2 Mol. Acetessigäther und dem gleichen Volumen alkoholischen Ammoniaks erhalten. Derselbe schmilzt bei 156° bis 157° . Ganz analog wird der Benzylidendihydrocollidindicarbonsäureäther¹⁴⁾ $C_6(CH_3)_2N \{ \begin{smallmatrix} CH=CH \cdot C_6H_5 \\ (COOC_2H_5)_2 \end{smallmatrix} \}$ aus Zimtaldehyd, Acetessigäther und Ammoniak dargestellt. Er bildet warzige Gruppen mikroskopischer, kreuz- und sternförmig verwachsener, weisser Nadeln, welche gelbliche Fluorescenz besitzen, von 146° ab sintern, bei 148° bis 149° schmelzen und sich leicht in Aether, sehr leicht in heissem Alkohol lösen. Durch salpetrige Säure werden beide Hydroäther leicht zu Pyridinderivaten oxydirt.

Substitutionsderivate der Carbonsäuren des Phenylpyridins etc.

α -Dibromphenylpyridindicarbonsäure¹⁾ $C_{13}H_7Br_2NO_4$. Zur Darstellung übergiesst man α -Phenylpyridindicarbonsäure mit Brom, dampft bei gelinder Wärme ein und kocht mit Wasser bis zur Lösung; beim Erkalten fällt die bromirte Säure in krystallinischen, lichtgelben Krystallkörnern aus. Sie ist wasserfrei, schmilzt unter vorhergehender Gelb- und Braunfärbung bei 204° bis 205° , und löst sich sehr schwer in Wasser, ziemlich gut in warmem Alkohol.

Die Lösung des neutralen Ammonsalzes giebt mit Fällungsmitteln augenblicklich Niederschläge. Das Kupfersalz ist hellgrün, flockig, das Bleisalz weiss, feinpulverig, das Silbersalz weiss, gelatinös, beim Kochen wird es krystallinisch; das Nickelsalz ist weisslichgrün, das Kalksalz krystallisiert erst beim Stehen in kleinen gelblichweissen Würzchen. Eisenvitriol färbt vorübergehend schwach gelb, Eisenchlorid fällt gelblichrothe Flocken.

Nitro-, Amido- und Oxyderivate der γ -Phenyllutidindicarbonsäure^{11) 16)}.

Als Ausgangsmaterial für diese Körper dienen die nach der Hantzsch'schen Synthese aus Acetessigester, o-, m- oder p-Nitrobenzaldehyd und Ammoniak dargestellten Nitrophenyllutidindihydrodicarbonsäureäther; die Substitution ist also im Phenylrest erfolgt.

o-Nitrophenyllutidindihydrodicarbonsäureäther¹⁶⁾

$C_6H_4(NO_2)C_5N \{ \begin{smallmatrix} (CH_3)_2 \\ (COOC_2H_5)_2 \end{smallmatrix} \}$, H_2 entsteht am besten bei Einwirkung gleicher Moleküle Acetessigester und o-Nitrobenzaldehyd auf alkoholisches Ammoniak, es scheidet sich jedoch zunächst ein anderer, schwer löslicher Körper $C_{19}H_{20}N_4O_6$ oder $C_{19}H_{22}N_4O_6$ ab, erst aus den Mutterlaugen wird der Hydroäther in hellgelben, rhombischen Tafeln vom Schmelzpunkt 119° bis 120° erhalten.

Das Nebenproduct $C_{16}H_{20}N_4O_5$ oder $C_{16}H_{22}N_4O_5$ krystallisirt aus Amylalkohol in voluminösen, gelben Nadelchen vom Schmelzpunkt 189^0 , löst sich sehr schwer in Alkohol und Benzol, und ist eine einsäurige Basis, deren salzsaures Salz $C_{16}H_{20}(?)N_4O_5 \cdot HCl$ ein schwer lösliches, hellgelbes, gegen 150^0 unter Zersetzung schmelzendes Pulver bildet. Bei Einwirkung von salpetriger Säure geht die Base in Lösung und es fallen glänzend weisse Nadeln aus, welche die gleiche Zusammensetzung haben, nicht mehr basisch sind und bei 192^0 schmelzen.

p-Nitrophenyllutidindihydrodicarbonsäureäther wird auf die gewöhnliche Weise dargestellt, muss aber zur Reinigung in ätherischer Verdünnung mit Salzsäure und Natronlauge ausgeschüttelt werden. Er bildet eine krystallinische, bei 118^0 bis 122^0 schmelzende Substanz.

Weder der o- noch der p-Nitroäther lassen sich mit salpetriger Säure oxydiren, wohl aber der ebenfalls in üblicher Weise erhaltene

m-Nitrophenyllutidindihydrodicarbonsäureäther

$C_6H_4(NO_2)C_5N \left\{ \begin{array}{l} (CH_3)_2 \\ (COOC_2H_5)_2 \end{array} \right\} \cdot H_2$, welcher wohl ausgebildete, bei 161^0 schmelzende, compacte Tafeln bildet, und sich leicht in Alkohol, Aether und Chloroform, äusserst leicht in Aceton löst. Bei der in der Wärme vorzunehmenden Oxydation entsteht der

m-Nitrophenyllutidindicarbonsäureäther $C_6H_4(NO_2)C_5N \left\{ \begin{array}{l} (CH_3)_2 \\ (COOC_2H_5)_2 \end{array} \right\}$;

er stellt glänzende, farblose Tafeln vom Schmelzpunkt 85^0 dar. Sein Nitrat bildet schöne, spießförmige, fast farblose Krystalle, die bei 129^0 bis 130^0 schmelzen; sein Platindoppelsalz $(C_{16}H_{20}N_2O_8 \cdot HCl)_2 PtCl_4$ ist eine krystallinische, orangefarbene Verbindung, welche bei 202^0 unter Zersetzung schmilzt. Beim Erwärmen der salzsauren Lösung des Nitroäthers mit Zinn erhält man den

m-Amidophenyllutidindicarbonsäureäther $C_6H_4(NH_2)C_5N \left\{ \begin{array}{l} (CH_3)_2 \\ (COOC_2H_5)_2 \end{array} \right\}$.

Aus Alkohol und Aether krystallisirt er in schönen farblosen Tafeln vom Schmelzpunkt 109^0 bis 110^0 , die von den üblichen Lösungsmitteln leicht aufgenommen werden. Die freie Säure $C_6H_4(NH_2)C_5(CH_3)_2N(COOH)_2$ wird durch Verseifen des Aethers mit alkoholischem Kali dargestellt und bildet weisse, kleine, in Alkohol und Aether schwer lösliche Nadelchen, die bei 238^0 unter totaler Zersetzung schmelzen. Die Salze der Säure sind sämmtlich leicht löslich. Durch Diazotirung und Combination mit Aminen und Phenolen liefert sie Farbstoffe.

Platindoppelsalz des Aethers $C_{16}H_{22}N_2O_4 \cdot 2HCl \cdot PtCl_4 + H_2O$. Feine, hellgelbe, mikroskopische Nadeln, die bei 110^0 bis 120^0 ihr Wasser verlieren und sich über 260^0 , ohne zu schmelzen, zersetzen.

Azofarbstoffe des Amidophenyllutidindicarbonsäureäthers

bilden sich auf Zusatz von aromatischen Aminen, weniger gut von Phenolen, besser von Naphtolen zur salzsauren diazotirten Lösung desselben.

Dimethylamidobenzol-Azophenyllutidindicarbonsäureäther $(CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot N_2 \cdot C_6H_4 \cdot C_5(CH_3)_2N(COOC_2H_5)_2$. Flache, feuerrothe Nadeln vom Schmelzpunkt 167^0 .

β -Naphtol-Azophenyllutidindicarbonsäureäther $(OH)C_{10}H_6 \cdot N_2 \cdot C_6H_4 \cdot C_5(CH_3)_2N(COOC_2H_5)_2$. Feine, seidenglänzende, mennigrothe Nadelchen vom Schmelzpunkt 152^0 .

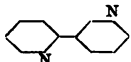
Aus der Diazolösung wird auch leicht der

m-Oxyphenyllutidindicarbonsäureäther $(OH)C_6H_4 \cdot$

$C_5(CH_3)_2N(COOC_2H_5)_2$ erhalten; er bildet weisse Nadeln vom Schmelzpunkt 174^0 .

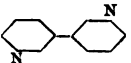
Dipyridyl $C_{10}H_8N_2$.

Es sind vier verschiedene Basen von der Zusammensetzung des Dipyridyls bekannt, während der Theorie nach sechs (resp. mit Berücksichtigung der geometrischen Isomerie zehn) existiren können. Zwei dieser Verbindungen entstehen aus dem Phenanthrolin und dem Pseudophenanthrolin durch Oxydation und Abspaltung von Kohlensäure, woraus sich ihre Constitution als α - β - und β - β -Dipyridyl ergibt, die dritte bildet sich bei Einwirkung von Natrium auf Pyridin und die vierte durch Pyrogenese aus Pyridin; es sind sämmtlich zweisäurige Basen.

α - β -Dipyridyl¹⁾ . Entsteht durch Destillation von α - β -di-

pyridyldicarbonsaurem Calcium mit Aetzkalk und bildet ein bei 287° bis 289° (uncorr.) siedendes, mit Wasserdampf nicht flüchtiges Oel, welches schwerer wie Wasser und in demselben fast unlöslich, leicht jedoch in Aether löslich ist; es besitzt einen schwachen, dem des Pyridins ähnlichen Geruch.

Das Dipyridyl löst sich leicht in Salzsäure zu einem in weissen Prismen hinterbleibenden Chlorhydrat. Das Platindoppelsalz $C_{10}H_8N_2 \cdot 2HCl \cdot PtCl_4$ ist ein lichtgelber Niederschlag, der in Wasser und mässig concentrirter Salzsäure selbst beim Kochen schwer löslich ist. Das Pikrat $C_{10}H_8N_2 \cdot C_6H_5(NO_2)_3OH$ krystallisirt aus heissem Alkohol in mattgelben Nadelchen vom Schmelzp. 149,5°.

β - β -Dipyridyl²⁾, Metadipyridyl . Wird analog wie das

obige aus seiner Dicarbonsäure dargestellt. Frisch destillirt ist es ein schwach gelbes, beim Stehen bräunlich werdendes, dickflüssiges Oel, bei gewöhnlicher Temperatur fast geruchlos, beim Erwärmen eigenthümlich und nicht unangenehm riechend. Es siedet bei 291° bis 292°, mischt sich mit Wasser unter starker Erwärmung, löst sich ebenso leicht in Alkohol, schwer in Aether. Bei -15° wird es glasig, bei langem Stehen mit geschmolzener Potasche erstarrt es zu weissen, grossen, tafelfartigen Krystallen, die an der Luft sofort zerfliessen. Sein specif. Gewicht ist bei 0° = 1,1757, bei 20° = 1,1635, bei 50° = 1,1493.

Bei der Oxydation entsteht Nicotinsäure, bei der Reduction eine Hexahydrobase, das Nicotidin.

Das Chlorhydrat krystallisirt in langen, weissen, nicht hygroscopischen Prismen. Das Platindoppelsalz $C_{10}H_8N_2 \cdot 2HCl \cdot PtCl_4$ ist ein orangegelber, feinpulveriger, in Wasser so gut wie unlöslicher Niederschlag. Das Pikrat $C_{10}H_8N_2 \cdot C_6H_5(NO_2)_3OH$, in heisser, verdünnter, alkoholischer Lösung dargestellt, bildet lichtgelbe, mikroskopische, kurze Prismen, die bei 175° zu dunkeln beginnen und bei 232° schmelzen.

γ -Dipyridyl, Anderson's Dipyridin. Zuerst wurde es von Anderson³⁾ durch Einwirkung von Natrium auf Pyridin dargestellt, jedoch für ein Dipyridin $C_{10}H_{10}N_2$ gehalten. Weidel⁴⁾ erhielt es in geringer Menge neben viel Pyridin bei der Destillation von picolinsaurem Kalk, aber erst Weidel und Russo⁵⁾ stellten die richtige Formel $C_{10}H_8N_2$ fest und fanden, dass Natrium nur bei Gegenwart von Luft (Sauerstoff) auf Pyridin unter Bildung von Dipyridyl, Dipyriden und Isonicotin einwirkt und diese in einem von der Temperatur abhängigen Mengenverhältniss erhalten werden.

Zur Darstellung⁶⁾ trägt man in 200 g trocknes, auf 75° bis 80° erwärmtes Pyridin sehr langsam 35 g Natrium ein, setzt den Kolbeninhalt einem feuchten Luftstrome 10 bis 12 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur und eine Stunde bei 100° bis 110° aus, löst den Rückstand in Wasser, erschöpft mit Aether und isolirt aus dem von 260° bis 320° übergehenden Theil des Aetherextractes mittelst seines Quecksilberdoppelsalzes das Dipyridyl; das Dipyriden findet sich in den Mutterlaugen dieses Salzes ebenfalls in Form seiner Quecksilberverbindung.

Die in weissen Nadeln krystallisirende Substanz⁶⁾ ist in reinem Zustande geruchlos, beim Erhitzen giebt sie weisse, schwach riechende, zum Husten reizende Dämpfe, der Geschmack ist bitter. Sie schmilzt bei 114°, sublimirt in langen Nadeln und siedet bei 304,8° (corr.), bei 293° unter 743,6 mm Druck; in Alkohol, Benzol, Chloroform ist sie sehr leicht, schwieriger in Aether, kaum in kaltem, ziemlich löslich jedoch in heissem Wasser und mit dessen Dämpfen etwas flüchtig. Das Dipyridyl nimmt mit grosser Begierde Wasser auf unter Bildung eines bei 73° schmelzenden Hydrats $C_{10}H_8N_2 + 2H_2O$. Die wässrige Lösung reagirt schwach alkalisch und wird von Kupfersalzen bläulichweiss, von Sublimat und Silbernitrat weiss gefällt. Mit Ferrocyankalium giebt die salzsaure Lösung zuerst einen blassen, schnell in indigblaue Nadeln übergehenden Niederschlag, der sich

mann, Ebend. 1883, S. 569. — ³⁾ Anderson, Ann. Chem. 154, S. 274. — ⁴⁾ Weidel, Ber. 1879, S. 1989. — ⁵⁾ Weidel u. Russo, Monatsh. Chem. 1882, S. 850. — ⁶⁾ Ramsay, JB. 1877, S. 436. — ⁷⁾ Roth, Ber. 1886, S. 360. — ⁸⁾ Cahours u. Etard, Bull. soc. chim. [2] 34, p. 449; JB. 1880, S. 951. — ⁹⁾ Cahours u. Etard, Compt. rend. 92, p. 1079; JB. 1881, S. 928. — ¹⁰⁾ Hofmann, Ber. 1881, S. 1497. — ¹¹⁾ Claus u. du Mesnil, Ebend. 1881, S. 1939. — ¹²⁾ O. Fischer u. van Loo, Ebend. 1886, S. 2471. — ¹³⁾ Lepetit, Ebend. 1887, S. 2397.

beim Kochen zu einer dunkelpurpurnen Flüssigkeit löst, beim Erkalten scheiden sich wieder blaue Krystalle ab. Mit Ferridcyankalium setzen sich erst beim Stehen glänzende, schwefelgelbe Krystalle ab.

Bei der Einwirkung von Brom auf die salzsaure Lösung entsteht Dibromdipyridyl $C_{10}H_8Br_2N_2$ als ein in Wasser unlösliches, aus Alkohol in Nadeln krystallisirendes, weisses Pulver. Bei der Oxydation des Sulfats entsteht Isonicotinsäure, woraus die γ -Stellung des einen Stickstoffs zur Bindungsstelle folgt, $N \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} - C_5H_4N$. Bei der Reduction wird Isonicotin gebildet.

Die Salze⁵⁾ des γ -Dipyridyls sind sämmtlich leicht löslich, besitzen saure Reaction und grosse Krystallisationsfähigkeit.

Chlorhydrat $C_{10}H_8N_2 \cdot 2HCl$ (bei 100°). Grosse, farblose, durchsichtige Säulen. Krystallsystem monoklin, Axenverhältniss $a : b : c = 1,0641 : 1 : 0,5954$, $\eta = 112^\circ 33,8'$. Formen (100) (010) (001) (110) (111), Spaltbarkeit ausgezeichnet 001. Mit vielen Metallsalzen, wie Zink-, Quecksilber-, Platin-, Gold-, Zinnchlorid- und Chlorür giebt es schwer lösliche, meist prächtig krystallisirende Doppelverbindungen.

Quecksilberdoppelsalz $C_{10}H_8N_2 \cdot 2HCl \cdot HgCl_2$. Farblose Tafeln und Blätter mit starkem Glasglanz. Krystallsystem monoklin, $a : b : c = 0,6730 : 1 : 0,3410$, $\eta = 91^\circ 3,1'$, Formen: (010) (001) (101) (201) (110) (131) (492).

Platindoppelsalz $C_{10}H_8N_2 \cdot 2HCl \cdot PtCl_4$. In Wasser nahezu unlöslicher, lichtgelber, krystallinischer Niederschlag, der ein Haufwerk mikroskopischer Krystallplitter darstellt.

Zinkdoppelsalz³⁾ $C_{10}H_8N_2 \cdot 2HCl \cdot ZnCl_2$. Prismatische Krystalle, die in 8 Thln. Wasser, weniger in Weingeist, nicht in Aether löslich sind.

Nitrat $C_{10}H_8N_2 \cdot 2HNO_3$. Scheidet sich aus der heissen salpetersauren Lösung beim Abkühlen in farblosen, glänzenden, prismatischen Nadeln ab, welche aus Wasser in grossen, wasserhellen, langen Prismen vom Schmelzpunkt 256° krystallisiren, welche dem rhombischen System angehören [$a : b : c = 0,8411 : 1 : 0,3975$. Formen: (010) (110) (133)].

Silberdoppelsalz $C_{10}H_8N_2 \cdot 2HNO_3 \cdot 2AgNO_3$. Durch Zusammengiessen der kochenden Lösungen in glänzenden Nadeln.

Sulfat $C_{10}H_8N_2 \cdot H_2SO_4 + 2H_2O$. Wird aus der wässerigen Lösung durch Alkohol in farblosen, anscheinend monoklinen Prismen gefällt.

Alkyladditionsproducte⁶⁾. Sie wirken als heftige Gifte⁶⁾.

Dimethyldipyridylammoniumjodid $C_{10}H_8N_2 \cdot 2CH_3J$. Entsteht durch Einwirkung von Jodmethyl auf Dipyridyl, das mit etwas Holzgeist befeuchtet ist, unter schliesslichem gelinden Erwärmen, krystallisirt aus Wasser, in dem es leicht löslich ist, in gelbrothen, stark glänzenden, grossen Krystallen [System monoklin, $a : b : c = 1,7090 : 1 : x$, $\eta = 95^\circ 37,8'$, Formen (001) (110)]. Bei Zusatz von feuchtem Silberoxyd oder Kali tritt intensiv blaue Färbung und bald Abscheidung humusartiger Flocken auf.

Diäthyldipyridylammoniumjodid³⁾ $C_{10}H_8N_2 \cdot 2C_2H_5J$. Wird durch Erhitzen der Base mit Jodäthyl auf 100° erhalten und bildet spießförmige, in Wasser sehr leicht, viel weniger in Alkohol lösliche Krystalle. Das durch Behandeln mit Chlorsilber und und mit Platinchlorid dargestellte Platindoppelsalz $C_{10}H_8N_2 \cdot 2HCl \cdot PtCl_4$ bildet schwer lösliche, rothe Nadeln.

Ein viertes Dipyridyl wurde von Roth⁷⁾ beim langsamen Durchleiten von Pyridin durch rothglühende Glasröhren aus der bei 240° bis 250° unter 35 mm Druck siedenden Fraction des Destillates erhalten. Vermittelst seines Platindoppelsalzes gereinigt, bildet es ein hellgelbes, dickflüssiges Oel vom Siedepunkt 280° bis 282° , welches beim Erwärmen einen eigenthümlichen aromatischen, angenehmen Geruch aufweist; in Wasser ist es schwer, in Alkohol, Aether und Chloroform leicht löslich.

Das Chlorhydrat $C_{10}H_8N_2 \cdot 2HCl$ bildet in reinem Zustande derbe, glänzende, hygroskopische Nadeln, die sich bei 190° färben, bei 200° sintern und allmählig schwarz werden. Die Lösung färbt Fliesspapier hochroth, giebt mit Quecksilber-, Zinn- und Platinchlorid Doppelsalze.

Das Platindoppelsalz $C_{10}H_8N_2 \cdot 2HCl \cdot PtCl_4$ ist hellgelb, in heissem, salzsäurehaltigem Wasser sehr schwer, in verdünnter Salzsäure leichter löslich.

Das Pikrat krystallisirt aus Alkohol in feinen, verfilzten, matten, hellgelben Nadelchen vom Schmelzpunkt 208° .

Es ist vorläufig noch nicht zu entscheiden, ob dieses Dipyridyl mit einem der drei anderen identisch ist oder nicht.

Dipyriden⁵⁾, Isodipyridin³⁾. Dihydrodipyridyl $C_{10}H_{10}N$ ist das bei der Einwirkung von Natrium auf Pyridin neben γ -Dipyridyl (s. d.) und Isonicotin entstehende Product und wird durch Destillation im Vacuum gereinigt. Es bildet eine unter 735 mm Druck bei 286° bis 290° nicht ganz unzersetzt siedende, dick-

liche, farblose Flüssigkeit von ziemlich starkem Lichtbrechungsvermögen und brennendem Geschmack; sein Dampf reizt die Schleimhäute. In Wasser, Alkohol u. s. w. sowie in verdünnten Säuren ist es leicht löslich, liefert aber mit letzteren keine krystallisirenden Salze. Bei der Oxydation wurde etwas Isonicotinsäure nachgewiesen.

Das Platindoppelsalz $C_{10}H_{10}N_2 \cdot 2HCl \cdot PtCl_4$ ist ein eigelber, undeutlich krystallinischer Niederschlag.

Isodipyridin $C_{10}H_{10}N_2$, mit dem vorigen isomer, wurde von Cahours und Etard⁹⁾ durch trockne Destillation von mit Kupfer gemischtem Thiotetrapyridin, durch Oxydation des Nicotins mit Ferricyankalium in alkalischer Lösung und beim Erhitzen von Nicotin mit Selen oder von Nicotinselenhydrat erhalten.

Es bildet ein farbloses, beim längeren Stehen braun werdendes, dickliches, bei -20° nicht erstarrendes Oel, dessen Geruch dem der Schwämme ähnelt; es siedet bei 274° bis 275° (uncorr.), sein spec. Gew. bei 13° beträgt 1,1245. Die Lösung der freien Base wird durch Silbernitrat und Quecksilberchlorid weiss, durch Kupfersulfat nicht gefällt. Eisenchlorid giebt erst nach einigem Kochen eine intensiv orangerothe Färbung. In der salzsauren Lösung giebt Bromwasser einen gelben, Jodlösung einen braunen Niederschlag.

Das Chlorhydrat ist gelb und amorph, das Chloroplatinat $(C_{10}H_{10}N_2 \cdot HCl)_2 PtCl_4 + 2H_2O$ bildet röthlichbraune, stark glänzende Täfelchen, die sich beim Kochen mit Wasser in ein wie Kupferoxydul aussehendes Salz verwandeln. Das Quecksilberdoppelsalz $(C_{10}H_{10}N_2 \cdot HCl) HgCl_2$ stellt weiche, gelbliche, glänzende Schuppen dar, die wenig in Wasser löslich, aber durch kochendes zersetzbar sind. Das Ferricyanat $4C_{10}H_{10}N_2 \cdot Fe_2Cy_{12}H_6 + 5H_2O$ krystallisirt in grünlichblauen, glänzenden Nadeln.

Alkyldipyridine¹⁰⁾ entstehen nach Hofmann durch Einwirkung von Natriumamalgam in kalter wässriger Lösung auf die Alkyljodide oder Chloride des Pyridins und bilden farblose, erstarrende Oele von heftig reizendem Geruch, die durch Silbernitrat wieder zu den ursprünglichen Basen oxydirt werden, durch Salzsäure bei hoher Temperatur humusartige Verbindungen und primäre Alkylamine liefern.

Die Methyl-, Aethyl- und Amylverbindung sind sehr unbeständig, das Dibenzylidipyridin $C_5H_5N \cdot C_7H_7$ wird aus der ätherischen Lösung durch Alkohol in schönen, kaum gefärbten Nadeln gefällt.

Hexahydrodipyridyl, Isonicotin, Nicotidin s. Bd. IV, S. 751.

Dipyridylcarbonsäuren.

α - β -Dipyridylmonocarbonsäure¹⁾ $C_{11}H_8N_2O_2 + 1\frac{1}{2}$ oder $2H_2O$. Wird aus der Dicarbonsäure durch Erhitzen auf 130° dargestellt, krystallisirt aus Wasser in zarten, weissen Nadeln, die ihr Krystallwasser vollständig erst bei 150° verlieren, bei 179° sehr stark sintern und zwischen $182,5^\circ$ bis 184° schmelzen. In kaltem Wasser und Alkohol ist sie schwer, leicht in den heissen Flüssigkeiten und in verdünnten Mineralsäuren löslich.

Eine wässrige Lösung giebt auf Zusatz von Eisenvitriol keine, mit Eisenchlorid eine Gelbbraunfärbung; mit Kupferacetat entsteht eine lichtblaue Färbung und beim Erwärmen Abscheidung lichthimmelblauer, seidenglänzender, kleiner Nadeln, die in viel kochendem Wasser löslich sind. Silbernitrat giebt einen im Ueberschuss löslichen Niederschlag. Mit Ammoniak bilden sich Flocken, beim Kochen verwandeln sie sich in ein weisses, allmählig krystallisirendes Harz, und es scheidet sich ein schwerer, weisser, krystallinischer Niederschlag ab. Mit Bromwasser entsteht eine dunkel zinnoberrothe, feinkrystallinische Fällung.

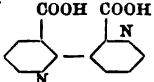
Das Platindoppelsalz krystallisirt beim Eindampfen in orangerothen, schwer löslichen Blättern.

Calciumsalz $(C_{11}H_7N_2O_2)_2Ca + 2H_2O$. Lange, glänzende, blätterartig vereinigte Nadeln, die ihr Krystallwasser erst bei 220° verlieren.

Silbersalz $C_{11}H_7N_2O_2 Ag + \frac{1}{2}H_2O$. Dichter, beim Stehen krystallinisch werdender Niederschlag anscheinend prismatischer Krystalle.

α - β -Dipyridyldicarbonsäure¹⁾ $C_{12}H_8N_2O_4 + 2H_2O$. Entsteht durch Oxydation des Phenanthrolins mit der berechneten Menge Kaliumpermanganat und wird mit Hülfe ihres Silbersalzes gereinigt. Sie krystallisirt in grossen, farblosen, meist tafelfartigen Krystallen des asymmetrischen Systems [$a : b : c = 0,5909 : 1 : 0,9773$; $bc = 102^\circ 22'$, $ca = 98^\circ 51'$, $ab = 84^\circ 12'$. Formen: 010, 001, 110, $\bar{1}\bar{1}0$, 111, $\bar{1}\bar{1}\bar{1}$, $\bar{1}\bar{1}1$, $\bar{1}\bar{1}\bar{1}$], welche ihr Wasser bei 100° bis 110° verlieren, geruchlos und von

angenehm, schwach saurem Geschmack sind; die getrocknete Säure schmilzt bei 214⁰ bis 215⁰, die wasserhaltige bei 217⁰ unter Gasentwicklung. Sie löst sich schwer in kaltem Wasser, weit leichter in kochendem und in angesäuertem, leicht in Alkohol und selbst in kochendem Aether und Benzol sehr schwierig. Mit Eisenvitriol entsteht eine gelb- bis blutrothe Färbung, mit Eisenchlorid auf Zusatz von Natriumcarbonat ein gelblicher, amorpher, allmählig krystallinisch werdender Niederschlag. Beim Erhitzen bildet sich die Monocarbonsäure, bei der Destillation des Kalksalzes Dipyridyl. Nach ihrer Entstehung aus Phenanthrolin kommt der

Dicarbonsäure die Constitution  zu.

Bariumsalz $C_{12}H_6N_2O_4Ba + 1\frac{1}{2}H_2O$. Nach dem Neutralisiren der Säure mit Barytwasser fällt es beim Erhitzen in körnigen, sehr schwer löslichen Krystallen aus.

Calciumsalz $C_{12}H_6N_2O_4Ca + 3H_2O$. Bildet nach dem Eindampfen der mit Chlorcalcium versetzten Ammonsalzlösung beim Stehen homogene, kleine, schimmernde, in Wasser merklich lösliche Blättchen.

Kaliumsalze. Das saure Salz $C_{12}H_6N_2O_4K + \frac{1}{2}HO$, durch Anrühren mit Alkohol zur Krystallisation gebracht, bildet leicht in Wasser, schwer in Alkohol lösliche Prismen; das neutrale Salz stellt blendend weisse, schimmernde Kryställchen dar, die an der Luft sofort zerfliessen.

Kupfersalz $C_{12}H_6N_2O_4Cu + 3H_2O$. Grünlichblaue, feinkörnige Krystalle, in Wasser so gut wie unlöslich.

Saures Silbersalz $C_{12}H_6N_2O_4Ag + 4H_2O$. In salpetersaurer Lösung bereitet; weisse, feder- oder büschelförmig angeordnete Nadelchen.

Durch Füllen des Ammonsalzes mit Silbernitrat entsteht ein weisses, aus mikroskopischen Blättchen bestehendes Pulver, das ein Gemenge aus dem sauren und neutralen Salz zu sein scheint.

Chlorhydrat $C_{12}H_6N_2O_4 \cdot 2HCl$. Geht in Berührung mit concentrirter Salzsäure in durchsichtige, oft concentrisch angeordnete Prismen über, die in Wasser sehr leicht löslich sind.

Mit Platinchlorid fällt zunächst in grossen, dicken, gelben Prismen ein durch Wasser zersetzliches Salz $(C_{12}H_6N_2O_4 \cdot HCl)_2PtCl_4 + 6H_2O$, aus den Mutterlaugen setzen sich orangerothe, anscheinend rhombische Täfelchen ab, die, mit Wasser übergossen, lichtgelb und trüb werden und die Zusammensetzung $C_{12}H_6N_2O_4 \cdot 2HCl \cdot PtCl_4 + 3H_2O$ haben.

Meta-(β - β -) dipyridyldicarbonsäure ²⁾ $C_{12}H_6N_2O_4 + \frac{1}{2}H_2O$. Wird analog wie die obige Säure durch Oxydation des Pseudophenanthrolins mit der berechneten Menge Kaliumpermanganat erhalten und am besten vermittelst ihres Kupfersalzes gereinigt.

Sie krystallisirt aus Wasser in kleinen, weissen Körnern, nur selten in langen, ziemlich dicken Prismen, verliert ihr Wasser bei 100⁰ bis 105⁰, schmilzt bei 213⁰ unter Gasentwicklung, löst sich schwierig in kaltem, leicht in heissem und angesäuertem Wasser, sehr schwer in Alkohol, fast nicht in Aether und Chloroform. Mit Eisenvitriol wird sie dunkel orangegelb gefärbt, mit Eisenchlorid fallen gelblich weisse Flocken nieder. Bei der Destillation des Kalksalzes entsteht Metadipyridyl. Die Lösung des Ammonsalzes erzeugt mit Chlorbarium keinen Niederschlag, mit Chlorcalcium durchsichtige Blättchen; Eisensulfat giebt rothe, Eisenchlorid lichtbraune, Nickelsulfat hellblaue, Kobaltsalze röthliche, im Ueberschuss des Fällungsmittels lösliche, Zinksulfat weisse, Bleizucker ebenfalls weisse Flocken, welche letztere bald feinpulverig werden. Quecksilbersalze rufen einen weissen, feinpulverigen, Silbernitrat einen weissen, gallertartigen, beim langen Stehen krystallinisch werdenden Niederschlag hervor.

Calciumsalz $C_{12}H_6N_2O_4Ca + 5H_2O$. Weisse, blätterartig verwachsene, in Wasser sehr schwer lösliche Krystalle.

Saures Kaliumsalz $C_{12}H_6N_2O_4K + 2H_2O$. Dünne Prismen, in Wasser sehr leicht, in verdünntem Weingeist schwer löslich.

Neutrales Kaliumsalz $C_{12}H_6N_2O_4K_2 + 5H_2O$. Flache, tafelförmige Krystalle, die ihr Wasser erst bei 370⁰ verlieren. Löslichkeit wie beim sauren Salz.

Neutrales Silbersalz $C_{12}H_6N_2O_4Ag_2 + \frac{1}{2}H_2O$. Wird aus 1 Mol. Säure und 1 Mol. Silbernitrat in schmalen, sehr schwer löslichen Blättern erhalten. Mit überschüssigem Silbernitrat entsteht eine voluminöse, sich in schöne, schmale Blätter verwandelnde Fällung einer Doppelverbindung von Neutralsalz mit Silbernitrat.

Kupfersalz $C_{12}H_6N_2O_4Cu + 3\frac{1}{2}H_2O$. Durch Füllen mit Kupferacetat in

der Wärme wird es in blauen Nadelchen erhalten, die in Wasser nicht, aber im Ueberschuss des Fällungsmittels löslich sind und bei 140° unter Grauviolettärfärbung wasserfrei werden.

Chlorhydrat $C_{12}H_8N_2O_4 \cdot HCl + H_2O$. Wasserhelle, in Wasser leicht, schwerer in concentrirter Salzsäure lösliche Prismen, die monoklin krystallisiren [approximativ $a:b:c = 1,274:1:2,291$, $\eta = 110^\circ 6'$, Formen: (100), (001), (011), (111), ($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$)].

Platindoppelsalz $(C_{12}H_8N_2O_4 \cdot HCl)_2PtCl_4 + 8H_2O$. Orangegelbe, schwer lösliche, schimmernde Blättchen.

Eine Dipyridyltetracarbonsäure¹¹⁾ glaubten Claus und du Mesnil durch Oxydation des bei 114° schmelzenden Dichinolins erhalten zu haben. Sie krystallisirt aus Wasser in Nadeln vom Schmelzpunkt 96°.

Anhangsweise seien hier das Pyridylchinolin¹²⁾ und seine Derivate aufgeführt.

Die Pyridylchinolincarbonensäure $C_{15}H_{10}N_2O =$  $-C_5H_4N(COOH)$

wird durch Oxydation des β -Dichinolyllins in schwefelsaurer Lösung mit Chromsäure in schönen, glänzenden Nadeln erhalten, die bei 271° bis 273° unter Bräunung und Kohlensäureentwicklung schmelzen und sehr wenig in Wasser, leicht in Alkohol löslich sind.

Das neutrale Ammonsalz giebt mit Kupferacetat einen hellgrünen, beim Kochen theilweise zersetzlichen, mit Magnesiumsulfat gekocht, beim Erkalten einen krystallinischen Niederschlag, der aus farblosen, mikroskopischen, radial angeordneten Nadeln besteht. Mit Quecksilberchlorid entsteht beim Erwärmen eine feine, mit Kobaltlösung eine röthlichbraune Fällung, nach längerem Kochen braune Blättchen. Silbernitrat giebt einen schwach gelblichen, beim Kochen unlöslichen, aber krystallinisch werdenden Niederschlag.

Durch Destillation des Silbersalzes und Ueberführen in das leicht lösliche Platindoppelsalz erhält man das Pyridylchinolin $C_5H_5N \cdot C_{10}H_5N$ in weissen, glänzenden Prismen vom Schmelzpunkt 104°. Das Platindoppelsalz $(C_{15}H_{10}N_2 \cdot HCl)_2PtCl_4$ bildet röthlichgelbe, federartig gruppirte Nadeln.

Ein Lutidylchinolin¹³⁾ $C_{16}H_{14}N_2$ entsteht durch Condensation von m-Amidophenyllutidin mit Nitrobenzol, Glycerin und concentrirter Schwefelsäure und bildet, vermittelst des Golddoppelsalzes gereinigt, rhombenähnliche, glänzende, farblose Krystalle vom Schmelzpunkt 107° bis 109°. Das Chlorhydrat und Nitrat stellen weisse, das Platindoppelsalz kleine, orange gefärbte, das Golddoppelsalz lange, goldgelbe, bei 214° bis 215° unter Zersetzung schmelzende Nadeln dar.

Thiotetrapyridin *) $C_{20}H_{18}N_4S$. Entsteht durch Erhitzen von 5 Thln. Nicotin mit 1 Thl. Schwefel zuerst auf 140°, dann auf 170°, bis die Masse chromgrün wird. Die nach mehrtägigem Stehen erhaltenen schwefelgelben, prismatischen Krystalle schmelzen bei 155°, lösen sich schwer in kaltem, leicht in heissem Alkohol, nicht in Wasser, wenig in Benzol und Aether. Bei der trocknen Destillation werden sie unter Bildung von Schwefelwasserstoff und eines Oeles zersetzt; mit Kupfer destillirt geben sie Isodipyridin.

Das Thiotetrapyridin löst sich in Salzsäure mit goldgelber Farbe und bildet ein in nierenförmig vereinigten Nadelchen krystallisirendes Chlorhydrat $C_{20}H_{18}N_4S \cdot 2HCl$. Das Platindoppelsalz $(C_{20}H_{18}N_4S \cdot 2HCl)_2PtCl_4$ ist braun und amorph, das Quecksilberdoppelsalz $(C_{20}H_{18}N_4S \cdot 2HCl)_2HgCl_2$ krystallisirt aus Salzsäure in gelben Nadelchen, das Golddoppelsalz aus Wasser in glimmerartigen Blättchen. Pikrat. In Wasser lösliche, gelbe Nadeln. Kaliumbichromat. Ferro- und Ferridcyanalkalium, Jod- und Cyankalium liefern gelbe Fällungen, von denen die zwei letzten in heissem Wasser löslich sind. M. Pp.

Pyridinbetaïn s. unter Pyridin (S. 927); Dibrompyridinbetaïn s. S. 930. — Das von Jahns **) in dem Bockshornsamem (*Trigonella faenum graecum*) aufgefunden und zuerst mit Pyridinbetaïn identisch gehaltene Trigonellin ist nicht mit diesem, sondern mit dem Methylbetaïn der Nicotinsäure (s. unter Pyridincarbonensäuren S. 987) identisch ***).

Pyridincarbonensäuren. Die Carbonsäuren des Pyridins sind feste, farblose, in Aether meist unlösliche Substanzen; sie entstehen meist durch Oxydation der Pyridinbasen und Alkaloide; ihr chemisches Verhalten entspricht dem aromatischer

*) Cahours u. Etard, Compt. rend. 88, p. 999; JB. 1879, S. 789. — **) Jahns, Ber. 1885, S. 2518. — ***) Jahns, Ebend. 1887, S. 2840.

Amidosäuren, indem sie mit Basen wie mit Säuren Salze bilden. Durch Kohlensäureabspaltung beim Erhitzen für sich, mit Eisessig oder mit alkoholischer Kalilauge und durch Destillation ihrer Kalksalze gehen sie in niedrigere Carbonsäuren resp. in Pyridin über, und zwar wird zuerst stets das benachbart zum Stickstoff stehende Carboxyl abgespalten. Im Gegensatz zur sonstigen Beständigkeit der Pyridinderivate werden manche Pyridincarbonensäuren¹⁾ bei der Reduction mit Natriumamalgam in Ammoniak und in Säuren der Fettreihe gespalten. Das Vorhandensein einer zum Stickstoff ortho-stehenden Carboxylgruppe kann nach Skraup²⁾ durch die mit Ferrosulfat in der wässrigen Lösung der Säure erzeugte schön rothgelbe Färbung nachgewiesen werden.

Sämmtliche theoretisch möglichen Carbonsäuren des Pyridins sind dargestellt und ihrer Constitution nach bestimmt worden.

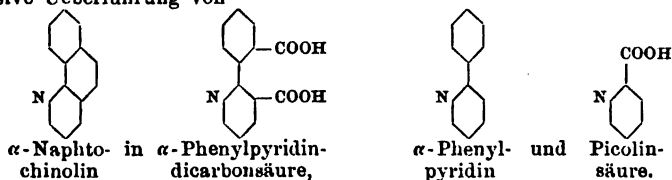
Pyridinmonocarbonensäuren $C_6H_5O_2$.

a) *Picolinsäure*, α -Pyridincarbonensäure  $COOH$. Diese unter den drei

Monocarbonensäuren am niedrigsten schmelzende und in Wasser am leichtesten lösliche Säure wurde zuerst von Weidel¹⁾ durch Oxydation von Thierölpicolin neben Nicotinsäure erhalten, später auf dieselbe Weise von Ost²⁾, und aus Steinkohlentheerpicolin von Goldschmidt u. Constam⁴⁾ gewonnen. Sie entsteht ferner bei der Oxydation von α -Aethyl-, α -Isopropyl-, α -Vinyl-, α -Allylpyridin⁵⁾, Conyryn⁶⁾, α -Phenylpyridin⁷⁾ und Coniin⁸⁾, beim dreitägigen Erhitzen von Monochlor- und Dichlorpicolinsäure mit Jodwasserstoffsäure auf 155° bis 160° ^{3) 9)}, und Epstein¹⁰⁾ konnte aus der Dipicolinsäure durch Erhitzen etwas Picolinsäure erhalten.

Zur Darstellung werden nach Weidel 50 g Picolin vom Siedepunkt 132° bis 140° in eine siedende Lösung von 180 g Kaliumpermanganat in $4\frac{1}{2}$ Liter Wasser eingetragen, die filtrirte Flüssigkeit unter Einleiten von Kohlensäure auf $\frac{1}{2}$ Liter concentrirt, mit Schwefelsäure neutralisirt, der beim weiteren Eindampfen entstehende Krystallbrei mit Alkohol erschöpft und die wässrige Lösung des Alkoholrückstandes bei 70° mit Kupferacetat versetzt; es fällt sofort picolinsaures Kupfer aus, während das eingedunstete, schwach essigsaure Filtrat auf erneuten Zusatz von Kupferacetat das nicotinsäure Salz liefert; die Salze werden mit Schwefelwasserstoff in der Siedehitze zerlegt.

Die Constitution der Picolinsäure bewiesen Skraup und Cobenzl⁷⁾ durch die successive Ueberführung von



Die Picolinsäure bildet ein Aggregat von weissen, feinen, anscheinend prismatischen Nadeln, welche geruchlos und von fadem, saurem, hinterher etwas bitterem Geschmack sind; sie schmilzt bei $134,5^{\circ}$ bis 136° , sublimirt dann in schönen, stark glänzenden Nadeln und zersetzt sich bei höherer Temperatur in Pyridin und Kohlensäure; schon beim Kochen mit Wasser tritt dieser Zerfall partiell ein. Sie enthält kein Krystallwasser, ist in Wasser und Alkohol leicht löslich, in Aether, Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff fast unlöslich. Eine wässrige Lösung der Säure wird weder durch Bleizucker, noch durch Bleiessig gefällt, Silbernitrat giebt mit der freien wie mit der mit Ammoniak neutralisirten Säure einen schleimig weissen, Kupferacetat einen aus prächtig violblauen, metallisch glänzenden Nadeln und Blättchen bestehenden Niederschlag. Mit Ferrosulfat tritt eine rothgelbe Färbung ein. Bei der trocknen Destillation ihres Kalksalzes mit Aetzkalk bildet sich neben viel Pyridin auch etwas einer mit Anderson's Dipyridin übereinstimmenden Base, glatter erfolgt die Kohlensäureabspaltung beim Erhitzen mit alkoholischem Kali auf 240° . Durch Erhitzen mit Phosphorpen-
ta-

Pyridincarbonensäuren: 1) Weidel, Ber. 1879, S. 1989. — 2) Skraup, Monatsh. Chem. 1887, S. 210. — 3) Ost, J. pr. Chem. [2] 27, S. 257. — 4) Goldschmidt u. Constam, Ber. 1883, S. 2976. — 5) Ladenburg, Ebend. 1885, S. 2961. — 6) Hofmann, Ebend. 1884, S. 825. — 7) Skraup u. Cobenzl, Monatsh. Chem. 1883, S. 436. — 8) Wischnegradsky, z. Königs Ber. 1881, S. 1852. — 9) Seyfferth, J. pr. Chem. [2] 34, S. 241. —

chlorid wird die Säure in gechlorte Picoline verwandelt ⁹⁾. Bei der Reduction des Natriumsalzes mit Natriumamalgam ¹⁾ entsteht Ammoniak und eine syrupöse, aus Aether in farblosen, concentrisch gruppirten, äusserst zerfliesslichen Nadelchen krystallisirende Säure, welche stickstofffrei ist und die Zusammensetzung $C_6H_8O_2$ der Oxyrsorbinsäure hat; sie schmilzt etwa bei 85° und bildet weisse, kreibige, amorphe Cadmium-, Calcium- und Bariumsalze; die Reaction erfolgt nach der Gleichung $C_6H_5NO_2 + H_4 + H_2O = C_6H_8O_2 + NH_3$.

- ¹⁰⁾ Epstein, Ann. Chem. 231, S. 1. — ¹¹⁾ Hantzsch, Ber. 1886, S. 31. — ¹²⁾ Ost, J. pr. Chem. [2] 29, S. 57. — ¹³⁾ Ost, Ebend. [2] 29, S. 378. — ¹⁴⁾ Bellmann, Ebend. [2] 29, S. 1. — ¹⁵⁾ Mennel, Ebend. [2] 32, S. 176. — ¹⁶⁾ Krippendorf, Ebend. [2] 32, S. 153. — ¹⁷⁾ Huber, Ann. Chem. 141, S. 271. — ¹⁸⁾ Weidel, Ebend. 165, S. 328. — ¹⁹⁾ Laiblin, Ebend. 196, S. 129. — ²⁰⁾ Laiblin, Bull. soc. chim. 34, p. 151. — ²¹⁾ Zanoni, Ann. di chimica 74, p. 13; Ber. 1882, Ref. S. 528. — ²²⁾ Weidel, Herzog, Monatsh. Chem. 1880, S. 1. — ²³⁾ Wischnegradsky, Ber. 1879, S. 1480. — ²⁴⁾ Weidel u. Hazura, Monatsh. Chem. 1882, S. 770. — ²⁵⁾ Oechsner de Coninck, Compt. rend. 92, p. 413; JB. 1881, S. 1020. — ²⁶⁾ Oechsner de Coninck, Bull. soc. chim. [2] 42, p. 100; JB. 1884, S. 652. — ²⁷⁾ Weidel, Ber. 1879, S. 410. — ²⁸⁾ Skraup u. Vortmann, Monatsh. Chem. 1883, S. 569. — ²⁹⁾ Bernthsen u. Mettegang, Ber. 1887, S. 1208. — ³⁰⁾ Cahours u. Etard, Bull. soc. chim. [2] 34, p. 449; JB. 1880, S. 951. — ³¹⁾ Hoogewerff u. van Dorp, Ber. 1879, S. 747. — ³²⁾ Dieselben, Ebend. 1880, S. 61. — ³³⁾ Dieselben, Ann. Chem. 207, S. 219. — ³⁴⁾ Claus u. Collischonn, Ber. 1886, S. 2763. — ³⁵⁾ Skraup, Monatsh. Chem. 1881, S. 139. — ³⁶⁾ Weidel u. Herzog, Monatsh. Chem. 1885, S. 976. — ³⁷⁾ Hantzsch u. Weiss, Ber. 1886, S. 2849. — ³⁸⁾ Fürth, Monatsh. Chem. 1881, S. 416. — ³⁹⁾ O. Fischer, Ber. 1882, S. 82. — ⁴⁰⁾ v. Pechmann u. Welsch, Ber. 1884, S. 2384. — ⁴¹⁾ Hoogewerff u. van Dorp, Rec. trav. chim. I, p. 107. — ⁴²⁾ Roser, Ann. Chem. 234, S. 116. — ⁴³⁾ Jahns, Ber. 1885, S. 2518. — ⁴⁴⁾ Jahns, Ebend. 1887, S. 2840. — ⁴⁵⁾ Weidel u. Strache, Monatsh. Chem. 1886, S. 280. — ⁴⁶⁾ Königs u. Geigy, Ber. 1884, S. 589. — ⁴⁷⁾ Feer u. Königs, Ber. 1885, S. 2394. — ⁴⁸⁾ v. Pechmann, Ber. 1885, S. 317. — ⁴⁹⁾ v. Pechmann, Ebend. 1884, S. 2396. — ⁵⁰⁾ Skraup, Wien. Acad. Ber. 1879, Juliheft. — ⁵¹⁾ Böttinger, Ber. 1881, S. 67. — ⁵²⁾ Ladenburg u. Roth, Ber. 1885, S. 913. — ⁵³⁾ Weidel u. Cobenzl, Monatsh. Chem. 1880, S. 844. — ⁵⁴⁾ Voigt, Ann. Chem. 228, S. 29. — ⁵⁵⁾ Ladenburg, Ber. 1884, S. 772. — ⁵⁶⁾ Hantzsch, Ber. 1884, S. 1512. — ⁵⁷⁾ Weidel u. Russo, Monatsh. Chem. 1882, S. 850. — ⁵⁸⁾ Behrmann u. Hofmann, Ber. 1884, S. 2881. — ⁵⁹⁾ Ladenburg, Ebend. 1883, S. 2059. — ⁶⁰⁾ Böttinger, Ebend. 1884, S. 92. — ⁶¹⁾ How, Ann. Chem. 80, S. 65. — ⁶²⁾ Ruhemann, Ber. 1887, S. 799. — ⁶³⁾ Ruhemann, Ebend. 1887, S. 3366. — ⁶⁴⁾ Ladenburg u. Roth, Ebend. 1885, S. 47. — ⁶⁵⁾ Skraup, Monatsh. Chem. 1881, S. 587. — ⁶⁶⁾ Lunge u. Rosenberg, Ber. 1887, S. 127. — ⁶⁷⁾ Schultz, Ber. 1887, S. 2720. — ⁶⁸⁾ Hantzsch, Ebend. 1885, S. 1744. — ⁶⁹⁾ Roth u. Lange, Ber. 1886, S. 786. — ⁷⁰⁾ Lietzenmayer, Inauguraldiss. Erlangen 1878. — ⁷¹⁾ Lerch, Monatsh. Chem. 1884, S. 367. — ⁷²⁾ Lieben u. Haitinger, Ebend. 1885, S. 279. — ⁷³⁾ Schmidt, Arch. Pharm. [3] 24, S. 513. — ⁷⁴⁾ Ramsay u. Dobbie, Ber. 1878, S. 324. — ⁷⁵⁾ O. Fischer u. Renouf, Ber. 1884, S. 755. — ⁷⁶⁾ La Coste u. Valeur, Ebend. 1887, S. 95. — ⁷⁷⁾ Lippmann u. Fleissner, Monatsh. Chem. 1887, S. 311. — ⁷⁸⁾ Skraup u. Vortmann, Ebend. 1882, S. 570. — ⁷⁹⁾ Hoogewerff u. van Dorp, Ber. 1880, S. 152. — ⁸⁰⁾ Feer u. Königs, Ebend. 1886, S. 2432. — ⁸¹⁾ Pfeiffer, Ebend. 1887, S. 1343. — ⁸²⁾ Nölting u. Collin, Ebend. 1884, S. 258. — ⁸³⁾ Dürkopf und Schlank, Ebend. 1888, S. 294. — ⁸⁴⁾ Claus u. Küttner, Ber. 1886, S. 2882. — ⁸⁵⁾ Königs u. Körner, Ebend. 1883, S. 2152. — ⁸⁶⁾ Voges, Ebend. 1885, S. 3162. — ⁸⁷⁾ Weidel u. Pick, Monatsh. Chem. 1884, S. 656. — ⁸⁸⁾ Waage, Ebend. 1883, S. 708. — ⁸⁹⁾ Weiss, Ber. 1886, S. 1305. — ⁹⁰⁾ Riedel, Ebend. 1883, S. 1609. — ⁹¹⁾ Weber, Ann. Chem. 241, S. 1. — ⁹²⁾ Weidel u. Schmidt, Ber. 1879, S. 1146. — ⁹³⁾ Skraup, Monatsh. Chem. 1880, S. 184. — ⁹⁴⁾ Hoogewerff u. van Dorp, Ann. Chem. 204, S. 84. — ⁹⁵⁾ Weidel u. Brix, Monatsh. Chem. 1882, S. 603. — ⁹⁶⁾ v. Gerichten, Ber. 1880, S. 1635. — ⁹⁷⁾ Hoogewerff u. van Dorp, Rec. trav. chim. 4, p. 285. — ⁹⁸⁾ Skraup, Ber. 1882, S. 1507. — ⁹⁹⁾ Roser, Ebend. 1882, S. 1318. — ¹⁰⁰⁾ Roser, Ebend. 1882, S. 2012. — ¹⁰¹⁾ Otto u. Beckurts, Ebend. 1885, S. 825. — ¹⁰²⁾ Dewar, Zeitschr. Chem. 1871, S. 116. — ¹⁰³⁾ Ramsay, Phil. Mag. 1877, p. 246. — ¹⁰⁴⁾ Ramsay, Phil. Mag. [5] 6, p. 19; JB. 1878, S. 438. — ¹⁰⁵⁾ Skraup, Ann. Chem. 201, S. 291. — ¹⁰⁶⁾ Dobbie u. Ramsay, Chem. Soc. J. 35, p. 189; JB. 1879, S. 801. — ¹⁰⁷⁾ Goldschmidt, Monatsh. Chem. 1885, S. 372. — ¹⁰⁸⁾ Weidel, Monatsh. Chem. 1881, S. 565. — ¹⁰⁹⁾ Hoogewerff u. van Dorp, Ber. 1880, S. 1639. — ¹¹⁰⁾ Michael, Ber. 1885, S. 2020. — ¹¹¹⁾ Böttinger, Ebend. 1880, S. 2048. — ¹¹²⁾ Böttinger, Ebend. 1881, S. 90. — ¹¹³⁾ Böttinger, Ebend. 1881, S. 133. — ¹¹⁴⁾ Michael, Ann. Chem. 225, S. 121. — ¹¹⁵⁾ O. Fischer u. Täuber, Ber. 1884, S. 2925. — ¹¹⁶⁾ Hantzsch, Ann. Chem. 215, S. 1.

Die Picolinsäure bildet sowohl mit Basen wie mit Säuren Salze.

Ammoniumsalz $C_6H_4N(COONH_4)$. Entsteht durch Absättigen einer Säurelösung mit Ammoniak und krystallisiert beim freiwilligen Eindunsten in grossen, farblosen, in Wasser sehr leicht löslichen Tafeln. Dieselben sind triklin ($a : b : c = 0,9556 : 1 : 0,9870$, $XY = 99^\circ 2'$, $YZ = 90^\circ 25'$, $ZX = 108^\circ 57'$; beobachtete Flächen: $100.010.012.012.103$).

Bariumsalz $(C_6H_4NCOO)_2Ba + H_2O$. Aus der siedenden Lösung der Säure mit Bariumcarbonat in mikroskopischen, sandigen, harten Prismen erhalten, die schwer in Wasser löslich sind und ihr Krystallwasser erst bei 160° verlieren.

Calciumsalz $(C_6H_4NO_2)_2Ca + 1\frac{1}{3}H_2O$. Bildet, wie das vorige dargestellt, leichter lösliche, feine, weisse, schwach seidenglänzende, zu Büscheln verwachsene Nadeln, aus dem Ammonsalz mit Chlorcalcium gewonnen, Krystallwasser reichere, schnell verwitternde, grosse, anscheinend prismatische Krystalle.

Das Cadmiumsalz $(C_6H_4NO_2)_2Cd$ stellt ein Aggregat von weissen, kleinen, glänzenden Krystalltäfelchen dar, welches durch Absättigen der Säure mit Cadmiumcarbonat und Eindampfen erhalten wird.

Kalium- und Natriumsalz. Kleine, äusserst zerfliessliche Schuppen und Nadeln; die Lösung schäumt beim Schütteln wie Seifenlösung.

Das charakteristische Kupfersalz $(C_6H_4NO_2)_2Cu$ wird aus der kochenden Lösung der Säure mit Kupfercarbonat oder aus einem Salze mit Kupferacetat in schwer löslichen, lichtblauvioletten, metallisch glänzenden Nadelchen erhalten.

Magnesiumsalz $(C_6H_4NO_2)_2Mg + 2H_2O$. Glänzende, harte Prismen, Krystallsystem: schiefprismatisch, $a : b : c = 1,1368 : 1 : 0,859$; $XZ = 73^\circ 52'$; beobachtete Flächen: $001.100.011.110$.

Chlorhydrat $C_6H_5NO_2 \cdot HCl$. Wird durch Verdunsten einer Lösung von Picolinsäure in concentrirter Salzsäure in grossen, stark glänzenden, farblosen Krystallen gewonnen, die, aus der Mutterlauge genommen, bald opak werden. Die Messung ergab: System prismatisch; $a : b : c = 1 : 0,8993 : 0,5635$; beobachtete Flächen $010.101.110$.

Platindoppelsalz $(C_6H_5NO_2 \cdot HCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$. Grosse, glänzende, orangerothe Krystalle beim langsamen Eindunsten. Krystallsystem: schiefprismatisch, $a : b : c = 1,4468 : 1 : 2,0408$; $ac = 72^\circ 43'$; beobachtete Flächen: $110.001.101.012.112$. Durch Umkrystallisiren wird es in Blättchen verwandelt. Spec. Gew. 2,0672.

Picolinsäuremethylbetaïn¹¹⁾ $C_7H_7NO_2$. Dieser von Hantzsch durch Digestion von picolinsaurem Kalium mit Jodmethyl im Wasserbade dargestellte

Körper hat wohl die Constitution . Sein Platindoppelsalz hat getrocknet die Zusammensetzung $(C_7H_7NO_2)_2H_2PtCl_4$.

Hexahydropicolinsäure $C_8H_{10}N \cdot COOH$. Sie bildet das Hauptproduct der Einwirkung von Jodwasserstoff bei 160° auf Di- oder Monochlorpicolinsäure und stellt einen in Wasser leicht löslichen Syrup dar; ihr salzsaures Salz $C_8H_{11}NO_2 \cdot HCl$ krystallisiert aus wenig Wasser in Warzen. Das Platindoppelsalz $(C_8H_{11}NO_2 \cdot HCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$ ist in Wasser leicht löslich und krystallisiert in anscheinend monoklinen, orangerothen bis braunrothen Prismen. Sie verlieren ihr Wasser bei 120° und zersetzen sich von 130° an.

Halogenderivate der Picolinsäure.

Monochlorpicolinsäure von Ost³⁾ $C_6H_3ClN(CO_2H) + H_2O$. Entsteht aus der Dichlorpicolinsäure durch Einwirkung von Eisessig-Jodwasserstoff bei 140° bis 150° und bildet schiefwinkelig zugespitzte, verästelte Nadeln oder Prismen, die bei 100° sublimiren, bei 168° schmelzen. Sie löst sich sehr wenig in kaltem, leicht in heissem Wasser und in Alkohol, und nicht unbeträchtlich in Aether. Mit verdünnten Mineralsäuren verbindet sie sich nicht, die Lösung ihres Ammoniumsalzes wird durch Barium-, Calcium-, Kupfer-, Blei- und Silbersalze gefällt.

Das Bariumsalz $(C_6H_3ClN \cdot CO_2)_2Ba + 2H_2O$ krystallisiert aus heissem Wasser in Blättchen.

Monochlorpicolinsäure von Seyfferth⁹⁾ $C_6H_3ClN(CO_2H)$. Die aus Picolinsäure durch Erhitzen mit Phosphorpentachlorid entstehenden Chlorpicoline liefern beim einstündigen Erwärmen mit der doppelten Menge 80 proc. Schwefelsäure die obige Säure, welche durch Eingiessen der schwefelsauren Lösung in Wasser, Extrahiren mit Chloroform und Verwandlung in das Kalksalz von der gleichzeitig entstehenden, in Chloroform unlöslichen Chloroxypicolinsäure getrennt wird.

Die Monochlorpicolinsäure bildet farblose, verästelte Nadelchen und Prismen, die bei 180° unter Gasentwicklung schmelzen, löst sich schwer in kaltem, leicht

in heissem Wasser, Alkohol, Chloroform und ziemlich leicht in Aether. Mit Eisenchlorid giebt sie eine schwache Rothfärbung; Jodwasserstoff verwandelt sie bei 160° in Picolinsäure. Sie verbindet sich nicht mit verdünnten Mineralsäuren.

Das Calciumsalz $(C_5H_3ClNCO_2)_2Ca + H_2O$ wird durch Sättigen einer Lösung der Säure mit Calciumcarbonat in farblosen, in kaltem Wasser schwer, in heissem leicht löslichen Prismen erhalten. — Bariumsalz, ebenso dargestellt, krystallisirt aus heissem Wasser in warzenförmigen Aggregaten. — Silbersalz, fällt auf Zusatz von Silbernitrat zur Lösung der Säure in voluminösen Flocken, die aus heissem Wasser in concentrisch gruppirten Nadelchen krystallisiren; in Ammoniak ist es löslich; beim Kochen mit Wasser zersetzt es sich in Salpetersäure, Chlorsilber und Cyansilber (?).

Tetrahydromonochlorpicolinsäure³⁾ $C_5H_7ClN(CO_2H)$ wurde von Ost durch Erhitzen der Dichlorpicolinsäure mit Zinn und Salzsäure erhalten, und stellt rechtwinkelige, glänzende Blättchen ohne Krystallwasser dar, die bei 265° bis 270° unter vorheriger Schwärzung schmelzen, sich in Wasser leicht lösen und keine Eisenchloridreaction zeigen. Sie hat nur schwach saure Eigenschaften.

Chlorhydrat $C_5H_8ClNCO_2 \cdot HCl$. Leicht lösliche, schiefwinkelige Tafeln und Prismen ohne Krystallwasser.

Das charakteristische Kupfersalz scheidet sich auf Zusatz von Kupferacetat zur Lösung der Säure in blauen, in Wasser unlöslichen Prismenbüscheln aus, die sich beim Kochen mit Wasser schwärzen.

Dichlorpicolinsäure³⁾ $C_5H_2Cl_2N(CO_2H) + H_2O$. Bildet sich beim Kochen von Pentachlorpicolin mit Wasser und wird dargestellt, indem je 10 g Hexa- und Pentachlorpicolin (aus Komenaminsäure und Phosphorpentachlorid) mit 20 ccm 80 proc. Schwefelsäure bis zur Lösung gekocht und in Wasser eingetragen werden. Dichlorpicolinsäure lässt sich dann aus der getrockneten Krystallmasse mit Chloroform extrahiren, Mono- und Dichloroxycolinsäure bleiben ungelöst.

Sie bildet feine, weisse Nadeln, schmilzt bei 180° unter Gasentwicklung und Bräunung, verflüchtigt sich beträchtlich schon bei 100°, löst sich schwer in kaltem, leicht in heissem Wasser, Alkohol und heissem Chloroform, wenig in Aether. Mit Eisenchlorid giebt sie keine Färbung. Durch Natriumamalgam wird sie leicht unter Abspaltung von Ammoniak reducirt.

Ammoniumsalz. Rechtwinkelige, übereinander geschobene Tafeln. — Barium- und Calciumsalz sind in Wasser unlöslich. — Kaliumsalz $C_5H_2Cl_2N(CO_2K)$. Stumpfwinkelige Dreiecke oder Trapeze ohne Krystallwasser. — Natriumsalz $(C_5H_2Cl_2N(CO_2Na))$. Trapezförmige Blättchen und Spiesse, die krystallwasserfrei sind und sich in kaltem Wasser nicht ganz leicht, gar nicht in Natronlauge lösen.

Oxycolinsäuren.

Es sind drei verschiedene Monooxycolinsäuren bekannt, welche als α -, β - und γ -Oxycolinsäure unterschieden werden; es ist jedoch nur die Constitution der β -Säure (γ -Oxycolinsäure) festgestellt; sie lassen sich, wie auch die übrigen Oxy-pyridincarbonensäuren, zum Theil als Pyridonderivate (s. Oxypyridin) auffassen.

α -Oxycolinsäure³⁾ $C_5H_3N \begin{Bmatrix} OH \\ CO_2H \end{Bmatrix} (+ H_2O)$. Sie entsteht durch Erhitzen der Dichlor- α -oxycolinsäure mit Eisessig-Jodwasserstoff auf 200° bis 210° und bildet meist schöne, lange Nadeln mit 1 Mol. Krystallwasser, seltener kurze, wasserfreie Nadelchen. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 267°, sie löst sich leicht in heissem Wasser und Alkohol, giebt mit Eisenoxysalzen die Färbung einer Eisenchloridlösung, mit Silbernitrat einen weissen, aus heissem Wasser in Warzen krystallisirenden Niederschlag; sie reducirt nicht Silberlösung, wie es Pyridonderivate leicht thun.

Bariumsalz $[C_5H_3(OH)N.CO_2]_2Ba + H_2O$. Wird aus der neutralen oder ammoniakalischen Lösung der Säure mit Chlorbarium gefällt und krystallisirt aus Wasser in zugespitzten Säulen und Nadeln.

Calciumsalz $[C_5H_3(OH)N.CO_2]_2Ca$. Durch Sättigen der Säure mit Calciumcarbonat dargestellt; krystallisirt in kurzen, in Wasser ziemlich leicht löslichen Prismen oder rhomboidischen Tafeln ohne Wasser.

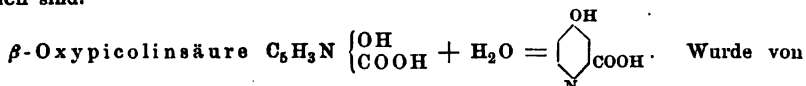
Basisches Kaliumsalz $C_5H_3N \begin{Bmatrix} OK \\ COOK \end{Bmatrix} + H_2O$. Scheidet sich aus der Lösung der Säure in concentrirter Kalilauge auf Zusatz von Alkohol-Aether in Nadelbüscheln aus.

Oxycolinsäure löst sich leicht in concentrirter Salzsäure, krystallisirt damit in schleimigen Nadeln, wird aber durch Wasser unverändert wieder ausgefällt.

Dichlor- α -oxypicolinsäure⁸⁾ $C_6HCl_2(OH)(CO_2H)N + H_2O$. Kochende Schwefelsäure verwandelt Hexachlorpicolin in die obige Säure; verwendet man ein Gemisch von Hexa- und Pentachlorpicolin, so entsteht ausserdem Dichlorpicolinsäure und Chlor- β -oxypicolinsäure; die Oxy Säuren sind in Chloroform nicht löslich und werden vermittelst ihrer Kalksalze von einander getrennt.

Aus heissem Wasser krystallisirt die Dichlor- α -oxypicolinsäure in feinen, verfilzten Nadeln oder harten kleinen Prismen, sie schmilzt unter Zersetzung unscharf bei 282°, giebt mit Eisenoxysalzen eine schwach gelbrothe Färbung und reagirt sauer; beim Erhitzen mit Eisessig-Jodwasserstoff entsteht α -Oxypicolinsäure.

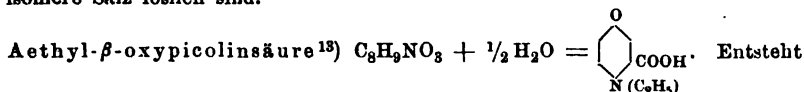
Ihre Salze sind meist leicht löslich; charakteristisch ist das Calciumsalz $[C_6HCl_2(OH)NCO_2]_2Ca$, welches kleine, weiche Sterne bildet, die das Licht gelb durchlassen und silberglänzend reflectiren, und selbst in heissem Wasser schwer löslich sind.



Ost⁹⁾ zuerst durch Erhitzen der Monochlor- β -oxypicolinsäure mit Eisessig-Jodwasserstoff auf 200° erhalten und entsteht ferner beim gelinden Erwärmen von Komansäure mit concentrirtem Ammoniak¹²⁾ und durch Reduction der aus Hydroxylamin und Komansäure gewonnenen Säure mit Zinn und Salzsäure¹³⁾.

Sie stellt übereinander geschobene, rechtwinkelige, glänzende Blättchen mit 1 Mol. Krystallwasser dar, die bei 250° schmelzen, sich leichter in Wasser und Alkohol lösen als die α -Säure und in Aether unlöslich sind. Die gelbrothe Eisenreaction und die Acidität sind schwächer als bei der isomeren Säure. Das in dicken Prismen krystallisirende Chlorhydrat wird bei Gegenwart von überschüssiger Salzsäure durch Wasser nicht zersetzt. Beim Erhitzen über ihren Schmelzpunkt liefert sie γ -Oxypyridin.

Bariumsalz $[C_6H_3(OH)NCO_2]_2Ba + 2H_2O$. Mittelst Bariumcarbonat dargestellt, bildet es kleine Tafeln, die in Wasser ziemlich schwer, aber leichter als das isomere Salz löslich sind.



aus Komansäure und Aethylamin und stellt glänzende, wasserhelle, in Wasser leicht lösliche Prismen dar, die bei 100° unter Kohlensäureabspaltung Aethyl- γ -Pyridon liefern.

Monochlor- β -oxypicolinsäure⁹⁾ $C_6H_2Cl(OH)(CO_2H)N + H_2O$. Entsteht aus Pentachlorpicolin und Schwefelsäure (Darstellung s. Dichlor- α -oxypicolinsäure). Dicke Nadeln, die bei 257° unter Zersetzung schmelzen, in Wasser leichter löslich sind als die Dichlor- α -oxysäure und eine gelbrothe Eisenreaction geben.

Calciumsalz $[C_6H_2Cl(OH)NCO_2]_2Ca + 4H_2O$. Rechtwinkelige, harte Tafeln.

γ -Oxypicolinsäure¹⁴⁾ $C_6H_3N \begin{Bmatrix} COOH \\ OH \end{Bmatrix}$. Diese dritte isomere Säure wurde

von Bellmann aus der Chlor- γ -oxypicolinsäure durch Reduction ihrer salzsauren Lösung mit überschüssigem Zinn erhalten in Form kleiner, farbloser, rhombischer Pyramiden, die schwer in Wasser, etwas leichter in Alkohol und nicht in Aether löslich sind. Die wässrige Lösung reagirt stark sauer, giebt mit Eisenchlorid die Färbung einer concentrirten Eisenchloridlösung, mit Silbernitrat einen weissen voluminösen Niederschlag, mit Bleiacetat und Kupfersulfat Fällungen. Sie schmilzt unter theilweiser Zersetzung bei 258°. In concentrirter Salzsäure ist sie allmählig löslich, ohne ein krystallisirtes Salz zu geben.

Bariumsalz $[C_6H_3N(OH)CO_2]_2Ba$. Mikroskopische, ziemlich schwer in Wasser lösliche Prismen. — Calciumsalz $[C_6H_3N(OH)CO_2]_2Ca + 4H_2O$. Ziemlich leicht in Wasser lösliche, weisse, zu Büscheln vereinigte Nadelchen.

Monochlor- γ -oxypicolinsäure¹⁴⁾ $C_6H_2ClN(OH)(COOH) + H_2O$. Sie entsteht durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid und Behandlung des Productes mit Wasser aus Methyloxyppridon und aus Komenaminsäure neben Penta- und Hexachlorpicolin, von denen sie mit Hülfe ihres Kalksalzes getrennt wird, krystallisirt in kleinen, farblosen, zugespitzten Nadeln, die unter Zersetzung bei 224° schmelzen. Sie ist fast unlöslich in kaltem Wasser, Aether, Chloroform und Benzol, leichter löslich in Wasser und Alkohol in der Wärme, giebt mit Eisenchlorid einen schmutzig rothen, im Ueberschuss mit gelbrother Farbe löslichen Niederschlag und mit Silbernitrat eine weisse, voluminöse, beim Umrühren pulverig werdende Fällung.

In starken Mineralsäuren löst sie sich, ihr Chlorhydrat krystallisirt in feinen,

durchsichtigen Nadeln, die frei von Wasser sind, sich aber sehr leicht darin lösen und beim Eindampfen damit zersetzt werden.

Calciumsalze. Das neutrale Salz $(C_5H_2ClN(OH)CO_2)_2Ca + ?aq.$ entsteht aus einer mit Ammoniak nicht völlig neutralisirten Lösung der Säure mit Chlorcalcium und krystallisirt in grossen, weissen, federförmig vereinigten Nadeln, die ihr Krystallwasser (wahrscheinlich 2 Mol.) leicht verlieren und in Wasser ziemlich leicht löslich sind. Das basische Salz $C_5H_2ClN \overset{O}{\underset{CO_2}{>}}Ca + \frac{1}{2}H_2O$ wird aus

der mit Ammoniak genau neutralisirten Lösung als gelblichweisses, selbst in heissem Wasser schwer lösliches Pulver erhalten.

Eine von den beiden obigen verschiedene Monochloroxypicolinsäure⁹⁾ entsteht neben der Chlorpicolinsäure von Seyfferth bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Picolinsäure und Zersetzung des Productes mit Wasser. Der in Chloroform unlösliche Theil wird mit heisser concentrirter Salzsäure aufgenommen und die Ausscheidung aus Wasser umkrystallisirt. Sie bildet voluminöse, verfilzte, seidenglänzende Nadeln, die noch nicht bei 315° schmelzen, jedoch unter Schwärzung ein Sublimat liefern, sehr schwer in kaltem, leichter in heissem Wasser, Alkohol und Eisessig löslich und in Chloroform und Aether unlöslich sind. Mit Eisenchlorid entsteht eine gelbrothe, auf Zusatz von Salzsäure verschwindende Färbung.

Dioxycolinsäure = Komenaminsäure (s. Bd. IV, S. 296). Ihrer Constitution nach wurde sie erst von Ost³⁾ richtig erkannt und von ihm¹³⁾ 19), Bellmann¹⁴⁾, Meunel¹⁵⁾ und Krippendorf¹⁶⁾ näher untersucht. Manche Gründe sprechen dafür, dass sie ein Pyridonderivat ist.

Die Komenaminsäure giebt mit Eisenchlorid eine charakteristische violette Färbung; von rauchender Jodwasserstoffsäure wird sie erst über 250° in Kohlensäure und Dioxyppyridin gespalten. Beim Erhitzen mit Phosphorpentachlorid entstehen Hexa- und Pentachlorpicolin, Chlor- γ -oxypicolinsäure und Chlorkyaminensäure. Mit Kaliumpermanganat lässt sie sich zu Oxykomenaminsäure oxydiren. Bei der trocknen Destillation ihres Ammonsalzes entsteht Oxykomaizin¹⁶⁾.

Der Monacetylkomenaminsäureäther $C_5H_2(OH)N \begin{Bmatrix} OC_2H_5O \\ COOC_2H_5 \end{Bmatrix}$ wird durch Erwärmen des Aethers mit überschüssigem Essigsäureanhydrid in voluminösen, ziemlich schwer löslichen Nadeln vom Schmelzpunkt 152° erhalten.

Die Diacetylverbindung $C_5H_2N \begin{Bmatrix} (OC_2H_5O)_2 \\ COOC_2H_5 \end{Bmatrix}$ entsteht beim längeren Kochen mit Essigsäureanhydrid. Sie ist sehr leicht in Wasser löslich und schmilzt, aus Chloroform umkrystallisirt, bei 38°.

Dibenzoylverbindung $C_5H_2N \begin{Bmatrix} (OC_7H_5O)_2 \\ COOC_2H_5 \end{Bmatrix}$. Durch Kochen des Aethers mit 2 Mol. Benzoylchlorid und etwas Chloroform dargestellt, bildet in Chloroform leicht, in Alkohol schwer lösliche Prismen vom Schmelzpunkt 101° bis 102°.

Aethylkomenaminsäure¹³⁾ 16) $C_5H_9NO_4 + 2H_2O$. Komenensäure giebt beim Erhitzen mit Aethylamin und Wasser die obige Säure, die mit Hilfe ihres Bleisalzes gereinigt wird. Sie bildet grosse, farblose, an der Luft verwitternde Prismen, schmilzt bei 210° unter Gasentwicklung und giebt mit Eisenchlorid eine violette Färbung.

Das Bleisalz $C_5H_7NO_4Pb + 2H_2O$ bildet kleine farblose Nadelchen.

Der Aethyläther $C_{10}H_{13}NO_4 + H_2O$ wird in Form seines Chlorhydrats durch Einleiten von Salzsäure in eine alkoholische Suspension der Säure auf dem Wasserbade erhalten und nach Zusatz von Aetznatron beim Verdunsten in farblosen, bei 114° bis 115° schmelzenden Nadeln gewonnen. Sein salzsaures Salz bildet zu kugelförmigen Aggregaten vereinigte, farblose Nadelchen, die sehr leicht in Wasser, schwerer in Alkohol löslich sind.

Phenylkomenaminsäure $C_{12}H_9NO_4 + H_2O$. Durch Kochen von Komenensäure, Anilin und Wasser wird sie in farblosen, in Wasser ziemlich leicht löslichen Tetraedern erhalten, die ebenfalls mit Eisenchlorid eine violette Färbung geben.

Monochlorkyaminensäure¹⁴⁾ $C_5H_8ClNO_4 + H_2O$ ist eines der Einwirkungsproducte von Phosphorpentachlorid auf Komenaminsäure und wird aus den Mutterlaugen der Monochlor- γ -oxypicolinsäure durch Eindampfen und Verwandlung in das Ammonium- und Bariumsalz gewonnen. Diese ihrer Constitution nach nicht aufgeklärte Säure besteht aus schönen, weissen, seidenglänzenden, weichen Blättchen vom Schmelzpunkt 186°, löst sich schwer in kaltem, leicht in heissem Wasser und in Salzsäure. Ihren Namen trägt sie nach der prachtvoll blauen Färbung, die sie mit Eisenchlorid giebt. Sie scheint eine einbasische Säure zu sein.

Bariumsalz $(C_7H_7ClNO_2 \cdot CO_2)_2Ba + aq.$ Krystallisirt aus einer mit Barium-

carbonat neutralisirten Lösung der Säure in kleinen weissen, zu kugeligen Aggregaten vereinigten Prismen; in Wasser löst es sich ziemlich leicht.

Das Silbersalz $C_7H_7ClNO_2 \cdot CO_2Ag$, durch Fällern des Bariumsalzes mit Silbernitrat gewonnen, ist ein beim Kochen mit Wasser zersetzliches Pulver.

Oxykomazin $C_{10}H_7N_3O$. Komenaminsaures Ammon wird unter vermindertem Luftdruck im Kohlensäurestrom destillirt und die übergehende Base, das Oxykomazin, mittelst ihres salzsauren Salzes gereinigt. Es krystallisirt aus Alkohol in farblosen, langen, vierseitigen Prismen, ist in kaltem Wasser, Aether, Benzol und Schwefelkohlenstoff fast unlöslich, schmilzt erst bei etwa 360° und sublimirt, noch höher erhitzt, theilweise unzersetzt. Es reagirt deutlich alkalisch und hat giftige Eigenschaften. Es wird von Säuren unter Bildung gelber Salze aufgenommen, die in verdünnter wässriger Lösung schön hellgrüne, in stark saurer Lösung azurblaue Fluorescenz zeigen. Auch von kaustischen Alkalien wird es, besonders in der Hitze, reichlich mit hellgelber Farbe und bläulicher Fluorescenz gelöst. Gegen concentrirte Salzsäure ist es noch bei 230° beständig, bei der Reduction liefert es Amidoxyppyridin und Piperidin.

Salzsaures Salz $C_{10}H_7N_3O \cdot 2HCl$. Krystallisirt aus Wasser in hellgelben, sechsseitigen, schiefen Prismen, die leicht in Wasser, schwer in Alkohol und nicht in Aether und Benzol löslich sind, schmilzt gegen 265° zu einer rothen Flüssigkeit und sublimirt schon unterhalb des Schmelzpunktes.

Golddoppelsalz. In kaltem Wasser ziemlich schwer lösliche, orangefarbene, verfilzte Nadelchen.

Das Platindoppelsalz $C_{10}H_7N_3O \cdot 2HCl \cdot PtCl_4$ bildet hellgelbe, verfilzte Nadelchen, ist in kaltem Wasser fast unlöslich und krystallisirt aus heissem salzsäurehaltigen in kurzen hellgelben Prismen.

Das Jodhydrat stellt lange gelbe, seidenglänzende, wasserfreie Nadeln dar, das Nitrat ist ziemlich schwer in kaltem Wasser löslich.

Sulfat $C_{10}H_7N_3O \cdot H_2SO_4 + 3H_2O$. Grosse gelbe Tafeln, die entwässert gegen 295° schmelzen und sich sehr leicht in Wasser, nur wenig in Alkohol lösen.

Silbersalz $C_{10}H_7N_3OAg$. Aus der siedenden ammoniakalischen Lösung des Oxykomazins durch Zusatz von Silbernitrat gewonnen, bildet es schwefelgelbe, mikroskopische, kurze Prismen, die in Wasser und kaltem Ammoniak unlöslich sind, von heisser Salpetersäure unter Bildung einer in Nadelbüscheln krystallisirenden Verbindung von Oxykomazinnitrat und Silbernitrat aufgenommen werden.

Mit gelbem Blutlaugensalz entsteht ein Niederschlag dunkelrother, vierseitiger Prismen, mit Pikrinsäure, Zinnchlorür, Jodwismuth-Jodkalium schön krystallisirende Doppelverbindungen.

Als eine Dioxypicolinsäure¹³⁾ sind wohl ebenfalls die aus Komansäure und Hydroxylamin entstehenden schwer löslichen, gelblichen, gezackten Nadelchen und Prismen anzusprechen, die mit rauchender Salzsäure bei 200° unter Kohlensäureabspaltung in die basische Verbindung $C_8H_6NO_4$ übergehen und bei der Reduction β -Oxympicolinsäure liefern.



(s. Bd. IV, S. 300).

Die von Ost näher untersuchte und durch Oxydation von Komenaminsäure mit Kaliumpermanganat erhaltene Säure giebt mit ammoniakalischem Chlorbarium eine kornblumenblaue Fällung, mit Eisenchlorid eine indigblaue Färbung. Sie löst sich nur wenig in Alkohol, fast gar nicht in Aether. Durch Einwirkung von Brom entsteht die

Bromoxykomenaminsäure $C_8H_4BrNO_6 + 2H_2O$, welche aus Wasser in haarfeinen Nadeln krystallisirt und selbst in sehr verdünnter Lösung Silbernitrat reducirt und mit Eisenchlorid eine tiefblaue Färbung giebt.

Beim Erhitzen geht die Oxykomenaminsäure in Trioxypyridin über und durch Salpetersäure wird sie zur

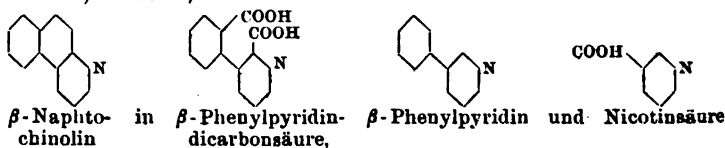
Azoncarbonsäure = Oxyppyridinchinoncarbonsäure $C_8H_5NO_6 + 2H_2O$ oxydirt. Dieselbe bildet orangerothe Tafeln, die leicht in Wasser und warmem Alkohol, schwerer in Eisessig und nicht in Aether löslich sind. Ueber 100° erleidet sie Zersetzung und wird mit schwefliger Säure zur Oxsäure reducirt.

b) *Nicotinsäure*  NC(=O)O. Diese wegen ihrer Abstammung aus dem Nicotin

so benannte Säure wurde zuerst von Huber¹⁷⁾ aus diesem Alkaloid durch Oxydation mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure dargestellt und als eine Amidosäure bezeichnet, später von Weidel¹⁸⁾ aus Nicotin mit Salpetersäure erhalten und mit der Formel $C_{10}H_8N_2O_3$ belegt, aber erst von Laiblin¹⁹⁾, der mit Kaliumpermanganat oxydirte, wurde ihre Natur als Pyridinmonocarbonensäure festgestellt. Sie entsteht ferner durch Oxydation von Bromnicotin²⁰⁾ mit Kaliumpermanganat, auf dieselbe Weise aus dem im Thierölpicolin vorkommenden β -Picolin¹⁾²¹⁾ und aus synthetischem β -Picolin²¹⁾, aus dem Thieröllutidin²²⁾ und dem aus Cinchonin und Brucin erhaltenen β -Lutidin²³⁾²⁴⁾²⁵⁾ sowie aus dem beim Durchleiten von Nicotin durch ein glühendes Rohr gewonnenen Collidin. Ferner bildet sie sich bei der Oxydation von β -Phenylpyridin und β -Phenylpyridincarbonensäure⁷⁾, von m-Dipyridyl²⁶⁾, von Phenylpyridylketon²⁹⁾ und von Thiotetrapyridin³⁰⁾. Aus den Polycarbonensäuren, welche eine Carboxylgruppe in der Metastellung zum Stickstoff haben, entsteht sie durch Kohlensäureabspaltung (oft schon beim blossen Erhitzen), so aus Chinolinsäure³¹⁾³²⁾³³⁾³⁴⁾³⁵⁾, Cinchomeronsäure³²⁾, Isocinchomeronsäure²²⁾³⁶⁾, Dinicotinsäure³⁷⁾, Berberonsäure³⁸⁾. Endlich kann sie aus dem Nicotinsäurecyanid³⁹⁾ mit concentrirter Salzsäure und aus der Chlornicotinsäure⁴⁰⁾ durch Reduction mit Zinn und Salzsäure erhalten werden.

Die Darstellung wurde bei Picolinsäure beschrieben. Chemisch reine Nicotinsäure gewinnt man nach Ost³⁾ am besten durch Erhitzen von Chinolinsäure mit Salzsäure auf 180°.

Die Constitution der Nicotinsäure wurde experimentell zuerst von Skraup und Cobenzl⁷⁾ bewiesen, indem sie



überführten.

Die Nicotinsäure krystallisirt aus concentrirter Lösung in weissen, matten Nadeln, aus verdünnter in weissen, kugeligen Krystallaggregaten von stark und rein saurem Geschmack. Sie enthält kein Krystallwasser und schmilzt nach Laiblin¹⁹⁾ bei 225° bis 227°, nach Weidel¹⁾ bei 228° bis 229°. Durch geringe Verunreinigungen wird ihr Schmelzpunkt um 30° bis 40° herabgedrückt. Sie sublimirt vollständig, löst sich schwer in kaltem, leicht in heissem Wasser und heissem Alkohol, fast gar nicht in Aether. Die wässrige Lösung der Säure giebt mit Silberlösung eine weisse Fällung, mit ammoniakalischer Bleilösung einen weissen, krystallinischen (Unterschied von Picolinsäure) und mit Kupferacetat einen lichtblauen, auch in viel Wasser unlöslichen Niederschlag.

Bei der trocknen Destillation ihres Kalksalzes oder beim Erhitzen der Säure mit alkoholischem Kali oder Salzsäure liefert sie Pyridin, ebenso zerfällt sie mit Brom und Wasser bei 120° in Pyridin, Bromoform und Bromwasserstoff. Mit Natriumamalgam¹⁾ wird eine wohl mit der aus Picolinsäure entstehenden identische, stickstofffreie Säure erhalten.

Die Nicotinsäure bildet mit Basen wie mit Säuren Salze¹⁾¹⁹⁾⁴¹⁾.

Ammoniumsalz. Kleine, matte Nadeln. — Calciumsalz $(C_6H_4N_2O_2)_2Ca + 5H_2O$. Entsteht durch Neutralisiren der Säure mit Kalkmilch und bildet farblose, schiefe Prismen, die, einmal gebildet, in Wasser schwer löslich sind. Sie gehören dem klinorhombischen System an, ihr Axenverhältniss ist $a : b : c = 1,5372 : 1 : 0,8293$, $\beta = 62^\circ 50'$. — Kaliumsalz $C_6H_4N_2O_2K$. Kleine, farblose, fettige Blättchen, die leicht in heissem Alkohol, schwer in Aether löslich sind und an feuchter Luft zerfliessen. — Magnesiumsalz. Prismatische Nadeln. — Silbersalz $C_6H_4N_2O_2Ag$. Wird aus dem Calcium- oder Kaliumsalz durch genaues Ausfällen mit Silbernitrat dargestellt und krystallisirt in langen, verfilzten, farblosen, nahezu licht- und luftbeständigen Nadeln.

Chlorhydrat $C_6H_5N_2O_2 \cdot HCl$. Krystallisirt beim freiwilligen Eindunsten der salzsauren Lösung in grossen, glänzenden, wasserfreien Prismen, welche dem schiefeprismatischen System angehören ($a : b = 1,0619 : 1$; $ac = 80^\circ 37'$; beobachtete Flächen: 001.100.010.110). — Platindoppelsalz $(C_6H_5N_2O_2 \cdot HCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$. Grosse, orangerothe, schiefeprismatische Krystalle ($a : b : c = 1,6233 : 1 : 1,8251$). Spec. Gew. 2,1297 bei 21,8°, bezogen auf Wasser von derselben Tem-

peratur. — Golddoppelsalz $C_6H_5NO_2 \cdot HCl \cdot AuCl_3$. Fällt aus der concentrirten salzsauren Lösung der Säure auf Zusatz von Goldchlorid in kleinen gelben, in allen Lösungsmitteln leicht löslichen Blättchen vom Schmelzpunkt 207^0 aus.

Bromhydrat $C_6H_5NO_2 \cdot HBr$. Gekrümmte, zu Rosetten vereinigte Tafeln.

Nitrat. Krystallisirt beim Abkühlen der heissen salpetersauren Lösung in farblosen Blättern oder kurzen Prismen. — Sulfat. Wird aus mässig concentrirter, schwefelsaurer Lösung durch Alkohol gefällt und löst sich sehr leicht in Wasser.

Aethyläther. Entsteht durch Einwirkung von Alkohol auf das salzsaure Nicotinsäurechlorid und wird durch Natronlauge als stark riechendes Oel abgeschieden.

Nicotinsäuremethylumjodid⁴²⁾. Bildet sich durch Einwirkung von Methyljodid bei 100^0 auf Nicotinsäure oder Chinolinsäure bei Gegenwart von Methylalkohol.

Nicotinsäuremethyläthermethylchlorid⁴¹⁾ $C_5H_4(COOCH_3)N \cdot CH_3Cl$. Es wird durch Digeriren von nicotinsaurem Kalium mit überschüssigem Methyljodid bei 150^0 und Schütteln der wässrigen Lösung mit Chlor Silber erhalten und giebt mit Platinchlorid ein zuweilen mit 1 Mol. Wasser krystallisirendes Platindoppelsalz $[C_5H_4(COOCH_3)N \cdot CH_3Cl]_2PtCl_4$. Bei der Behandlung mit Silberoxyd wird der Aether sofort verseift, und es entsteht das in langen glänzenden Nadeln krystallisirende

Methylbetain der Nicotinsäure $C_7H_7NO_2 + H_2O = \text{Pyridinium-Nicotinate}$. Hiermit

identisch ist das aus dem Bockshornsamem gewonnene Trigonellin⁴³⁾⁴⁴⁾.

Aus Alkohol krystallisirt es in farblosen, flachen Prismen, die sehr hygroskopisch sind, in Wasser ist es sehr leicht löslich, weniger in Alkohol und gar nicht in den übrigen gebräuchlichen Lösungsmitteln. Etwas über 100^0 verliert es sein Wasser, schmilzt wasserhaltig bei 130^0 , entwässert erst bei 218^0 unter Aufschäumen. Es reagirt neutral und giebt mit Säuren sauer reagirende Salze. Beim Einkochen mit Kalilauge oder Barytwasser wird Methylamin abgespalten und es entsteht eine Silberlösung reducirende Säure.

Das salzsaure Salz $C_7H_7NO_2 \cdot HCl$ bildet flache, wasserfreie Säulen oder Tafeln, ist luftbeständig, nicht hygroskopisch, aber leicht in Wasser, schwer in Alkohol löslich.

Das Platindoppelsalz $(C_7H_7NO_2 \cdot HCl)_2PtCl_4 (+ H_2O)$, in alkoholischer Lösung dargestellt, krystallisirt aus Wasser in derben, wasserfreien Prismen (zuweilen auch mit 1 Mol. Wasser).

Mit Goldchlorid giebt die Lösung des salzsauren Salzes zwei Golddoppelsalze. Das eine krystallisirt aus heisser verdünnter Salzsäure in vierseitigen Blättchen oder flachen Prismen, die bei 198^0 schmelzen und die Zusammensetzung $C_7H_7NO_2 \cdot HCl \cdot AuCl_3$ haben. Mit heissem, sehr wenig Salzsäure enthaltendem Wasser gehen sie in das zweite $(C_7H_7NO_2)_4 \cdot 3HCl \cdot 3AuCl_3$ über, welches bei 186^0 schmelzende, feine Nadeln bildet.

Das Nitrat stellt Blättchen, das Sulfat Nadeln dar; beide sind sehr leicht in Wasser, wenig in Alkohol löslich⁴⁵⁾.

Nicotinsäurechlorid¹⁹⁾ $C_5H_4N \cdot COCl$. Es entsteht durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf nicotinsaures Kalium unter Abschluss feuchter Luft. Das so entstehende salzsaure Salz ist sehr zersetzlich, sublimirt beim vorsichtigen Erwärmen und ist in Aether, Chloroform, Benzol und Petroläther nahezu unlöslich.

Nicotinsäurenitril³⁹⁾ (Cyanpyridin) $C_5H_4(CN)N$ wird durch trockne Destillation von β -pyridinsulfosaurem Natrium mit 3 Thln. Cyankalium erhalten und krystallisirt aus Ligroin in zolllangen, glänzenden Prismen, die bei 48^0 bis 49^0 schmelzen und leicht in fast allen Lösungsmitteln, nur in Ligroin etwas schwerer, löslich sind. Durch Erhitzen mit concentrirter Salzsäure wird es zu Nicotinsäure verseift.

Das salzsaure Salz bildet farblose Nadeln, das Platindoppelsalz concentrisch gruppirte, in Wasser ziemlich schwer lösliche Nadeln.

Halogenderivate der Nicotinsäure.

$\alpha'\beta$ -Chlornicotinsäure⁴⁰⁾ $C_6H_3ClN(COOH) = \text{2-Chlor-3-pyridincarbonsäure}$. Sie ent-

steht durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Oxynicotinsäure bei 120^0 bis 130^0 und bildet, aus heissem Wasser umkrystallisirt, glänzende Blättchen, die bei vorsichtigem Erhitzen sublimiren und bei 199^0 unter Zersetzung schmelzen. In

warmem Wasser, Aether, Alkohol, Eisessig ist sie leicht löslich, schwer in Chloroform und Benzol. Von concentrirter Salzsäure wird sie leicht aufgenommen, beim Verdunsten mit Wasser aber unverändert abgeschieden. Die wässrige Lösung giebt mit Kupferacetat einen blassgrünen Niederschlag; durch Kochen mit alkoholischem Kali und durch Reductionsmittel entstehen chlorfreie Substanzen.

Dichlornicotinsäure⁹⁾ $C_5H_2Cl_2N(COOH)$. Nicotinsäure liefert bei der Behandlung mit Phosphorpentachlorid ein Oel, das nach der Destillation im Wasserstoffstrom durch Kochen mit 80 proc. Schwefelsäure in wenig Trichlorpyridin (?), Monochloroxynicotinsäure und Dichlornicotinsäure übergeführt wird. Nach dem Eintragen des Reactionsproductes in Wasser lässt sich das erste mit Chloroform extrahiren, die Chloroxysäure bleibt ungelöst und die Dichlorsäure wird aus den wässrigen Mutterlaugen mit Aether aufgenommen und aus Chloroform und dann aus Wasser umkrystallisirt. Dichlornicotinsäure bildet weisse, zu Warzen gruppirte Nadelchen vom Schmelzpunkt 138°. Die Salze sind in Wasser leicht löslich.

Der Aethyläther $C_5H_2Cl_2N(COOC_2H_5)$ wird durch Sättigen der alkoholischen Lösung der Säure mit Chlorwasserstoff in büschelförmig vereinigten, farblosen, prismatischen Nadeln erhalten, die bei 50° schmelzen, sehr schwer in Wasser, leicht in Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol und Ligroin löslich sind.

Bromnicotinsäure³⁴⁾ $C_5H_3BrN(COOH)$; entsteht durch Erhitzen der Bromchinolinsäure über ihren Schmelzpunkt, schmilzt bei 183° und enthält das Brom wahrscheinlich in der γ -Stellung.

Oxynicotinsäuren.

α -Oxy- β -nicotinsäure⁴⁵⁾ $C_6H_5NO_3 =$ . Sie entsteht durch

drei- bis vierstündiges Erhitzen der Oxyisochinomeronsäure mit Eisessig und etwas Essigsäureanhydrid auf 210°, stellt äusserst feine, lebhaft glänzende, weisse Nadeln dar, schmilzt bei 256° (uncorr.) und zersetzt sich beim höheren Erhitzen in α -Oxypyridin und Kohlensäure. In kaltem Wasser ist sie schwer, leichter in heissem löslich; ihre wässrige Lösung wird durch Ferrosulfat schwach gelblich, durch Eisenchlorid nicht gefärbt.

Silbersalz $C_6H_4NO_3Ag$. Weisse, feine, seidenartig glänzende Nadeln; entsteht durch Versetzen der mit Ammoniak neutralisirten Lösung der Säure mit Silbernitrat.

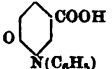
α' -Oxy- β -nicotinsäure^{46) 47) 48)} $C_6H_5NO_3 =$ . Wurde zuerst

durch Kohlensäureabspaltung aus der Oxychinolinsäure beim Erhitzen mit Wasser auf 195° erhalten und entsteht ferner⁴⁰⁾ bei der Einwirkung von Ammoniak oder Ammoniumcarbonat auf Cumalinsäure.

Zur Darstellung wird 1 Thl. Cumalinsäuremethyläther allmählich in 15 Thl. kaltes 15 procentiges Ammoniak eingetragen, nach erfolgter Lösung 5 Minuten lang gekocht und die Oxynicotinsäure durch concentrirte Salzsäure ausgefällt. Sie bildet farblose, wasserfreie Krystalle, die bei 303° unter Bräunung und Zersetzung schmelzen, beim vorsichtigen Erhitzen unzersetzt sublimiren; selbst in kochendem Wasser ist sie schwer löslich, fast unlöslich in Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol, leichter wird sie von sauren Lösungsmitteln aufgenommen. Aus concentrirter Salzsäure lässt sie sich unverändert umkrystallisiren; ihre wässrige Lösung giebt mit Kupferacetat beim Kochen ein blassgrünes Kupfersalz, die Alkalisalze krystallisiren gut, das Bleisalz $(C_6H_4NO_3)_2Pb + 2\frac{1}{2}H_2O$ bildet weisse Nadeln, das Silbersalz ist amorph. Beim Destilliren mit Zinkstaub entsteht Pyridin, über ihren Schmelzpunkt erhitzt, liefert sie α -Oxypyridin und mit Phosphorpentachlorid Chlornicotinsäure. Sie ist wahrscheinlich ein Pyridinderivat.

Methyloxynicotinsäure⁴⁰⁾ $C_7H_7NO_3 + H_2O =$ . Sie entsteht

durch Methylierung von Oxynicotinsäure und durch Condensation von Cumalinsäure mit Methylamin und bildet flache, atlasglänzende Nadeln mit 1 Mol. Krystallwasser, welches schon im Vacuum entweicht. Sie schmilzt bei 237° bis 238°, löst sich fast gar nicht in kaltem, reichlich in kochendem Wasser, ferner in Alkohol, Aether und Eisessig, nicht aber in Chloroform und Benzol. Sie hat kaum basische Eigenschaften. Beim Kochen mit Wasser und Natriumamalgam entweicht Methylamin⁴⁹⁾.

Phenyloxynicotinsäure ⁴⁰⁾ $C_{12}H_9NO_3 =$  bildet, durch Kochen

des Cumalanilidsäuremonomethyläthers mit mässig concentrirter Natronlauge erhalten, glänzende, weisse Nadeln vom Schmelzpunkt 275° bis 280° , die beim vorsichtigen Erhitzen in baumwollartigen Nadelchen sublimiren. Sie ist in heissem Wasser, Alkohol und Eisessig löslich, fast unlöslich in Chloroform, Aether und Benzol; aus der concentrirten salzsauren Lösung wird sie durch Wasser unverändert ausgefällt; mit Kupferacetat giebt sie beim Kochen einen schwer löslichen Niederschlag. Mit concentrirter Salzsäure spaltet sie bei 200° Kohlensäure ab unter Bildung des aus Aether schön krystallisirenden α -Phenylpyridons. Durch Reduction mit Natriumamalgam entsteht Anilin.

Bromoxynicotinsäure ⁴⁹⁾ $C_8H_2BrN \begin{Bmatrix} OH(u') \\ COOH(\beta) \end{Bmatrix}$. Sie wird durch Verseifen ihres Methyläthers mit Natronlauge gewonnen und krystallisirt beim schnellen Abkühlen ihrer heissen wässrigen Lösung in langen, dünnen Nadeln, die beim Kochen mit wenig Wasser oder beim langsamen Erkalten der wässrigen Lösung in stark lichtbrechenden, rhombischen Tafelchen erhalten werden. Sie schmilzt bei 296° , ist selbst in kochendem Wasser schwer, fast gar nicht in Aether, Alkohol und Eisessig löslich.

Der Methyläther $C_8H_2Br(OH)N.CO OCH_3$ entsteht durch Eintragen von Bromcumalinsäuremethyläther in zwei Theile concentrirten Ammoniaks und stellt asbestartige, glänzende, biegsame Nadeln vom Schmelzpunkt 221° bis 222° dar; er ist in kalten Lösungsmitteln unlöslich, wird aber von heissem Wasser, Alkohol und Eisessig aufgenommen; aus der alkalischen Lösung wird er durch Kohlensäure, aus der ammoniakalischen schon beim Kochen ausgefällt.

Bromphenoxynicotinsäure ⁴⁹⁾ $C_9H_3BrO(COOH)NC_6H_5$. Ihr Methyläther $C_9H_3BrO(COOCH_3)NC_6H_5$ wird durch Versetzen der alkoholischen Lösung des Bromcumalinsäuremethyläthers mit Anilin erhalten und krystallisirt in weissen, stark glänzenden Nadeln, die bei $183,5^{\circ}$ schmelzen, unzersetzt destilliren und einen an faules Obst erinnernden Geruch besitzen. Er löst sich in Alkohol, Aether und Chloroform, nicht in Wasser. Durch Erwärmen mit alkoholischem Natron entsteht die freie Säure.

Monochloroxynicotinsäure ⁹⁾ $C_8H_2Cl(OH)(COOH)N$. Darstellung s. bei Dichlornicotinsäure. Sie bildet monokline Prismen und Nadeln ohne Krystallwasser, die bei 302° schmelzen, sich schwer in kaltem, leicht in heissem Wasser und Alkohol, nicht in Aether und Chloroform lösen. Mit Silbernitrat giebt die wässrige Lösung einen in heissem Wasser und Ammoniak löslichen Niederschlag, mit Eisenchlorid eine schmutzig rothe Färbung.

Das Bariumsalz, vermittelt Bariumcarbonat gewonnen, stellt farblose, rhombische, schwer in kaltem, leichter in heissem Wasser lösliche Prismen dar.

c) Isonicotinsäure ²²⁾, γ -Pyridincarbonensäure ⁵⁰⁾, Pyrocinchomeronsäure ³²⁾ .

Diese dritte isomere Pyridinmonocarbonensäure wurde zuerst von Skraup ⁵⁰⁾ durch Erhitzen von α -Pyridintricarbonsäure und fast gleichzeitig von Hoogewerff und van Dorp ³²⁾ durch Schmelzen der Cinchomeronsäure neben Nicotinsäure erhalten.

In beiden Fällen werden die nicht in der γ -Stellung stehenden Carboxyle als Kohlensäure abgespalten. Auf dieselbe Weise entsteht sie ferner aus Lutidinsäure ²²⁾ ⁵¹⁾ ⁵²⁾, aus der Berberonsäure ³⁸⁾ und der $\alpha\gamma\alpha'$ -Pyridintricarbonsäure ⁵⁴⁾. Des weiteren bildet sie sich bei der Oxydation der in der γ -Stellung alkylirten Pyridinbasen mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung, so wurde sie erhalten aus dem in Steinkohlentheer (Basenfraction 130° bis 140°) vorkommenden γ -Picolin ⁵⁾ ⁴⁾, aus Thieröl- ²²⁾ und Steinkohlentheerlutidin, γ -Aethylpyridin ⁵⁾ und γ -Isopropylpyridin ⁵⁶⁾, aus γ -Phenylpyridin ⁵⁶⁾ und endlich aus γ -Dipyridyl und Isonicotin ⁵⁷⁾. Behrman und Hofmann konnten die aus Citrazinsäure gewonnene Dichlorpyridincarbonensäure durch drei- bis vierstündiges Erhitzen mit Jodwasserstoff auf 170° bis 180° in Isonicotinsäure überführen.

Ihre Darstellung geschieht durch Oxydation der Lutidine ²²⁾ (wobei sie freilich nicht als Hauptproduct auftritt), in ähnlicher Weise wie die der Picolinsäure aus dem Picolin, nur werden die von 150° bis 170° siedenden Basen des animalischen Theers und auf je 50 g derselben 300 g Kaliumpermanganat angewendet und die einzelnen Säuren durch Ueberführung in ihre Bleisalze vermittelt Bleicarbonat

getrennt. Lutidinsäures und isocinchomeronsäures Blei scheiden sich beim Erkalten aus, während die Salze der Isonicotinsäure und Nicotinsäure gelöst bleiben. Letztere werden mit Schwefelwasserstoff zerlegt, die freien Säuren durch Umkristallisieren und Verwandlung in die Bleisalze gereinigt und durch ihre verschiedene Löslichkeit in Alkohol getrennt. In kleinerer Menge wird sie passend durch vorsichtiges Schmelzen von Cinchomeronsäure³²⁾ bis zum Aufhören der Kohlensäureentwicklung und rasche Destillation gewonnen. Sie lässt sich leicht durch Sublimation reinigen⁵⁹⁾.

Die Isonicotinsäure²²⁾ stellt feine, farblose, zu Büscheln vereinigte Nadelchen oder oft warzenförmige Krystallaggregate dar, die angenehm sauren Geschmack besitzen und beim Erhitzen im offenen Röhrchen, ohne zu schmelzen, in schönen Prismen sublimieren, im zugeschmolzenen aber bei 309,5° schmelzen [nach Ladenburg⁶⁹⁾ bei 306°, nach Skraup⁵⁰⁾ bei 305° und nach Hoogewerff und van Dorp³²⁾ bei 298° bis 299°]. Sie löst sich schwer in kaltem, etwas leichter in siedendem Wasser, ist selbst in heissem Alkohol fast unlöslich, ebenso in Aether und Benzol. Von verdünnten Säuren wird sie leicht aufgenommen; mit Silbernitrat giebt sie einen weissen gallertartigen, aus heissem Wasser sich krystallinisch abscheidenden Niederschlag; Bleisäsig und Bleizucker fällen die Säure nicht, Ferrosulfat erzeugt keine Färbung. Durch Einwirkung von Natriumamalgam entsteht eine stickstofffreie Säure.

Isonicotinsäure Salze²²⁾.

Ammoniumsalz $C_6H_4NO_2(NH_4)$. Feine, seidenglänzende, zu Krusten verwachsene Nadeln ohne Krystallwasser.

Calciumsalz $(C_6H_4NO_2)_2Ca + 4H_2O$. Entsteht durch Absättigen einer wässrigen Lösung der Säure mit Calciumcarbonat und setzt sich beim Eindunsten in feinen, weissen, seidenglänzenden, in Wasser ziemlich leicht löslichen Nadeln ab. Hoogewerff und van Dorp³²⁾ erhielten aus dem Kaliumsalz mit Chlorcalcium ein in langen Nadeln krystallisirendes Salz mit 2 Mol. Wasser.

Kupfersalz⁶⁰⁾ $(C_6H_3NO_2)_2Cu + 4H_2O$; wird durch Füllen einer heissen concentrirten Lösung der Isonicotinsäure mit Kupferacetat erhalten und bildet blaugrüne, unregelmässig sechsstellige Blättchen, die in Wasser fast unlöslich sind.

Chlorhydrat $C_6H_5NO_2 \cdot HCl$. Beim Verdunsten der salzsauren Lösung der Säure setzen sich grosse glänzende, scheinbar monokline Säulen ab, die an der Luft bald opak werden, obwohl sie wasserfrei sind. Eine Krystallmessung ergab: System: triklin, pseudomonoklin. $a : b : c = 1,0788 : 1 : 1,0500$, $\alpha = 90^\circ 13'$, $\beta = 120^\circ 52,6'$, $\gamma = 89^\circ 44,4'$, Flächen: (100) (001) (101) (101) (201) (110) (110) (111) (111) (121).

Platindoppelsalz $(C_6H_4NO_2 \cdot HCl)_2PtCl_4 + H_2O$. Grosse, lichterorange-gelbe, stark glänzende, scheinbar monokline, in Wirklichkeit triklone Krystalle [$a : b : c = 1,4980 : 1 : 1,8508$, $\alpha = 89^\circ 48'$, $\beta = 124^\circ 26'$, $\gamma = 90^\circ 23'$. Flächen: (001) (101) (110) (110) (111) (111)]. Spec. Gew. = 2,1568. In Wasser ziemlich schwer löslich.

Dichlorisonicotinsäure⁵⁸⁾ $C_6H_3Cl_2NO_2 =$ . Sie entsteht aus

Citrazinsäure durch drei- bis vierstündiges Erhitzen mit Phosphorpentachlorid und etwas Phosphoroxchlorid auf 250°, bildet farblose, bei 210° schmelzende Blättchen, und löst sich schwer in kaltem, leichter, aber doch nur wenig, in siedendem Wasser, mässig in kaltem, reichlich in heissem Alkohol und ausserordentlich leicht in Aether. Von concentrirter Schwefelsäure wird sie bei gelindem Erwärmen aufgenommen, durch Wasser aber unverändert wieder ausgefällt. Beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure wird sie zu Isonicotinsäure und bei Zusatz von etwas Phosphor zu γ -Picolin reducirt. Ihr Silbersalz $C_6H_2Cl_2N(COOAg)$, aus dem Ammoniumsalz mit Silbernitrat gewonnen, krystallisirt aus siedendem Wasser in prachtvollen, farblosen Nadeln.

α' -Dioxyisonicotinsäure⁵⁸⁾, Citrazinsäure $C_6H_5NO_4 =$ 

Diese mit der von How⁶¹⁾ entdeckten Komenaminsäure isomere Verbindung wurde zuerst von Behrmann und Hofmann⁶⁸⁾ aus den Amidn der Citronensäure durch Erhitzen mit Salz- oder Schwefelsäure erhalten. Das Citramid spaltet hierbei Ammoniak, die Citrodiaminsäure Wasser und Ammoniak, und die Citromon-

aminsäure Wasser ab. Das durch Einwirkung von Ammoniak auf Acetylcitronensäureäther⁶²⁾ und Aconitsäureäther⁶³⁾ entstehende Citrazinsäureamid liefert beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure in offenen Gefäßen ebenfalls leicht die freie Säure. Zur Darstellung⁶⁴⁾ genügt es, die Lösung des Citronensäuremethyläthers in Ammoniak zur Syrupconsistenz einzudampfen, mit 70- bis 75 proc. Schwefelsäure auf etwa 130° zu erhitzen und nach dem Erkalten in das zwei- bis dreifache Volumen Wasser zu gießen.

Die Citrazinsäure bildet ein schwach gefärbtes Pulver, welches selbst in siedendem Wasser nur äusserst wenig löslich ist. In siedender concentrirter Salzsäure löst sie sich spärlich und fällt beim Erkalten in mikroskopischen Platten aus, aus der Lösung in concentrirter Schwefelsäure scheidet sie sich auf Zusatz von Wasser unverändert ab. Die Lösung ihrer Salze färbt sich an der Luft schnell bläulich; ein Stäubchen der Säure färbt eine heisse neutrale Lösung von Kalium- oder Natriumnitrit tiefblau. Sie zersetzt sich erst über 300° ohne zu schmelzen. Mit Zinn und Salzsäure wird sie zu Tricarballysäure reducirt, mit Phosphorpentachlorid in eine Dichlorisonicotinsäure verwandelt.

Salze der Citazinsäure.

Die Alkalisalze sind sehr löslich, das Ammoniaksalz bildet beim Eindampfen die Säure zurück, das schwer lösliche Barium- und Calciumsalz fällt aus warmen verdünnten Lösungen in feinen Nadeln, welche nach der Formel $C_6H_5M''NO_4 + \frac{1}{2}H_2O$ zusammengesetzt zu sein scheinen. An der Luft, besonders in feuchtem Zustande, werden diese Salze schnell blau oder blaugrün. Das Bleisalz ist ein gelblicher, das Kupfersalz ein brauner, das Silbersalz ein zeisig-gelber, leicht zersetzlicher Niederschlag.

Methyläther $C_6H_2(OH)_2N(COOCH_3)$. Wird durch Einleiten von Salzsäure in die methylalkoholische Suspension der Säure erhalten und bildet glänzende Blättchen, welche sich über 220° unter Bräunung zersetzen. Die ammoniakalische Lösung giebt mit Metalllösungen ähnliche Niederschläge wie die Citrazinsäure.

Der Aethyläther $C_6H_2(OH)_2N(COOC_2H_5)$ entspricht nach Darstellung und Verhalten der Methylverbindung vollständig.

Die Acetylverbindung $C_6H_2(OCOCH_3)_2N(COOH)$ entsteht durch Lösen der Säure in kochendem Essigsäureanhydrid.

Citrazinsäureamid^{62) 63)} $C_6H_2(OH)_2N(CONH_2)$. Lässt man Acetylcitronensäureäther oder Aconitsäureäther mit starkem wässerigen Ammoniak bis zur Lösung stehen, dampft den grössten Theil des Ammoniaks auf dem Wasserbade ab und versetzt mit Salzsäure, so fällt das Amid aus. Aus viel siedendem Wasser krystallisirt es in schwach gefärbten, mikroskopischen Krystallen, aus seiner Lösung in concentrirten Mineralsäuren fällt es auf Zusatz von Wasser unverändert wieder aus. Beim Versetzen der ammoniakalischen Lösung mit Chlorbarium und Chlorcalcium scheiden sich die entsprechenden Salze in schwach gefärbten Nadeln ab; das Bariumsalz hat, bei 100° getrocknet, die Zusammensetzung $(C_6H_6N_2O_3)_2Ba + 2H_2O$; das Silbersalz ist ein unbeständiger, gelblich-weisser Niederschlag.

Mit Brom und Chlor liefert das in concentrirter Salzsäure gelöste Amid gelbe, krystallinische Niederschläge von der Zusammensetzung $C_6H_2Br_3N_2O_3$ und $C_6H_2Cl_3N_2O_3$, die in Alkali leicht löslich sind und beim Erhitzen mit demselben Ammoniak entwickeln. Die Bromverbindung zersetzt sich leicht beim Kochen mit Wasser unter Kohlensäureentwicklung, das Chlorderivat ist etwas beständiger; mit Anilin, o-Toluidin und Piperidin reagiren beide Körper leicht unter Bildung fester Producte.

Pyridindicarbonensäuren $C_7H_5NO_4$.

a) *Dipicolinsäure*, β -Lutidinsäure = $COOH \begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \text{---} \text{---} \text{---} \text{---} \text{---} \text{---} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{N} \end{array} COOH$. Sie wurde zuerst von

Ladenburg und Roth⁶⁴⁾ aus dem im künstlichen Picolin enthaltenen Lutidin vom Siedepunkt 142° bis 143° durch Oxydation mit Kaliumpermanganat dargestellt, ferner auf dieselbe Weise von Epstein¹⁰⁾ aus synthetischem Lutidin, von Lunge und Rosenberg⁶⁶⁾ aus Steinkohlentheerlutidin und von Schultz⁶⁷⁾ aus α -Methyl- α -äthylpyridin erhalten.

Zur Darstellung der Säure¹⁰⁾ erwärmt man $\alpha\alpha'$ -Lutidin mit der sechsfachen Menge Kaliumpermanganats bis nahe zur Entfärbung und isolirt die Dipicolinsäure aus dem eingengten, mit Essigsäure neutralisirten Filtrat mit Hilfe ihres Blei- oder Silbersalzes⁶⁸⁾.

Sie krystallisiert aus heisser, concentrirter, wässriger Lösung in krustenartig verwachsenen Schüppchen ohne Krystallwasser, aus verdünnten Lösungen in der Kälte und beim Verdunsten in langen, seidenglänzenden, haarförmigen Nadeln, welche $1\frac{1}{2}$ Mol. Krystallwasser enthalten, und in Wasser leichter löslich sind. Die Säure schmeckt rein sauer und schmilzt unter Kohlensäureentwicklung bei 226° (236° bis 237°), durch Verunreinigungen wird der Schmelzpunkt bis auf 243° gehoben. In der Kälte ist sie nur schwer löslich in Wasser und Alkohol, leichter beim Erwärmen, in warmem Aether löst sie sich etwas. Beim Erhitzen (60°) mit Eisessig auf 160° spaltet sie sich in Pyridin und Kohlensäure, bei vorsichtiger Sublimation entsteht Picolinsäure. Die wässrige Lösung giebt mit Ferrosulfat zuerst eine gelbrothe Färbung, später einen braunen Niederschlag.

Salze der Dipicolinsäure.

Calciumsalz⁶⁴) $C_7H_5NO_4Ca + 2H_2O$. Wird durch Kochen der Säure mit Calciumcarbonat in mikrokrySTALLINISCHEN Prismen mit schräg abgestumpfter Basis, nach Epstein in Aggregaten von dünnen, rhombenförmigen Tafeln erhalten.

Kupfersalze. Mit Kupfercarbonat gekocht, giebt die Säure ein in stark glänzenden, feinen Nadeln krystallisirendes Salz⁶⁴), beim längeren Kochen tritt Reduction ein. Auf Zusatz von Kupfersulfat zur wässrigen Lösung scheidet sich allmählig ein hellblauer Niederschlag mikrokrySTALLINISCHER Prismen ab, durch Kochen der Lösung des Ammonsalzes mit Kupfersulfat entstehen jedoch schön ausgebildete, dunkelblaue Prismen von der Zusammensetzung $C_7H_5NO_4Cu + 2H_2O$.

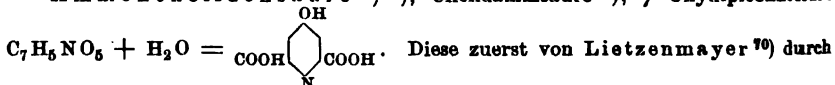
Das Cadmiumsalz bildet Prismen, das Mangansalz mikroskopische Nadeln, das Quecksilbersalz spießförmige Nadeln und das Zinksalz Würfel.

Das Platindoppelsalz wird aus stark salzsaurer Lösung mit überschüssigem Platinchlorid erhalten und bildet orangegelbe, derbe, leicht lösliche Prismen, die durch Wasser schnell zersetzt werden.

Dipicolinsäurechlorid schmilzt bei 60° bis 61° und siedet bei 284° .

Oxydipicolinsäuren.

Ammonchelidonsäure⁷⁰ ⁷²), Chelidammsäure⁷¹), γ -Oxydipicolinsäure



Einwirkung von Ammoniak auf Chelidonsäure erhaltene, später von Lerch⁷¹) und Lieben u. Haitinger⁷²) näher untersuchte Säure, wurde erst von Letzterem ihrer Constitution nach erkannt; mit ihr identisch ist nach Schmidt⁷³) auch die Ammonjervasäure. Sie kann direct aus dem Saft des Chelidonkrautes durch Coaguliren desselben und längeres Stehen mit Ammoniak erhalten werden.

Zur Darstellung⁷⁰ ⁷²) wird chelidonsaures Calcium mit Ammoniumcarbonat in der Siedehitze zerlegt, die Lösung 4 bis 5 Stunden mit überschüssigem Ammoniak gekocht, eingedampft und die Säure mit viel Salzsäure ausgefällt.

Ihrer Constitution nach ist sie vielleicht als ein Pyridonabkömmling aufzufassen, da in ihren Alkylderivaten die Alkylgruppe mit dem Stickstoff verbunden ist und sie beim Erhitzen γ -Pyridon liefert.

Die Ammonchelidonsäure krystallisiert mit 1 Mol. Krystallwasser in geraden, rhombischen Prismen, löst sich in 637 Thln. kalten Wassers, leichter in warmem, sehr schwer in Alkohol und fast gar nicht in Aether. Mit Eisenoxydsalzen giebt sie eine gelbrothe, allmählig in Purpurroth übergehende, mit Eisenoxydsalzen, besonders bei Anwendung neutraler ammonchelidonsaurer Salze, eine morgenrothe Färbung, mit Silbernitrat einen gelatinösen, fast unlöslichen Niederschlag. Aus ihrer Lösung in concentrirten Säuren wird sie durch Wasser unverändert wieder ausgefällt, durch Einwirkung von Halogenen entstehen Disubstitutionsproducte. Beim Erhitzen für sich auf 230° oder mit Wasser auf 196° spaltet sie sich in Kohlendioxyd und γ -Oxypyridin, bei der Destillation mit Zinkstaub liefert sie Pyridin.

Sie ist eine starke zweibasische Säure, die sich auch mit 3 At. Metall verbinden kann und nebenbei schwach basische Eigenschaften zeigt, so bildet sie beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure im Rohr kleine, glänzende Krystalle des Chlorhydrats $C_7H_5NO_5 \cdot HCl + H_2O$.

Salze der Ammonchelidonsäure⁷¹).

Bleisalze. Durch Lösen von chelidonsaurem Blei in Ammoniak entsteht ein Bleiammonsalz, welches beim Verdunsten in ungefärbten, durchsichtigen, an der Luft verwitternden Nadeln auskrystallisiert und bei 100° getrocknet die Zu-

sammensetzung $C_7H_2NO_5Pb(NH_4)$ hat. Beim längeren Kochen der Lösung oder beim Ansäuern entsteht ein schwerer, weisser Niederschlag mikroskopischer Prismen oder kreuzförmig verwachsener Nadeln des zweibasischen Bleisalzes $C_7H_2NO_5Pb$. — Das dreibasische Bleisalz $(C_7H_2NO_5)_3Pb_3$ scheidet sich beim Füllen des Bleiammonsalzes mit Bleizucker als weisser, zuerst flockiger Niederschlag ab, der sich bald in seidenglänzende, in heissem Wasser leicht lösliche Nadeln verwandelt.

Aus dem Bleiammonsalz entstehen auf analoge Weise ferner:

Das Bleibariumsalz $(C_7H_2NO_5)_2Pb_2Ba + 3H_2O$. Feine kurze Nadeln oder lange rhombische Säulen, die in kaltem Wasser schwer, in warmem leicht löslich sind. — Das Bleikaliumsalz $C_7H_2NO_5PbK + 3H_2O$, in kaltem Wasser schwer, in warmem leicht löslich, entsteht aus dem zweibasischen Bleisalz mit Kaliumcarbonat. — Das Bleisilbersalz $C_7H_2NO_5PbAg$, ein weisses, schweres, in Wasser unlösliches Pulver.

Calciumsalze. Beim vier- bis sechstägigen Stehen von chelidonsaurem Kalk mit Ammoniak scheiden sich ungleich sechseckige Prismen von schwach gelblicher Färbung ab; sie haben die Zusammensetzung $\left\{ \begin{matrix} (C_7H_2NO_5CaNH_4)_2 \\ (C_7H_2NO_5)_2Ca_3 \end{matrix} \right\} + 8H_2O$, lösen sich schwer in Wasser und geben beim längeren Kochen damit das in büschelförmig angereichten, seidenglänzenden Nadeln krystallisirende zweibasische Calciumsalz $C_7H_2NO_5Ca + 2H_2O$; das dreibasische Calciumsalz $(C_7H_2NO_5)_3Ca_3 + 8H_2O$ entsteht aus dem letzteren durch 24stündiges Stehen einer concentrirten Lösung mit Kalkwasser, und stellt durchsichtige, schwach gelbliche Prismen dar.

Calciumammoniumsalz $C_7H_2NO_5CaNH_4 + 2H_2O$. Bildet sich beim Versetzen einer Lösung von ammonchelidonsaurem Ammonium mit Chlorcalcium und etwas Ammoniak.

Aethyläther $C_7H_2NO_5(C_2H_5)_2 + H_2O$. Entsteht durch Lösen der Säure in gleichen Theilen Schwefelsäure, Versetzen mit Alkohol und Ausfällen mit Wasser und bildet grosse, wasserhelle Säulen oder lange, seidenglänzende Nadeln (aus Alkohol), die bei 80° bis 81° schmelzen und sich in Wasser, Alkohol und Aether lösen. Beim Kochen mit Wasser bildet sich ein saurer Aether, der in Wasser schwerer löslich ist, in kurzen, dicken, garbenförmig vereinigten Säulen krystallisirt und erst über 200° schmilzt.

Methylammonchelidonsäure ⁷²⁾ $C_8H_7NO_5 = \text{COOH} \begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{---} \text{---} \text{---} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{N(CH}_3\text{)} \end{array} \text{COOH}$. Sie ent-

steht durch fünf- bis sechstündiges Erhitzen von Chelidonsäure mit einer wässrigen 5proc. Methylaminlösung auf 100° , bildet glänzende Krystallkörner und ist in Wasser leichter löslich als die Ammonchelidonsäure. Mit Eisenchlorid giebt sie eine intensiv gelbe Färbung, mit Brom ein Dibromsubstitutionsproduct, welches beim Erhitzen Dibrommethylpyridon liefert. Ebenso wird die Säure bei 180° in Kohlensäure und Methylpyridon gespalten. Beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure entsteht nur das salzsaure Salz in kleinen glänzenden Krystallen; Methyl wird nicht abgespalten.

Phenylammonchelidonsäure ⁷³⁾ $C_{13}H_9NO_5 + H_2O = \text{COOH} \begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{---} \text{---} \text{---} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{N(C}_6\text{H}_5\text{)} \end{array} \text{COOH}$.

Sie wird durch Erhitzen von Chelidonsäure mit Anilin und Wasser erhalten und bildet seidenglänzende Nadeln, giebt mit Eisenchlorid eine gelbe Färbung und beim Erhitzen Phenylpyridon.

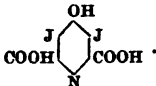
Halogenderivate der Ammonchelidonsäure. Mit Eisenchlorid geben sie eine charakteristische purpurrothe Färbung.

Dichlorammonchelidonsäure ⁷¹⁾ $C_7H_5Cl_2NO_5 + H_2O = \text{COOH} \begin{array}{c} \text{OH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{---} \text{---} \text{---} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{N} \end{array} \begin{array}{c} \text{Cl} \quad \text{Cl} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{---} \text{---} \text{---} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{COOH} \end{array}$.

Sie entsteht durch Einleiten von Chlor in die kalische Lösung der Ammonchelidonsäure, bildet feine, büschelförmig angereicherte Nadeln, die an der Luft verwitern, löst sich leicht in heissem Wasser, schwer in Alkohol, und giebt beim Erhitzen Dichloroxyppyridin. Das Silbersalz $C_7Cl_2NO_5Ag_3$ und das Bleisalz $(C_7Cl_2NO_5)_3Pb_3$ bilden weisse, flockige Niederschläge, die aus heissem Wasser in Nadeln krystallisiren.

Dibromammonchelidonsäure ^{71) 72)} $C_7H_3Br_2NO_5 + 2H_2O = \text{COOH} \begin{array}{c} \text{OH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{---} \text{---} \text{---} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{N} \end{array} \begin{array}{c} \text{Br} \quad \text{Br} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{---} \text{---} \text{---} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{COOH} \end{array}$.

Sie bildet sich, wenn in Wasser suspendirte Ammonchelidonsäure bis zur bleibenden Gelbfärbung mit Brom versetzt wird, krystallisirt in feinen, ungefärbten Nadeln, zuweilen in grösseren Prismen, verwittert an der Luft, löst sich schwer in Alkohol und in kaltem, leichter in heissem Wasser. Durch Erhitzen über 200° wird sie in Dibromoxypyridin und Kohlendioxyd gespalten. Mit einer concentrirten Eisenchloridlösung bildet sie lange, rothe Nadeln des Eisensalzes. Das Silbersalz $C_8HBr_2NO_5Ag_2$ stellt gebogene, verfilzte, in Wasser fast unlösliche Nadeln dar.

Dijodammonchelidonsäure $C_7H_3J_2NO_5 =$ . Sie

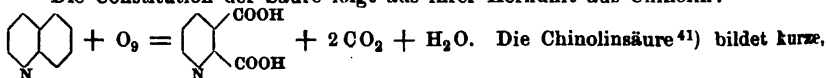
entsteht aus der kalischen mit Jod versetzten Lösung der Ammonchelidonsäure beim Uebersättigen mit Salzsäure in der Wärme und bildet filzartige, feine, lange Nadeln, die in Wasser leicht, schwerer in Alkohol und sehr wenig in Aether löslich sind. Eisenchlorid liefert ein in feinen, rothen Nadeln krystallisirendes Eisensalz. Silber- und Bleisalze fällen weisse Niederschläge. Beim Erhitzen tritt Zersetzung ein.

b) Chinolinsäure . Diese, den wichtigen Uebergang vom Chinolin

zum Pyridin vermittelnde Säure wurde von Hoogewerff und van Dorp³¹⁾ bei der Oxydation des Chinolins mit Kaliumpermanganat entdeckt. Sie entsteht auch bei Anwendung anderer Oxydationsmittel aus Chinolin, so nach Wischnegradsky²⁸⁾ mit Chromsäure und Schwefelsäure, und ferner durch Oxydation vieler im Benzolkern substituirtter Chinolinderivate. So wurde sie erhalten aus o- und p-Toluchinolin³⁶⁾, aus o-Benzchinolinsulfosäure und o-Benzoxychinolin⁷⁹⁾, wahrcheinlich auch aus α -Oxychinolinsulfosäure⁷⁹⁾, aus o- und p-Oxychinolinsulfocarbonsäure⁷⁷⁾ und als Nebenproduct bei der Oxydation des Phenanthrolins⁷⁸⁾.

Zur Darstellung eignet sich nach O. Fischer und Renouf am besten die o-Benzchinolinsulfosäure; 40 g derselben werden in Kalilauge gelöst, auf etwa 1 Liter verdünnt, allmählig mit 140 g Kaliumpermanganat in 5proc. Lösung versetzt, schliesslich erwärmt, das Filtrat mit Schwefelsäure fast neutralisirt und durch Concentriren und Versetzen mit Alkohol vom Kaliumsulfat befreit. Die Chinolinsäure wird durch Schwefelsäure abgeschieden und aus Wasser umkrystallisirt.

Die Constitution der Säure folgt aus ihrer Herkunft aus Chinolin:



glänzende Prismen, welche dem klinorhombischen System angehören [$a:b:c = 0,5418:1:0,8075$, $\beta = 64^\circ 54'$], löst sich wenig in kaltem, etwas mehr in heissem Wasser und in Alkohol, sehr schwer in Aether und Benzol. Sie bräunt sich bei 175°, schmilzt bei schnellem Erhitzen bei 180° (190°⁸⁴⁾ unter Kohlensäureentwicklung, erstarrt wieder und zeigt dann den Schmelzpunkt 228° bis 230° der Nicotinsäure, welche auch beim Kochen mit Eisessig entsteht. In der Lösung ihres Kaliumsalzes giebt Ferrosulfat eine orange Färbung und später einen gelbbraunen, krystallinischen Niederschlag.

Bei der Einwirkung von Brom liefert sie unter Kohlensäureabspaltung $\beta\beta'$ -Dibrompyridin, von Jod ein Dijodoxypyridin; mit Jodmethyl und Holzgeist entsteht bei 100° Nicotinsäuremethyljodid⁴²⁾, mit schmelzendem Kali α -Oxychinolinsäure⁸⁰⁾. Mit Phenol und Schwefelsäure giebt sie bei 120° einen phenolphthaleinartigen, mit Resorcin bei 200° einen fluoresceinähnlichen Körper⁸³⁾.

Chinolinsäure Salze^{35) 77) 41)}.

Kaliumsalze. Das saure Kaliumsalz $C_7H_4NO_4K + 2H_2O$ entsteht beim Versetzen einer Chinolinsäurelösung mit der berechneten Menge Kalilauge und bildet wasserhelle, glänzende, trikline Prismen oder Tafeln, die bei 230° bis 240° unter Bildung von Nicotinsäure schmelzen. Das neutrale Salz $C_7H_3NO_4K_2 + 2H_2O$ bildet Nadelchen.

Bariumsalz $C_7H_3NO_4Ba + H_2O$ ³⁵⁾, $+ 1\frac{1}{2}H_2O$, $+ 2\frac{1}{2}H_2O$ ⁴¹⁾. In der mit Ammoniak neutralisirten Säurelösung entsteht mit Chlorbarium ein gelatinöser, auf dem Wasserbade krystallinisch werdender Niederschlag.

Silbersalze. Das saure Salz $C_7H_4NO_4Ag + H_2O$ krystallisirt nach dem Vermischen heisser Lösungen der Säure und salpetersäurehaltigen Silbernitrat beim Erkalten in concentrisch gruppirten, glänzenden Nadelchen; zuweilen entsteht auch ein ebenfalls in kleinen Nadelchen krystallisirendes übersaures Salz $C_7H_4NO_4Ag + C_7H_5NO_4$. Das neutrale Silbersalz $C_7H_3NO_4Ag_2$ fällt au-

der Lösung des Ammonsalzes auf Zusatz von Silbernitrat als gelatinöser, allmählig körnig krystallinisch werdender Niederschlag aus; es ist sehr lichtempfindlich.

Chinolinsäureanhydrid²⁹⁾ $C_6H_5N \begin{smallmatrix} CO \\ CO \end{smallmatrix} > O$. Entsteht durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Chinolinsäure und krystallisirt in Prismen vom Schmelzpunkt 134,5°. Beim Erhitzen mit Resorcin giebt es ein Fluorescein, das sich durch Bromiren in einen eosinartigen Farbstoff verwandeln lässt. Durch Einwirkung von Benzol bei Gegenwart von Aluminiumchlorid entsteht β -Benzoylpicolinsäure $C_6H_5N \begin{smallmatrix} COOH \\ COC_6H_5 \end{smallmatrix}$, welche in Prismen vom Schmelzpunkt 147° krystallisirt und beim Erhitzen unter Kohlensäureabspaltung das

Phenylpyridylketon $\begin{smallmatrix} \diagup \\ \diagdown \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} CO \\ N \end{smallmatrix} - C_6H_5 = C_{12}H_9NO$ liefert. Letzteres stellt

ein basisches Oel vom Siedepunkt 307° (uncorr.) dar, giebt ein schön krystallisirendes Quecksilber- und Platindoppelsalz $(C_{12}H_9NO \cdot HCl)_2PtCl_4$ und ein bei 143,5° schmelzendes Phenylhydrazid.

Bromchinolinsäure $C_6H_3BrN(COOH)_2$. Entsteht durch Oxydation des Bromchinolins^{34) 84)} und enthält das Bromatom wahrscheinlich in der γ -Stellung. Sie bildet schwach gelbliche, bei 165° schmelzende und hierbei unter Kohlensäureabspaltung in Bromnicotinsäure übergehende Krystalle, welche in Wasser, Alkohol, Aether, Aceton u. s. w. leicht löslich sind.

α -Oxychinolinsäure $C_6H_5NO(COOH)_2 = \begin{smallmatrix} COOH \\ OH \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} \diagup \\ \diagdown \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} COOH \\ N \end{smallmatrix}$ wurde von

Königs und Körner⁸⁵⁾ durch Schmelzen von Chinolinsäure mit Kali und von Feer und Königs⁴⁷⁾ durch Erhitzen der Methoxychinolinsäure mit verdünnter Salzsäure erhalten, bildet kleine, derbe, farblose Krystalle, die sich bei 254°, ohne zu schmelzen, schwarz färben, und löst sich ziemlich leicht in heissem, wenig in kaltem Wasser, schwer in Alkohol und Aether. Eine wässrige Lösung der Säure giebt mit Eisenchlorid eine tiefrothe, auf Zusatz von Mineralsäuren verschwindende Färbung, mit Bleinitrat einen voluminösen, schwer löslichen, beim Erhitzen krystallinisch werdenden Niederschlag. Durch Wasser wird sie bei 200° in Oxy-nicotinsäure und Kohlensäure gespalten.

Das saure Silbersalz $C_6H_4(OH)N \begin{smallmatrix} COOH \\ COOAg \end{smallmatrix}$, auf Zusatz von Silbernitrat zur wässrigen Lösung der Säure entstehend, bildet schwer lösliche, lange Nadeln und giebt beim Erhitzen Oxypyridin.

Das saure Bariumsalz $[C_6H_4(OH)N \begin{smallmatrix} COOH \\ COO \end{smallmatrix}]_2Ba + 4H_2O$ bildet sich aus der Säurelösung mit Chlorbarium und krystallisirt aus heissem Wasser in federartig gruppirten Nadeln.

Methoxychinolinsäure⁴⁷⁾ $C_6H_4(OCH_3)N(COOH)_2$ entsteht durch Oxydation von Amidocarbostyrylmethyläther mit Permanganatlösung, stellt lange, bei 140° unter Gasentwicklung schmelzende Nadeln dar, löst sich sehr leicht in Wasser, Alkohol und Eisessig, ist aber unlöslich in Benzol, Ligroin und Chloroform. Mit Ferrosulfat giebt die wässrige Lösung eine gelbe Färbung, mit Blei-, Kupfer- und Silbersalzen Niederschläge. Durch Erhitzen mit verdünnter Salzsäure auf 140° entsteht die freie Säure, der Aether scheint also kein Pyridonderivat, sondern wegen der leichten Abspaltung der Methylgruppe ein wahres Oxypyridinderivat zu sein.

Das saure Silbersalz $C_6H_4N \begin{smallmatrix} OCH_3 \\ COOH \\ COOAg \end{smallmatrix}$ krystallisirt aus heissem Wasser in weissen Nadeln.

c) (α -) *Lutidinsäure* Bötttinger's Pyridindicarbonensäure = $\begin{smallmatrix} COOH \\ \diagup \\ \diagdown \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} COOH \\ N \end{smallmatrix}$.

Die $\alpha\gamma$ -Pyridindicarbonensäure wurde zuerst von Weidel und Herzig²²⁾ neben Isocinchomeronsäure, Nicotin- und Isonicotinsäure durch Oxydation des Thierö-lutidins mit Kaliumpermanganat erhalten. Bald darauf stellte Bötttinger⁶¹⁾ durch Oxydation von Picolincarbonensäure (aus Uvitoninsäure) eine Dicarbonensäure dar, welche in der Literatur als Bötttinger's Pyridindicarbonensäure aufgeführt wurde, bis Ladenburg und Roth⁸²⁾ und Voges⁸⁶⁾ die Identität beider Säuren mit der von

Ersteren (L. u. R.) aus α -Lutidin erhaltenen nachwiesen. Des weiteren wurde sie aus synthetischen⁶⁹⁾ wie aus dem im Steinkohlentheer vorkommenden⁶⁶⁾ $\alpha\gamma$ -Lutidin, aus Thierölcollidin⁸⁷⁾ und aus Parvolin⁸⁸⁾ (aus Propionaldehydammoniak) ebenfalls durch Permanganatoxydation gewonnen.

Die Darstellung geschieht nach Weidel und Herzig²³⁾ durch Oxydation der von 150° bis 170° übergehenden Basen des animalischen Theers, wie es bei der Isonicotinsäure beschrieben wurde. Die Lutidinsäure und Isocinchomeronsäure werden nach der Zersetzung ihrer Bleisalze durch ihre verschiedene Löslichkeit in heissem Wasser getrennt und durch nochmalige Ueberführung in die Bleisalze gereinigt.

Die Lutidinsäure^{22) 51) 52) 66)} bildet weisse, kreibige, mikroskopische Nadeln oder in ganz reinem Zustande silberglänzende, zarte, farblose Blättchen von stark bitterem, widerlichem Geschmack. Sie krystallisirt mit 1 Mol. Wasser, welches schon bei 100° entweicht, schmilzt unter Bräunung und Gasentwicklung bei 234° bis 235,5° (219,3°²²⁾ [durch geringe Verunreinigungen wird der Schmelzpunkt sehr erniedrigt], und ist in kaltem Wasser ziemlich, in warmem sehr leicht löslich, auch in warmem Alkohol reichlich, in Aether, Benzol und Schwefelkohlenstoff aber fast unlöslich.

Lösungen der Säure oder ihrer neutralen Salze geben mit Bleizucker und Bleiessig einen weissen, selbst in viel Wasser kaum löslichen Niederschlag; Silbernitrat giebt eine flockige, weisse, in Salpetersäure und Ammoniak lösliche Fällung. Kupferacetat in der mässig concentrirten Lösung der Säure einen lichtblauen, flockigen, beim Stehen oder Erwärmen pulverig werdenden Niederschlag. Mit Ferrosalzen entsteht zunächst eine röthlichgelbe Färbung, nach einiger Zeit eine braunrothe, undeutlich krystallinische Ausscheidung. Mit Mineralsäuren verbindet sich die Lutidinsäure zu krystallisirenden Verbindungen.

Beim Erhitzen über ihren Schmelzpunkt zersetzt sie sich in Isonicotinsäure und Kohlendioxyd; da die Carboxyle hiernach in α und γ oder in β und γ stehen müssen, die letztere Stellung aber der Cinchomeronsäure zukommt, so ergiebt sich die Constitution der Lutidinsäure als $\alpha\gamma$ -Pyridindicarbonsäure.

Lutidinsäure Salze.

Ammoniumsalze²²⁾. Das neutrale Salz $C_7H_3NO_4(NH_4)_2$ wird durch Fällen der concentrirten, stark ammoniakalischen Lösung der Säure mit Alkohol als weisses, hygroskopisches, aus feinen, radial angeordneten Nadelchen bestehendes Krystallmehl erhalten. Beim Erhitzen auf 100° geht es in das saure Salz über, welches beim Eindunsten der wässerigen Lösung in mikroskopischen, farblosen, hygroskopischen Nadeln von der Zusammensetzung $C_7H_4NO_4(NH_4) + H_2O$ krystallisirt.

Bariumsalz^{52) 86)}. Durch Kochen der Säure mit Bariumcarbonat erhalten, krystallisirt es mit 1 oder mit 3 Mol. Wasser.

Calciumsalze^{22) 86)}. Saures Salz $(C_7H_4NO_4)_2Ca + 2H_2O$. Wird aus der Lösung des sauren Ammonsalzes mit Chlorcalcium in kleinen, in warmem Wasser ziemlich leicht löslichen Nadeln erhalten. Neutrales Calciumsalz $C_7H_3NO_4Ca$. Wird aus dem neutralen Ammonsalz mit Chlorcalcium in der Kälte als weisses, glanzloses, krystallinisches Pulver mit 3 Mol. Wasser erhalten, das, einmal ausgetrennt, in Wasser schwer löslich ist; in der Hitze scheidet es sich als ziemlich schwer lösliche Schüppchen mit 1 Mol. Wasser ab, das erst bei 210° entweicht. Voges⁸⁶⁾ erhielt ein Salz mit 5 Mol. Wasser.

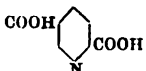
Kaliumsalze²²⁾. Saures Salz $C_7H_4NO_4K + \frac{1}{2}H_2O$. Harte, zu Krusten vereinigte Krystallwarzen; in Alkohol fast unlöslich. Neutrales Salz; äusserst hygroskopische Nadeln.

Kupfersalz²²⁾ $C_7H_3NO_4Cu + 3H_2O$. Lichtblaugrünes, durch Erwärmen einer mässig concentrirten Lösung der Säure mit Kupferacetat dargestelltes Pulver; in Wasser nicht unlöslich.

Magnesiumsalz $C_7H_3NO_4Mg + 5H_2O$. Aus der Säure mit Magnesiumcarbonat gewonnen, krystallisirt in glanzlosen, mikroskopischen Nadeln.

Silbersalz. Voluminöser, schleimiger, bald krystallinisch werdender Niederschlag, der über Schwefelsäure wasserfrei wird.

Lutidinsäurechlorid⁵⁴⁾. Entsteht durch Einwirkung von Phosphorpenchlorid auf Lutidinsäure und krystallisirt aus Benzol in kleinen, weissen Nadelchen vom Schmelzpunkt 203°.

d) *Isocinchomeronsäure*  $\cdot$ Wurde zuerst von Weidel und

Herzig²²⁾ aus Thieröllutidin, und später von Lunge und Rosenberg⁶⁶⁾ aus

Steinkohlentheerlutidin durch Oxydation mit Kaliumpermanganat neben Nicotinsäure, Isonicotinsäure und Lutidinsäure, in neuester Zeit auch auf dieselbe Weise aus Aldehydcollidin⁸⁸⁾ erhalten, ferner aus der $\alpha'\beta'$ -Pyridintricarbonsäure⁸⁹⁾ durch Kohlensäureabspaltung beim Erhitzen ihres sauren Kaliumsalzes auf 160° und durch weitere Oxydation der Klykothraustinsäure und Pyridanthrylsäure, der Oxydationsproducte des Py α -Py α -Dichinolyls (s. S. 1006) gewonnen.

Darstellung s. Lutidinsäure.

Ihre Constitution kann nach ihrer Herkunft aus der $\alpha'\beta'$ -Tricarbonsäure nur $\alpha\beta'$ sein, da die entstehende Säure weder $\alpha\alpha'$ (Dipicolinsäure), noch $\alpha'\beta'$ (Chinolin-säure) ist.

Die Isocinchomeronsäure⁹²⁾ bildet ein weisses, glanzloses, aus mikroskopischen, drusenförmig verwachsenen Blättchen bestehendes Pulver von Anfangs bitterem, hinterher saurem Geschmack; beim Erhitzen sublimirt nur wenig unzersetzt, bei 236° (230°⁶⁶⁾ schmilzt sie, bei höherer Temperatur oder beim Erhitzen mit Eisessig spaltet sie sich in Nicotinsäure und Kohlendioxyd. In kaltem Wasser, Alkohol, Aether und Benzol ist sie nahezu unlöslich, von kochendem, schwach angesäuertem Wasser wird sie jedoch leicht aufgenommen. Aus heissem, wässerigen oder nur Spuren von Salzsäure enthaltenden, concentrirten Lösungen krystallisirt sie mit 1 Mol. Wasser, beim langsamen Verdunsten kalter, verdünnter Lösungen dagegen mit $1\frac{1}{2}$ Mol. Wasser; die Krystalle letzterer Zusammensetzung verlieren $\frac{1}{2}$ Mol. Wasser schon beim Liegen an der Luft.

Bei der Reduction mit Natriumamalgal entsteht Ammoniak und eine stickstofffreie Säure.

In der wässerigen Lösung entstehen durch Bleizucker und Bleiessig weisse, pulverige Niederschläge; der erstere ist im Ueberschuss des Fällungsmittels und in sehr viel Wasser löslich; Silbernitrat giebt eine weisse, undeutlich krystallinische, in Ammoniak und Salpetersäure leicht lösliche Fällung, Kupferacetat beim Kochen einen undeutlich krystallinischen, blauvioletten Niederschlag, der in Wasser fast ganz unlöslich ist. Mit Eisenoxydulsalzen giebt eine Lösung der Säure und ihrer Salze eine röthlichgelbe Färbung, später einen braunen Niederschlag.

Isocinchomeronsäure Salze.

Ammoniumsalze. Das neutrale Salz $C_7H_5NO_4(NH_4)_2$ fällt aus der wässerigen, concentrirten, stark ammoniakalischen Lösung der Säure auf Zusatz von absolutem Alkohol in mikroskopischen, anscheinend prismatischen Nadeln aus. Beim Erhitzen auf 100° entsteht das saure Salz $C_7H_4NO_4(NH_4) + H_2O$, welches aus Wasser, in dem es in der Kälte schwer löslich ist, in prächtigen, zu Drusen vereinigten Prismen vom Schmelzpunkt 253° bis 254° krystallisirt. Nach der Messung gehören dieselben dem triklinen System an [$a:b:c = 0,5824:1:0,3710$, $\alpha = 90^\circ 11'$, $\beta = 90^\circ 1'$, $\gamma = 95^\circ 15'$; beobachtete Flächen: (100) (010) (101) (210) (110) ($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$)] und bilden Juxtapositionszwillinge nach (001).

Calciumsalze. Sie werden aus den betreffenden Ammonsalzen mit Chlorcalcium erhalten. Saures Salz $(C_7H_4NO_4)_2Ca + 3H_2O$; kurze, zugespitzte, mikroskopische Prismen, in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich. Neutrales Salz $C_7H_5NO_4Ca$; bildet, in kalter, verdünnter Lösung bereitet, kreideweisse, glanzlose, zu Krusten verwachsene Krystallwarzen mit 2 Mol. Wasser, in der Wärme dargestellt, jedoch feine, atlasglänzende, zu Büscheln vereinigte Nadeln ohne Krystallwasser, die in Wasser schwer löslich sind.

Kaliumsalze. Saures Salz $C_7H_4NO_4K + \frac{1}{2}H_2O$. Feine, farblose, harte, zuweilen zu Büscheln verwachsene Nadeln, die in kaltem Wasser schwer, in heissem leicht löslich sind. — Neutrales Salz $C_7H_5NO_4K_2$; feine, krystallinisch körnige, sehr leicht lösliche Ausscheidung.

Kupfersalz $C_7H_5NO_4Cu + H_2O$. Darstellung s. oben. Es hält noch bei 190° $\frac{1}{2}$ Mol. Wasser zurück.

Magnesiumsalz $C_7H_5NO_4Mg + 5H_2O$. Wird durch Absättigen der Säure mit Magnesiumcarbonat in kreideweissen, aus haarfeinen Nadelchen bestehenden Drusen erhalten.

Isocinchomeronsäurechlorid⁹⁰⁾ bildet, aus der Säure mittelst Phosphor-pentachlorid bereitet, feine, strahlig gruppirte Nadelchen vom Schmelzpunkt 57° bis 59°.

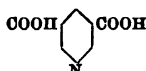
α -Oxyisocinchomeronsäure $C_7H_5NO_5 = \begin{array}{c} \text{COOH} \\ | \\ \text{OH} \end{array} \text{---} \text{C}_6\text{H}_3\text{---} \begin{array}{c} \text{COOH} \\ | \\ \text{N} \end{array}$ ist eines

der Oxydationsproducte des Py α -Py α -Dichinolyls. 10 g desselben, in 500 ccm heisser Essigsäure gelöst, werden allmählig mit einer siedenden Lösung von 65 g

Permanganat in 1 Liter Wasser versetzt, das Filtrat und Waschwasser vom Braunstein im Kohlensäurestrom concentrirt, bis eine krystallinische Ausscheidung eintritt, diese abfiltrirt, das Filtrat wieder bis zur Ausscheidung eingedampft u. s. f. Nach dem Umkrystallisiren der vereinigten Abscheidungen aus Wasser und aus verdünnter Salzsäure ist die Säure rein und bildet kleine, glasglänzende, nahezu würfelförmige Krystallkörner, welche sich bei 280° bräunen, bei 287° bis 289° schmelzen und in kaltem Wasser, Alkohol, Aether fast unlöslich sind. Mit Eisenchlorid entsteht keine, mit Ferrosulfat eine intensiv lichtgelbe Färbung. Beim Erhitzen mit Eisessig entsteht α -Oxy- β' -nicotinsäure, bei der trocknen Destillation ihres Silbersalzes α -Oxypyridin.

Bariumsalz $C_7H_5N O_5 Ba$, aus der Lösung der Säure auf Zusatz von Chlorbarium gewonnen, bildet feine, seidenglänzende Nadeln, die in Wasser fast unlöslich sind.

Silbersalz $C_7H_5N O_5 Ag_2$ scheidet sich beim Stehen einer mit Silbernitrat versetzten Lösung der Säure in schwach glänzenden, farblosen Nadeln ab, die lichtbeständig und in Wasser fast unlöslich sind.

e) *Dinicotinsäure*  wurde zuerst von Biedel⁹⁰⁾ und kürzlich

wieder von Weber⁹¹⁾ durch Kohlensäureabspaltung aus der $\alpha\beta\beta'$ -Pyridintricarbonsäure, der Carbodinicotinsäure, gewonnen; Hantzsch und Weiss³⁷⁾ erhielten sie aus der symmetrischen Tetracarbonsäure des Pyridins durch Erhitzen derselben auf 150° oder Kochen mit Eisessig und stellten ihre Zusammensetzung und Constitution fest.

Die Dinicotinsäure^{87) 91)} enthält kein Krystallwasser, schmilzt bei 323°, liefert bei vorsichtiger Sublimation Nicotinsäure und löst sich äusserst schwer in Wasser.

Die Salze der Schwermetalle sind meist unlöslich; Quecksilberoxydul- und Silbersalze geben mit der Lösung des Ammonsalzes voluminöse, beim Kochen dicht und krystallinisch werdende Niederschläge; Bleisalze werden schon in der Kälte krystallinisch, Quecksilberoxyd- und Zinnsalze feinpulverig gefällt. Das Eisenoxysalz ist in der Kälte fast weiss, beim Kochen wird es, wohl unter Zersetzung, rothbraun. Kupferacetat giebt erst nach langem Kochen eine bläuliche Fällung, die dann so gut wie unlöslich ist.

Silbersalz $C_6H_5N(COOAg)_2 + H_2O$ oder $+ 1\frac{1}{2} H_2O$.

Bleisalz $C_6H_5N \begin{smallmatrix} COO \\ COO \end{smallmatrix} > Pb + 2 H_2O$.

Chlorhydrat $C_6H_5N O_4 \cdot HCl + 2 H_2O$, krystallisirt nach dem Lösen der Säure in der gerade genügenden Menge kochender Salzsäure beim Erkalten in glänzenden, luftbeständigen Nadeln, die durch Wasser zersetzt werden.

Platindoppelsalz $(C_6H_5N O_4 \cdot HCl)_2 PtCl_4$. Orangerothe, krystallwasserfreie Nadeln, die durch Wasser zerlegt werden.

f) *Cinchomeronsäure*  (vergl. Bd. II, S. 712). Die als eine dreibasische

Säure von der Formel $C_{11}H_8N_2O_6$ beschriebene Cinchomeronsäure ist nach den Untersuchungen von Weidel und Schmidt⁹²⁾ eine Pyridindicarbonsäure und entsteht ohne weitere Nebenproducte bei geeigneter Oxydation des Chinins mit Salpetersäure. Ferner wird sie aus der $\alpha\beta\gamma$ -Pyridintricarbonsäure durch Erhitzen für sich^{93) 94)}, oder besser mit Eisessig und 10 proc. Essigsäureanhydrid⁹⁵⁾ und aus der Apophyllensäure⁹⁶⁾ durch zwei- bis dreistündiges Erhitzen mit Salzsäure auf 240° bis 250° erhalten. Die aus Lepidin gewonnene Methylchinolinsäure geht beim Erhitzen in eine Methylpyridinmonocarbonsäure über, welche mit Kaliumpermanganat ebenfalls Cinchomeronsäure liefert; endlich entsteht sie, analog wie die Chinolinsäure aus Chinolin, bei der Oxydation von Isochinolin⁹⁷⁾, wodurch auch ihre Constitution bewiesen ist. Mit ihr identisch⁹¹⁾ ist die Beronsäure, welche Fürth⁹⁸⁾ durch Kohlensäureabspaltung aus der Berberonsäure beim Erhitzen mit Eisessig erhalten hat.

Die in kleinen derben Prismen, Nadeln oder bei langsamer Ausscheidung in rautenförmigen Blättchen krystallisirende Säure schmilzt unter theilweiser Zersetzung nach vorheriger Bräunung bei 249° bis 251°^{92) 94)}, bei 258° bis 259°⁹⁸⁾, ist, bei 250° beginnend, erst bei 266° bis 268° geschmolzen⁹⁶⁾.

In ihrer wässerigen Lösung entsteht⁹⁶⁾ mit Bleiacetat und Silbernitrat ein Niederschlag; Kupferacetat giebt erst beim gelinden Erwärmen eine Trübung, beim stärkeren eine flockige Fällung, die beim Erkalten wieder verschwindet, beim

längeren Kochen aber krystallinisch wird und sich beim Erkalten als schwerer, himmelblauer Niederschlag absetzt, der in kaltem Wasser nicht, wohl aber in überschüssigem Kupferacetat löslich ist. Mit concentrirter Salpetersäure liefert sie keine Oxyinchomeronensäure (Pyridintricarbonsäure); beim Erhitzen über ihren Schmelzpunkt entsteht Nicotinsäure und Isonicotinsäure^{93) 94) 95)}.

Cinchomeronensäure Salze.

Bariumsalz⁹⁴⁾ $C_7H_5NO_4Ba + 1\frac{1}{2}H_2O$. Concentrisch gruppirte, schwer lösliche Nadeln.

Calciumsalz $C_7H_5NO_4Ca + 3H_2O$ ^{92) 93)}, $+ 3\frac{1}{2}H_2O$ ^{94) 96)}. Wasserhelle, prismatische Krystalle, die nach Arzruni⁹⁴⁾ dem rhombischen System angehören und das Axenverhältniss $a : b : c = 0,5474 : 1 : ?$ haben, nach Lang⁹³⁾ monoklin sind und die Neigung $ac = 118^\circ 50'$ besitzen.

Kupfersalz^{94) 96) 97)} $C_7H_5NO_4Cu + 3\frac{1}{2}H_2O$. Wird durch Hinzufügen von überschüssiger lauwarmer Kupferacetatlösung zu der sehr verdünnten, schwach essigsauren Lösung der Säure beim Stehen in kleinen, blauen Krystallen erhalten, die in kaltem und heissem Wasser sehr schwer löslich sind und bei 100° bis 103° 3 Mol. Krystallwasser verlieren.

Natriumsalze^{92) 93)}. Saures Salz $C_7H_5NO_4Na$. Farblose, anscheinend prismatische Kryställchen; in Wasser sehr leicht, in Alkohol nur schwierig löslich. Neutrales Salz $C_7H_5NO_4Na_2 + 2H_2O$. Wasserhelle Tafeln oder weisse Nadeln (aus den Mutterlaugen); in Wasser und Alkohol ziemlich leicht löslich.

Silbersalze^{93) 94) 96)}. Das saure Silbersalz $C_7H_4NO_4Ag$ fällt auf Zusatz von Silbernitrat zur kochenden Lösung der Säure in ganz verdünnter Salpetersäure als krystallinischer Niederschlag aus; das neutrale Salz $C_7H_5NO_4Ag_2$ kann in gut ausgebildeten Prismen erhalten werden.

Chlorhydrat⁹³⁾ $C_7H_5NO_4 \cdot HCl$. Krystallisirt aus der in gelinder Wärme bewirkten Auflösung der Säure in concentrirter Salzsäure in kurzen, dicken Prismen, deren Messung ergab: System monoklin, $a : b = 0,9584 : 1$, $ac = 99^\circ 45'$, beobachtete Flächen 001, 110, 590. Von viel Wasser wird es zersetzt.

Platindoppelsalz⁹³⁾ $(C_7H_5NO_4 \cdot HCl)_2PtCl_4$. Wird durch Versetzen der höchst verdünnten salzsauren Lösung der Säure mit Platinchlorid beim Verdunsten über Schwefelsäure in gelben, blätterigen Krystallen erhalten, die bei achttägigem Stehen über Schwefelsäure 2 Mol. Salzsäure verlieren.

Als ein Methylbetail der Cinchomeronensäure ist nach den Untersuchungen v. Gerichtens⁹⁶⁾ die Apophyllensäure $C_8H_7NO_4$ anzusprechen (vergl. Bd. IV, S. 684), die auch⁴²⁾ durch Einwirkung von Jodmethyl auf Cinchomeronensäure und Behandlung des Productes mit Chlorsilber entsteht.

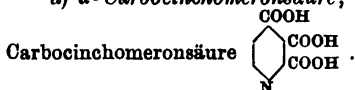
Die bei Einwirkung von Natriumamalgam auf die Cinchomeronensäure entstehende Cinchonsäure (vergl. Bd. II, S. 712) hat nicht die Formel $C_{11}H_{14}O_9$, sondern $C_7H_5O_9$ ⁹⁶⁾, wie sich aus der Analyse des in dicken, fast glanzlosen, triklinen Tafeln krystallisierenden Bariumsalzes $C_7H_5O_9Ba + 4H_2O$ ergibt, und die durch trockne Destillation aus letzterer gewonnene „Pyrocinchonsäure $C_{10}H_{10}O_6$ “ wird richtiger als Pyrocinchonsäureanhydrid^{95) 99) 100) 101)} $C_6H_6O_3$ bezeichnet,

denn sie ist Dimethylfumarsäureanhydrid $\begin{array}{c} CH_3-C-CO \\ | \quad \quad \quad \diagup O \\ CH_3-C-CO \end{array}$ und geht bei der Reduction¹⁰⁰⁾ in Dimethylbernsteinsäure über (s. auch Pyrocinchonsäure).

Anhangsweise mögen die zuerst von Dewar¹⁰²⁾ durch Oxydation von sogenanntem „Picolin“ mit Kaliumpermanganat erhaltene α -Pyridendicarbonsäure und die neben dieser von Ramsay^{103) 104)} gefundene β - und γ -Pyridendicarbonsäure Erwähnung finden, welche mit keiner der obigen Pyridindicarbonsäuren genau identificirt werden konnten und von den meisten Forschern als Gemische betrachtet werden; Epstein¹⁰⁾ hält die α -Pyridendicarbonsäure für identisch mit der Dipicolinsäure.

Pyridintricarbonsäuren $C_8H_6NO_6$.

Nomenclatur. Da alle Tricarbonsäuren unter geeigneten Bedingungen eine Carboxylgruppe abspalten, hat Weber⁹¹⁾ vorgeschlagen, die Namen der Tricarbonsäuren von denen der entstehenden Dicarbonsäuren durch das Präfix „Carbo“ abzuleiten und die gleichnamigen Säuren durch den Stellungenindex der dritten, zuerst abspaltbaren Carboxylgruppe zu unterscheiden.

a) α -Carbocinchomeronsäure, α -Pyridintricarbonensäure, Oxycinchomeronsäure,

Die von Weidel (Bd. II, S. 712) durch Oxydation von Cinchonin erhaltene „Oxycinchomeronsäure“ wurde von Skraup¹⁰⁵⁾ als Pyridintricarbonensäure erkannt und von ihm und von Hoogewerff und van Dorp⁷⁹⁾ aus Cinchoninsäure vermittelt Kaliumpermanganat dargestellt. Als directes Oxydationsproduct der Chinaalkaloide^{94) 74) 106)} beansprucht die Säure ein hohes Interesse, sie wurde auch durch Oxydation eines Opiumalkaloids, des Papaverins¹⁰⁷⁾, erhalten und entsteht ferner auf die gleiche Weise aus Chininsäure⁶⁸⁾, α -Oxycinchoninsäure⁶⁸⁾ und β -Oxycinchoninsäure¹⁰⁸⁾, aus Lepidin¹⁰⁹⁾ vom Siedepunkt 256° bis 258° und aus der $\alpha\gamma$ -Lutidin- β -carbonsäure¹¹⁰⁾.

Die im prismatischen System (Axenverhältnisse $a : b : c = 1 : 0,8772 : 0,5767$) krystallisirende α -Carbocinchomeronsäure enthält $1\frac{1}{2}$ Mol. Krystallwasser, sie schmilzt unter Zersetzung bei 256° bis 257°¹⁰⁶⁾, bei 249° bis 250°¹⁰⁵⁾, bei 244° bis 250°⁹⁴⁾ und geht hierbei in Cinchomeronsäure (resp. deren Zersetzungsproducte) über, welche auch beim Kochen mit Eisessig entsteht.

Salze der α -Carbocinchomeronsäure^{94) 105)}.

Bariumsalz $(C_8H_7NO_6)_2Ba_3 + 16H_2O$. Entsteht durch Versetzen der mit Ammoniak neutralisirten Säurelösung mit Bariumacetat in der Kälte als anscheinend amorpher Niederschlag, der sich beim Erwärmen mit der Flüssigkeit in kleine Nadeln verwandelt. Ein Salz mit 12 Mol. Wasser erhält man meist, wenn man die nicht neutralisirte Säurelösung mit essigsaurem Barium fällt. In Wasser sind die Bariumsalze fast ganz unlöslich.

Calciumsalze. Das neutrale Salz $(C_8H_7NO_6)_2Ca_3 + 14H_2O$ wird durch Füllen der Säure mit Calciumacetat erhalten⁹⁴⁾; nach Skraup¹⁰⁵⁾ entsteht auf diese Weise ein in rosettenförmig vereinigten Nadelchen krystallisirendes Gemenge von 1 Mol. neutralem + 1 Mol. drittelsaurem Salz + 8 Mol. Wasser, und das wirkliche Neutralsalz (vielleicht nur mit 13 Mol. Wasser) bildet sich beim Füllen der ammoniakalischen Säurelösung mit Chlorcalcium in der Wärme. Das saure Calciumsalz¹⁰⁶⁾ $C_8H_7NO_6Ca + 2\frac{1}{2}H_2O$ hinterbleibt beim Auskochen des neutralen Salzes mit starker Essigsäure als krystallinische faserige Masse.

Kaliumsalz⁹⁴⁾ $C_8H_7NO_6K_3 + 3H_2O$. Stark glänzende Blättchen.

Kupfersalze¹⁰⁴⁾. Neutrales Salz $(C_8H_7NO_6)_2Cu_3 + 9H_2O$ oder $10H_2O$. schleimiger, himmelblauer Niederschlag durch Füllen der Säure mit Kupferacetat; Einfach-saures Kupfersalz $C_8H_7NO_6Cu + 3\frac{1}{2}H_2O$; wird durch Füllen der Säure mit Kupfersulfat, Chlorid oder Nitrat oder durch Lösen des Neutralsalzes in verdünnten Mineralsäuren erhalten und bildet mikroskopische, hexagonale Prismen von lichtblauer Farbe. Das zweifach-saure Salz $(C_8H_7NO_6)_2Cu + 2H_2O$ wird durch Zusatz von mehr Salzsäure zur Lösung des Neutralsalzes dargestellt und krystallisirt nach längerem Stehen in hexagonalen Prismen.

Silbersalze. Das neutrale Salz $C_8H_7NO_6Ag_3 + 2H_2O$ fällt aus der mit Ammoniak neutralisirten Säurelösung auf Zusatz von Silbernitrat als amorpher, bald körnig werdender Niederschlag, der sich beim Erhitzen zu einer theebblätterartigen Masse aufbläht. Das einfach-saure Salz $C_8H_7NO_6Ag_2 + H_2O$ (bei 98°) wird aus dem vorigen durch verdünnte Salpetersäure erhalten und bildet lange, weisse Prismen. Ein übersaures Silbersalz $C_8H_7NO_6Ag + C_8H_5NO_6 + 2\frac{1}{2}H_2O$ bildet sich beim Eindampfen der salpetersauren Lösung und stellt zugespitzte Säulchen dar.

Chlorhydrat $C_8H_7NO_6 \cdot HCl$. Wird durch Einleiten von trockner Salzsäure in die methylalkoholische Lösung der Säure als krystallinisches, glanzloses Pulver erhalten, das schon an feuchter Luft Chlorwasserstoff abgibt und wohl identisch ist mit der von Dobbie u. Ramsay¹⁰⁶⁾ für den Aethyläther gehaltenen Verbindung.

α -Carbocinchomeronsäurechlorid¹⁰⁶⁾. Wurde als dickes, farbloses Liquidum erhalten, das, mit etwas Phosphorpentachlorid verunreinigt, unter 40 mm Druck bei 205° bis 206° überging.



von Weidel⁷⁾ durch Oxydation des Berberins mit concentrirter Salpetersäure

erhalten und mit Hilfe des Kalksalzes gereinigt. Die mit 2 Mol. Wasser krystallisierende Säure bildet farblose, stark glänzende, trikline Prismen, welche an der Luft unter Verlust von 1 Mol. Wasser opak werden, und bei 110° auch das zweite Molekül Wasser verlieren; sie schmilzt nach vorheriger Bräunung bei 243° ³⁸⁾, löst sich schwer in kaltem, leicht in heissem, besonders in angesäuertem Wasser, ist aber fast unlöslich in siedendem Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform. Ihr Geschmack ist angenehm sauer.

Beim Erhitzen mit Eisessig auf 140° liefert sie Cinchomeronsäure ³⁸⁾, jenseits ihres Schmelzpunktes entsteht etwas Pyridin und Isonicotinsäure, aus ihrem sauren Kaliumsalz bei 285° nicotinsaures Kalium.

Mit Ferrosulfat giebt sie eine blutrothe Färbung und später einen braunschwarzen Niederschlag; Kupferacetat erzeugt in sehr concentrirter oder heisser Lösung eine bläulichgrüne Fällung, die sich in der Kälte wieder löst, Bleiacetat einen weissen, pulverigen, in Wasser unlöslichen Niederschlag.

Salze der α' -Carbocinchomeronsäure (Berberonsäure) ⁷⁾ ³⁸⁾.

Cadmiumsalz $(C_8H_2NO_6)_2 Cd_3 + 4 H_2O$. Vermittelt Cadmiumcarbonat dargestellt, bildet es in Wasser sehr schwer lösliche, atlasglänzende, verfilzte Nadelchen.

Calciumsalz $(C_8H_2NO_6)_2 Ca_3 + 8 H_2O$. Fällt durch Chlorcalcium aus der mit Ammoniak neutralisirten Säurelösung allmählig in glänzenden, biegsamen Nadeln aus, die in Wasser so gut wie unlöslich sind.

Die Kaliumsalze werden durch Zusatz der berechneten Menge Aetzkali zur Lösung der Säure erhalten; sie geben eine blutrothe Eisenreaction.

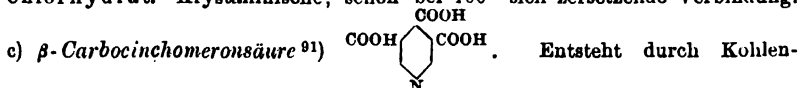
Zweifach-saures Kaliumsalz $C_8H_4NO_6 K + 1\frac{1}{2} H_2O$. Gelbliche, harte, glänzende Nadeln, wenig in kaltem, leicht in heissem Wasser löslich, unlöslich in Alkohol.

Einfach-saures Kaliumsalz $C_8H_3NO_6 K_2 + 3 H_2O$. Weisse, glänzende, rhombische Tafeln; Löslichkeit wie beim vorigen.

Neutrales Kaliumsalz $C_8H_2NO_6 K_3 + 4\frac{1}{2} H_2O$. Grosse, harte, glänzende, sehr zerfliessliche, in Alkohol unlösliche Prismen.

Silbersalz $C_8H_2NO_6 Ag_3$ (bei 100°). Weisses, krystallinischer Niederschlag, durch Füllen der mit Ammoniak neutralisirten Säure mit Silbernitrat dargestellt.

Chlorhydrat. Krystallinische, schon bei 100° sich zersetzende Verbindung.



säureabspaltung aus der Pyridinpentacarbonsäure, indem das dreifach-saure Kaliumsalz derselben auf 220° erhitzt und das Product mit Hilfe des Silbersalzes gereinigt wird; sie bildet sich auch beim Erhitzen der benachbarten Pyridintetracarbonsäure auf 160° .

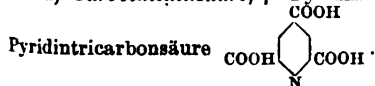
Sie krystallisirt in farblosen, tafelförmigen Blättchen mit 3 Mol. Krystallwasser; bei 115° verliert sie dasselbe und schmilzt bei 261° unter Verkohlungs; in kaltem Wasser ist sie schwer, in heissem leicht löslich.

Die mit Ammoniak neutralisirte Lösung giebt mit Blei- und Mercurisalzen weisse amorphe, mit Chlorbarium und Chlorcalcium weisse krystallinische Fällungen. Ferrosulfat giebt keine Färbung.

Silbersalz $C_8H_2N(COO Ag)_3 + 2 H_2O$. Weisses, krystallinischer Niederschlag.

Kupfersalze. Beim Füllen der mit Ammoniak neutralisirten Lösung der Säure mit Kupferacetat in der Wärme entsteht ein grünliches, flockiges, basisches Salz; in schwach essigsaurer Lösung entsteht dagegen ein dunkelblaues, krystallinisches, saures Kupfersalz $2 C_8H_2NO_6 Cu + (C_8H_2NO_6)_2 Cu_2 + 24 H_2O$.

d) Carbolutidinsäure, β -Pyridintricarbonsäure, Trimesitinsäure, symmetrische



Sie wurde zuerst von Böttinger durch Oxydation der Uvitoninsäure ¹¹¹⁾, später auch aus Aniluvitoninsäure ¹¹²⁾ ¹¹³⁾ erhalten und von Voigt ⁶⁴⁾ durch Oxydation von β -Collidin in reinem Zustande dargestellt.

Man oxydirt die kochende, alkalische Lösung der Uvitoninsäure mit reichlich der doppelten molekularen Menge Kaliumpermanganat, versetzt das stark eingeeengte Filtrat vom Braunstein mit Schwefelsäure, wäscht den Niederschlag der

Kalisalze mit Wasser, digerirt mit Alkohol und leitet Salzsäure ein, verseift den entstehenden Aether mit Barytwasser und zersetzt das Bariumsalz mit Schwefelsäure.

Die Carbolutidinsäure⁵⁴⁾ bildet blendend weisse, wenig glänzende Nadeln mit 2 Mol. Krystallwasser, oder¹¹¹⁾ aus schwefelsäurehaltigem Wasser farblose, durchsichtige, glänzende Krystalle mit $2\frac{1}{2}$ Mol. Wasser, welche mikroskopische, langgestreckte Tafeln bilden; sie besitzt zuerst sauren, dann intensiv bitteren Geschmack, schmilzt unter Kohlensäureentwicklung bei 227° , löst sich leicht in heissem, wenig in kaltem Wasser, ziemlich schwer in Alkohol und nur wenig in Aether. Bei der Sublimation zwischen Uhrgläsern entstehen verschiedene Producte, unter denen Isonicotinsäure nachgewiesen wurde. Die freie Säure giebt mit Chlorcalcium, Strontiumnitrat, Magnesiumsulfat, Zinksulfat, und mit Nickel-, Kobalt-, Kupfer- und Mercurisalzen keine Fällung; mit Chlorbarium entsteht ein weisser, flockiger, beim Kochen sich lösender Niederschlag, mit Mercuronitrat ein weisses, dichtes, mit Silbernitrat ein gelatinöses, allmählig dichter werdendes, unlösliches Salz, mit Bleinitrat eine weisse, beim Erwärmen lösliche und mit Cadmiumsulfat eine weisse, krystallinische Fällung. Manganchlorid giebt beim Stehen ein schön krystallisirendes Salz, Eisenchlorid einen gelben Niederschlag, Ferrisalze eine tiefviolette Färbung und später ein fast schwarzes Salz.

Carbolutidinsäure Salze^{54) 111) 60)}.

Bariumsalze. Das neutrale Salz $(C_8H_2NO_6)_2Ba_3 + 6H_2O (+ 7H_2O^{60})$, vermittelt Bariumacetat bereitet, bildet einen voluminösen, flockigen, beim Kochen dichter werdenden Niederschlag, und geht beim Eindampfen mit Salzsäure in das zweifach-saure Salz $(C_8H_2NO_6)_2Ba + 4H_2O$ über.

Neutrales Calciumsalz $(C_8H_2NO_6)_2Ca_3 + 4H_2O$. Scheidet sich auf Zusatz von Calciumacetat zur Lösung der Säure als ein in Wasser und verdünnter Essigsäure fast unlöslicher Niederschlag ab.

Das neutrale Kaliumsalz $C_8H_2N(COOK)_3 + 5H_2O$ wird aus der mit Ammoniak neutralisirten Lösung der Säure mit Kaliumacetat gewonnen, fällt auf Zusatz von Alkohol zur eingedampften Lösung in langen, feinen Nadeln aus und krystallisirt in durchsichtigen, glänzenden Säulen. — Das zweifach-saure Kaliumsalz $C_8H_2N \begin{Bmatrix} (COOH)_2 \\ COOK \end{Bmatrix} + H_2O$ entsteht aus der freien Säure mit Kaliumacetat und bildet kurze, glänzende, in Wasser ziemlich schwer lösliche Nadelchen.

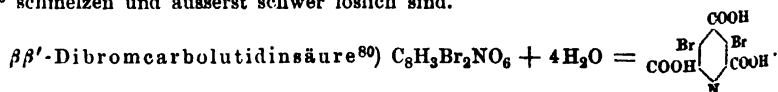
Kupfersalze. Das neutrale Kupfersalz $(C_8H_2NO_6)_2Cu_2 + 12H_2O$ scheidet sich nach Zusatz von Kupferacetat zur heissen Lösung der Säure beim Erkalten in kleinen, vielfächigen, himmelblauen Krystallen ab, die in Wasser und Essigsäure nur schwer löslich sind und sich bei 250° theilweise zersetzen. Ein saures Salz⁶⁰⁾ $C_8H_3NO_6Cu + 3H_2O$ soll beim Einkochen des Ammoniumsalzes mit Kupferacetat entstehen und einen grünblauen, in Wasser unlöslichen Niederschlag bilden.

Magnesiumsalz $(C_8H_2NO_6)_2Mg_3 + 12H_2O$. Kleine, weisse, in Wasser schwer lösliche Nadeln.

Silbersalz $C_8H_2NO_6Ag_3 + 1\frac{1}{2}H_2O (+ H_2O^{60})$. Entsteht auf Zusatz von Silbernitrat zum neutralen Ammonsalz und bildet einen gelatinösen, beim Kochen dichter werdenden, amorphen Niederschlag, der in Wasser unlöslich, aber leicht löslich in Ammoniak ist.

Triäthyläther $C_8H_2N(COOC_2H_5)_3$. Kleine, weisse, verzweigte Nadeln, die bei 127.5° schmelzen, leicht in Aether und heissem Alkohol, aber nur unbedeutend selbst in säurehaltigem Wasser löslich sind.

Carbolutidinsäureamid. Entsteht durch Erhitzen der Säure mit alkoholischem Ammoniak auf 160° und bildet haarfeine, glänzende Nadeln, die über 280° schmelzen und äusserst schwer löslich sind.



Sie wird aus dem entsprechenden Dibromcollidin durch Oxydation mit Kaliumpermanganat (6 Mol.) in 5- bis 10proc. Lösung in der Wärme erhalten; das mit Salzsäure versetzte Filtrat vom Braunstein wird eingedampft, das so gewonnene Kaliumsalz in das Silbersalz übergeführt und dieses mit Schwefelwasserstoff zersetzt.

Die Säure bildet platte Nadeln von starkem Glanz, die beim starken Erhitzen decrepitiren, beim langsamen bei 105° wasserfrei werden und bei 204° bis 206°

unter Zersetzung schmelzen. Sie ist leicht löslich in heissem Wasser, schwer in Alkohol, kaum in Aether und schmeckt adstringirend bitter. Ferrosulfat erzeugt eine carminrothe Färbung. Beim Erhitzen giebt sie Dibrompyridin.

Das bei der Darstellung erhaltene saure Kaliumsalz $C_5Br_2N \begin{Bmatrix} COOK \\ (COOH)_2 \end{Bmatrix} + C_5Br_2N(COOH)_2 + 6H_2O$ krystallisirt aus salzsaurer Lösung in büschelig vereinigten, spröden, glänzenden, farblosen Nadeln, die an der Luft verwittern und in heissem Wasser leicht löslich sind.

Kupfersalz $(C_5Br_2NO_6)_2Cu_3 + H_2O$; wird aus dem sauren Kaliumsalz mit Kupferacetat als hellblaues, mikrokrySTALLINISCHES Pulver erhalten.

Silbersalz $C_5Br_2NO_6Ag_3 + H_2O$. Das zuerst amorphe, voluminöse Salz verwandelt sich plötzlich in ein krystallinisches Pulver.

Gleichfalls unlöslich sind die weissen, amorphen Blei- und Quecksilbersalze, schwer löslich das in Nadeln krystallisirende Calciumsalz, löslich das Eisenoxysalz.

e) *Carboisocinchomeronsäure* $COOH \begin{Bmatrix} COOH \\ COOH \end{Bmatrix} N$. Sie wurde von Weiss⁸⁹⁾ durch

Oxydation der $\alpha\alpha'$ -Dimethylnicotinsäure erhalten. Zur Darstellung verwendet man am besten das Chlorhydrat der Lutidinmonocarbonensäure, macht seine Lösung alkalisch und oxydirt mit 4 Mol. Permanganat in der üblichen Weise; die Tricarbonensäure wird vermittelst ihres Blei- und Silbersalzes gereinigt und schliesslich auf Zusatz von absolutem Alkohol zur hinterbleibenden syrupösen Masse krystallisirt erhalten.

Sie bildet feine, sehr leicht lösliche Blättchen mit 2 Mol. Wasser, schmilzt etwas über 100° in ihrem Krystallwasser, spaltet über 130° Kohlensäure ab und ist bei 240° vollständig zersetzt.

Die mit Ammoniak neutralisirte Lösung der Säure erzeugt in Silber-, Quecksilberoxydul-, Blei- und Zinnsalzen, auch in Calcium- und Bariumsalzen weisse, beim Kochen dichter werdende Fällungen; Kupferacetat giebt nach längerem Kochen einen amorphen, olivengrünen, Eisenchlorid einen gelblichweissen Niederschlag, Eisenoxysalze eine carminrothe Färbung.

Das saure Kaliumsalz $2C_5H_5NO_6 + C_5H_2N \begin{Bmatrix} COOK \\ (COOH)_2 \end{Bmatrix} + 5H_2O$ scheidet sich bei der Darstellung der Säure aus dem mit Schwefelwasserstoff zersetzten Bleiniederschlag in schönen Nadelchen ab. Beim Erhitzen auf 160° liefert es isocinchomeronsaures Kalium.

Das Calciumsalz $(C_5H_2NO_6)_2Ca_3 + 4H_2O$ fällt auf Zusatz von Chlorcalcium zu der mit Ammoniak neutralisirten Lösung der Säure beim Kochen als weisser, mikrokrySTALLINISCHER, in Wasser kaum löslicher Niederschlag.

Bleisalz $(C_5H_2NO_6)_2Pb_3 + 5H_2O$; analog mit Bleiacetat dargestellt.

f) *Carbodinicotinsäure* $COOH \begin{Bmatrix} COOH \\ COOH \end{Bmatrix} N$. Riedel⁹⁰⁾ stellte diese Säure zuerst

aus der Py-2-Chinolincarbonensäure durch Oxydation mit Kaliumpermanganat dar, während Weber⁹¹⁾ sie aus der $\alpha\alpha'$ -Dimethyldinicotinsäure durch partielle Oxydation, Abspaltung einer Carboxylgruppe und weitere Oxydation der entstandenen α -Picolidinicotinsäure erhielt und vermittelst ihres Silbersalzes reinigte.

Sie bildet farblose, harte, kugelige Krystallaggregate, enthält $1\frac{1}{2}$ Mol. Krystallwasser, giebt bei 145° bis 150° Kohlensäure ab und hinterlässt bei 323° schmelzende Dinicotinsäure, löst sich schwer in kaltem, leicht in heissem Wasser und in Alkohol.

Die Lösung der freien Säure giebt weisse, krystallinische Niederschläge mit Silber-, Blei-, Mercur-, Cadmium-, Kobalt-, Zink-, Mangan-, Barium- und Calciumsalzen, eine blaue krystallinische Fällung mit Kupfersulfat, eine gelbliche, flockige mit Eisenchlorid. Ferrosulfat erzeugt eine intensive rothe Färbung.

Bariumsalz $(C_5H_2NO_6)_2Ba_3 + 5H_2O$. Entsteht durch Füllen der ammoniakalischen Lösung mit Chlorbarium.

Pyridintetracarbonsäuren $C_5H_5NO_8$.

a) *Symmetrische Pyridintetracarbonsäure* $C_5H_5NO_8 + 2H_2O = COOH \begin{Bmatrix} COOH \\ COOH \end{Bmatrix} N$.

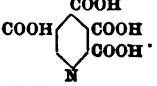
Sie wurde von Hantzsch und Weiss⁹⁷⁾ durch Oxydation mit Kaliumpermanganat

(4 Mol.) aus der $\alpha\alpha'$ -Dimethyldinicotinsäure dargestellt und mit Hilfe ihre Silbersalzes gereinigt.

Sie ist in Wasser sehr leicht löslich und krystallisiert daraus in feinen, glänzenden Nadeln von stark saurem Geschmack. Das erste Molekül Krystallwasser verliert sie bei 105° , das zweite bei 120° ⁹¹⁾. Beim Erhitzen auf 150° geht sie vollständig in Dinicotinsäure über.

Die Säure fällt aus Blei-, Silber- und Quecksilberoxydulsalzen in der Kälte weisse, voluminöse, fast unlösliche Niederschläge, die beim Erwärmen krystallinisch werden. Kupfersalze erzeugen beim Kochen eine feinpulverige, hellblaue Fällung, Calcium- und Bariumsalze fallen aus der freien Säure krystallinische saure Salze, aus der ammoniakalischen Lösung sofort amorphe Niederschläge. Eisenoxydulsalze erzeugen eine blutrothe Färbung.

Saures Calciumsalz $C_5HN \left\{ \begin{smallmatrix} (COO)_2Ca \\ (COOH)_2 \end{smallmatrix} \right. + 2H_2O$. Feine, glänzende, in heissem Wasser leicht lösliche Nadeln. — Kupfersalz $C_5HNO_8Cu_2 + 5H_2O$. Fast unlöslich. — Silbersalz $C_5HN(COOAg)_4 + 2H_2O$. Wird bei 110° wasserfrei.

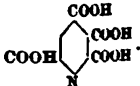
b) *Benachbarte Pyridintetracarbonsäure* ⁹¹⁾  Wird die γ -Dimethyldinicotinsäure mit der berechneten Menge Kaliumpermanganat 2 bis 3 Tage gekocht, die Oxydationsfähigkeit mit Silbernitrat gefällt und der Niederschlag mit Schwefelwasserstoff zerlegt, so krystallisiert zunächst die γ -Picolinetricarbonsäure, sodann die benachbarte Pyridintetracarbonsäure aus.

Sie bildet harte, knirschende, krystallinische Krusten oder bei langsamer Ausscheidung farblose, durchsichtige, büschelförmig gruppirte Priamen mit 2 oder 3 Mol. Wasser. Im Capillarrohre wird sie von 205° an grau, gegen 240° braun und endlich schwarz, von 250° vermindert sich das Volumen. Beim Erhitzen auf 160° geht sie in die β -Carbocinchomeronsäure über.

Die neutrale Lösung giebt mit Silber-, Blei-, Quecksilberoxydul-, Cadmium-, Zink-, Barium- und Calciumsalzen weisse, krystallinisch werdende Niederschläge. Kupfersulfat giebt nur eine geringe, Kupferacetat eine prächtig dunkelblaue, Eisenchlorid eine gelbe Fällung. Ferrosulfat erzeugt eine intensiv dunkelrothe Färbung.

Bariumsalz $C_5NH(COO)_4Ba_2 + 4H_2O$; aus der ammoniakalischen Lösung mit Chlorbarium erhalten.

Saures Silbersalz $C_5H_2NO_8Ag_3 + C_5HNO_8Ag_4 + H_2O$. Fällt aus der schwach salpetersauren Lösung bei Zusatz von Silbernitrat voluminös und flockig aus, wird aber beim Kochen feinkörnig und krystallinisch.

c) *Unsymmetrische Pyridintetracarbonsäure* $C_5H_5NO_8 + 2H_2O =$ 

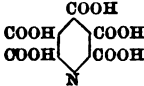
Sie wurde von Michael ¹¹⁴⁾ durch Oxydation von synthetischer Collidinmonocarbonsäure und von O. Fischer und Täuber ¹¹⁵⁾ auf dieselbe Weise aus Flavonol erhalten. Zur Reinigung der Säure dient ihr Blei- und ihr Kupfersalz.

Sie bildet feine, weisse Nadelchen, ist in Wasser sehr leicht, sehr schwer in Alkohol und Aether löslich. Ihre 2 Mol. Krystallwasser verliert sie erst bei tagelangem Erhitzen auf 115° . Die bei 100° getrocknete Säure schmilzt bei 187° bis 188° , vollständig entwässert erst bei 227° unter Schwärzung und Kohlensäureentwicklung.

Die wässrige Lösung der Säure giebt mit Chlorcalcium eine schwache, mit Chlorbarium eine starke weisse Fällung, mit Ferrosulfat eine intensiv kirschrothe Färbung, mit Eisenchlorid im Ueberschuss einen schmutzig weissen, und mit Kupfersalzen einen hellblaugrünen, in Wasser und Essigsäure auch beim Kochen unlöslichen, amorphen Niederschlag. Die ammoniakalische Lösung der Säure giebt mit Cadmiumsulfat eine in heissem Wasser und Essigsäure unlösliche, pulverige, mit Silbernitrat eine gelatinöse Fällung.

Bariumsalz $C_5HNO_8Ba_2 + 2\frac{1}{2}H_2O$. Pulveriger Niederschlag. — Kupfersalz $C_5HNO_8Cu_2 + 2\frac{1}{2}H_2O$. Verliert sein Krystallwasser bei 200° und geht dabei von Hellgrün in Dunkelolivengrün über. — Silbersalz $C_5HNO_8Ag_4 + H_2O$. Weisser, etwas lichtempfindlicher Niederschlag.

Pyridinpentacarbonensäure $C_{10}H_5NO_{10} + 2H_2O$ ¹¹⁶⁾ oder $+ 3H_2O$ ⁹¹⁾.

Die *Pyridinpentacarbonensäure*  entsteht nach Hantzsch ¹¹⁶⁾

durch Oxydation der Collidindicarbonensäure mit Kaliumpermanganat (38 g auf 12 g collidindicarbonsaures Kalium); die aus dem Oxydationsfiltrat mit concentrirter Salpetersäure gefällten sauren Kaliumsalze werden in schwach salpetersaurer Lösung mit Silbernitrat in ein einfach-saures Silbersalz ⁹¹⁾ übergeführt und dieses mit Schwefelwasserstoff zerlegt.

Die Pentacarbonensäure bildet mikroskopische Nadelchen, die in Wasser äusserst leicht, in Aether sehr schwer löslich sind und sauer schmecken. Bei 120° verliert sie ihr Krystallwasser, schwärzt sich bei 200° und ist bei 220°, ohne zu schmelzen, vollständig zersetzt. — Sie ist eine der stärksten organischen Säuren und zeigt grosse Neigung zur Bildung von sauren und Doppelsalzen. Chlorbarium, Silber-, Blei- und Mercuronitrat geben Niederschläge, von denen namentlich der letztere sich schwer in Salpetersäure löst. Charakteristisch sind in Wasser, Essigsäure und

Ammoniak unlösliche, amorphe Doppelsalze von der Formel $C_5N \left\{ \begin{array}{l} (COO) \\ (COO) > M'' \\ (COO) M' \end{array} \right\}_2$,

in denen M'' Calcium oder Blei, M' Kalium, Natrium oder Ammonium bedeutet, und die aus der Lösung der Säure in überschüssigem Alkaliacetat durch Zusatz von Chlorcalcium oder Bleinitrat entstehen. Die neutralen Salze geben mit Mangansalzen einen starken gelblichen, mit Chrom- und Ferrisalzen einen grünlichen resp. gelben, mit Kupfersulfat einen himmelblauen Niederschlag. Eisenoxydulsalze erzeugen eine dunkelrothe Lösung, welche auf Zusatz von Eisessig erst intensiver, dann langsam violett wird und einen eben solchen Niederschlag absetzt.

Bariumsalz $(C_{10}NO_{10})_2Ba_6 + 11H_2O$; aus der freien Säure und Chlorbarium bereitet, ist ein schwerer, amorpher, ganz unlöslicher Niederschlag.

Calciumsalze. Das neutrale Salz $(C_{10}NO_{10})_2Ca_6 + 12H_2O$, vermittelt des Acetats dargestellt, bildet ein äusserst schwer lösliches, amorphes Pulver; das dreifach-saure Salz $C_5N \left\{ \begin{array}{l} (COOH)_3 \\ (COO)_2 Ca \end{array} \right\}$, ein schwer lösliches, sandiges Krystallpulver, entsteht beim Eindampfen von Chlorcalcium und freier Säure.

Calcium-Ammoniumsalz $C_5N \left\{ \begin{array}{l} (COO) \\ (COO) Ca \\ (COO) NH_4 \end{array} \right\}_2 + 5H_2O$. Auf Zusatz der

Säure zu einer ammoniakalischen Lösung von Chlorcalcium scheidet es sich als vollkommen unlöslicher, schleimiger Niederschlag ab. Beim Kochen mit Natron- oder Kalilauge entstehen die betreffenden Natrium- oder Kaliumdoppelsalze; beim Erhitzen auf 150° entsteht das einfach-saure Calciumsalz $C_5N \left\{ \begin{array}{l} (COO)_4 Ca_2 \\ (COOH) \end{array} \right\}$.

Kaliumsalze. Aus dem bei der Darstellung der Säure erhaltenen Gemenge von Kaliumsalzen lassen sich das vierfach- und das dreifach-saure Salz isoliren.

Das schwerer lösliche ist das vierfach-saure Kaliumsalz $C_5N \left\{ \begin{array}{l} COOK \\ (COOH)_4 \end{array} \right\}$, welches bei langsamer Ausscheidung in glänzenden, verworrenen, harten Nadeln mit 3 Mol. Wasser, beim raschen Abkühlen der heiss gesättigten Lösung in weichen, seidenglänzenden, zu Drusen vereinigten Fasern mit 2 Mol. Wasser krystallisirt. In den Mutterlaugen desselben findet sich das dreifach-saure Kaliumsalz $C_5N \left\{ \begin{array}{l} (COOK)_2 \\ (COOH)_3 \end{array} \right\}$, welches harte, glänzende, würfelartige Krystalle bildet und bei rascher Ausscheidung mit $3\frac{1}{2}$ Mol., bei langsamer, schöner mit 4 Mol. Wasser krystallisirt. Durch Eindampfen der sauren Salze mit Kaliumacetat entsteht das neutrale Kaliumsalz $C_5N (COOK)_6$ als ein feinkrystallinisches, in Wasser sehr leicht, in Alkohol nicht lösliches Pulver.

In dem Gemenge der Kaliumsalze findet sich auch ein Doppelsalz von vierfach-pyridinpentacarbonsaurem und saurem oxalsaurem Kalium $C_5N \left\{ \begin{array}{l} COOK \\ (COOH)_4 \end{array} \right\} + C_2O_2 \left\{ \begin{array}{l} OK \\ OH \end{array} \right\} + 5H_2O$, welches sich beim Versetzen mit Salpetersäure zuerst in glänzenden, harten, dicken Prismen absetzt.

Magnesiumsalz $(C_{10}NO_{10})_2Mg_6 + 12H_2O$.

Einfach-saures Silbersalz $C_5N \left\{ \begin{array}{l} (COOAg)_4 \\ COOH \end{array} \right\} + 2H_2O$. Wird bei der Darstellung der Säure erhalten.

M. Pp.

Pyridincholin, Pyridinhydroxäthylammoniumoxydhydrat^{*)}. Das salzsaure Salz dieser nicht im freien Zustande zu erhaltenden Base $C_7H_{10}NOCl = C_5H_5N(C_2H_4OH)Cl$ bildet sich beim Erhitzen gleicher Mengen Pyridin und Aethylenchlorhydrin während 8 Stunden auf 100^0 . Sehr schöne, farblose Prismen zerfliesslich, leicht löslich in Alkohol, nicht in Aether. Das Platindoppelsalz $(C_7H_{10}NOCl)_2PtCl_4$ giebt beim halbstündigen Kochen mit starker Salpetersäure (1,48 spec. Gew.) das Platindoppelsalz des Pyridinmuscarsins $(C_7H_{10}NO_2)_2PtCl_4$ das nach dem Füllen mit Wasser und Umkrystallisiren aus siedendem Wasser in schönen orangegebeln Nadeln erhalten wird. Durch Füllen des Platinchlorids mit Chlorkalium wird das Chlorid des Pyridinmuscarsins $C_7H_{10}NO_2Cl = C_5H_5N \cdot [C_2H_3(OH)_2]Cl$ erhalten. Die freie Base ist ausserordentlich zersetzlich.

Pyridinneurin, Pyridinvinylammoniumoxydhydrat. Wird das Chlorid des Pyridincholins, Pyridinhydroxyläthylammoniumchlorid mit concentrirter Jodwasserstoffsäure und rothem Phosphor 8 Stunden lang auf 140^0 erhitzt, so bildet sich Pyridinjodäthylammoniumjodid $C_5H_5N(C_2H_4J)J$ in weissen, durchsichtigen Prismen, leicht löslich in Wasser und Alkohol. Durch Behandeln mit feuchtem Silberoxyd erhält man daraus das Pyridinvinylammoniumoxydhydrat, das ebenfalls leicht zersetzlich ist. Das Platindoppelsalz hat die Zusammensetzung $[C_5H_3N(C_2H_3Cl)_2]_2PtCl_4$.

Physiologisch wirken diese Basen wie das Curare auf die Endigungen der motorischen Nerven. Die Giftigkeit nimmt vom Oxyäthyl- zum Vinyl- und Dioxyäthylderivat merklich zu.

C. H.

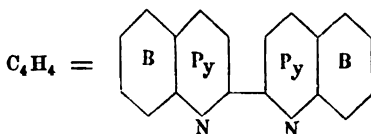
Pyridinmuscarin, **Pyridinneurin** s. oben unter Pyridincholin.

Pyridone s. unter Oxy pyridine (S. 933).

Pyridyl nennt man das in mehreren Modificationen in dem Monosubstitutionsproduct des Pyridins auftretende einwerthige Radical C_5H_4N , s. Dipyridyl S. 973f.

Pyridylacrylsäure s. S. 958.

Pyridylanthrilsäure ist ein Oxydationsproduct der Kyklothraustinsäure, des durch Condensation der Anthranilsäure und Chinaldinsäure, sowie durch Oxydation des α -Dichinolins (Py α -Py α -Dichinoly) $C_6H_4(C_2H_2N(\alpha))(N(\alpha)H_2C_2)$ erhaltenen Products. 10 g des Dichinolys



werden in 500 ccm heisser Essigsäure gelöst und durch allmäligen Zusatz von 65 g Kaliumpermanganat in 1 Liter siedendem Wasser oxydirt. Die hierbei entstandene Fällung enthält ausser Braunstein noch die Kyklothraustinsäure, welche zurückbleibt, wenn man den in Wasser vertheilten Niederschlag mit Schwefelsäure behandelt; während aus dem Filtrate beim Eindampfen im Kohlensäurestrom sich α -Oxycinchomeronsäure abscheidet, und in der Mutterlauge Chinaldinsäure und Anthranilsäure isolirt werden können.

Die Kyklothraustinsäure (von $\kappa\chi\lambda\omicron\varsigma$, Ring und $\theta\rho\alpha\nu\sigma\tau\omicron\varsigma$, gesprungen) welche auch durch Zusammen-

schmelzen gleicher Moleküle Anthranilsäure und Chinaldinsäure erhalten werden kann, bildet wolige Krystallnadeln, unlöslich in Wasser, leicht löslich in heissem Eisessig, schwierig in den übrigen Lösungsmitteln. Schmelzp. 252^0 .

Die Säure ist einbasisch. Das Calcium- und Bariumsalz bilden verfilzte Nadeln, welche Krystallwasser enthalten. Beim Erwärmen mit Essigsäureanhydrid entsteht ein Anhydrid $C_{17}H_{10}N_2O_2$, welches bei 196^0 schmilzt.

Durch Oxydation einer alkalischen Lösung der Säure mit Kaliumpermanganat erhält man

^{*)} Coppola, Gazz. chim. 15, p. 330; Ber. 1885, Ref. S. 667.

Pyridylanthranilsäure: 1) Weidel u. Strache, Monatsh. Chem. 7, S. 280; Ber. 1886. Ref. S. 755. — 2) Weidel u. Wilhelm, Monatsh. Chem. 8, S. 197; Ber. 1887, Ref. S. 471,

Pyridylanthrilsäure, Pyridanthrilsäure $C_{15}H_{10}N_2O_7 =$ welche, durch Ueberführung in das Silbersalz gereinigt, aus der salpetersäurehaltigen Lösung in feinen Krystallblättchen anschießt, bei 265° bis 266° unter Schäumen schmilzt und durch weitere Oxydation in Isocinchomeronsäure (s. S. 997) und Anthranilsäure übergeht. C. H.

Pyridylchinolin, Pyridylchinolincarbonsäure s. S. 977.

Pyrimidine nennt Pinner*) die durch Einwirkung von Amidinen auf Acetessigester erhaltenen Derivate, welchen nach neueren Untersuchungen die

Constitution $\begin{array}{c} \text{C-R} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N} \quad \text{N} \\ | \quad | \\ \text{HOC} \quad \text{CCH}_3 \\ | \\ \text{CH} \\ | \\ \text{OH} \end{array}$ zukommt, wonach dieselben als Derivate eines Körpers $C_4H_4N_2 = \begin{array}{c} \text{N} \quad \text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{HC} \quad \text{CH} \\ | \\ \text{OH} \end{array}$ zu betrachten sind, der zum Pyridin in derselben Beziehung

steht, als letzteres zum Benzol (vergl. den Art. Pyrazin S. 906). Von Pyrimidinen sind bis jetzt näher untersucht:

Phenylmethyloxypyrimidin $C_{11}H_{10}N_2O = \begin{array}{c} H_5C_6-C-N=C(CH_3) \\ || \\ N-C(OH)=CH \end{array}$ entsteht durch

Einwirkung von Benzamidin auf Acetessigester. Setzt man zu salzsaurem Benzamidin die berechnete Menge Acetessigester und darauf in kleinen Antheilen die zum Zersetzen des salzsauren Benzamidins nöthige Menge 10proc. Natronlauge, so erhält man unter Erwärmung eine fast klare Lösung, aus welcher innerhalb weniger Stunden glänzende Prismen herauskrystallisiren. Schmelzpunkt 215,5° bis 216°. Sehr schwer in Wasser, schwer in Aether, leicht in Alkohol und in Alkalien und Säuren löslich, besitzt aber keine ausgesprochen basischen Eigenschaften. Die salzsaure oder schwefelsaure Lösung hinterläßt die unverbundene Substanz. — Das Platinchloriddoppelsalz $(C_{11}H_{10}N_2O.HCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$ scheidet sich in gelben Nadeln aus, die sehr schwer in kaltem, leichter in heissem Wasser und in verdünnter Salzsäure sich lösen. — Das Dichromat $(C_{11}H_{10}N_2O)_2H_2Cr_2O_7 + 5H_2O$ bildet orangerothe, dicke Prismen, die schwer in kaltem, leichter in heissem Wasser löslich sind; bei 155° sich dunkel färben und bei 177° schmelzen. — Pikrat $C_{11}H_{10}N_2O.C_6H_5(NO_2)_3.OH$. Gelbe, seidglänzende Nadeln, ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser, schmilzt bei 189°.

Eine Acetylverbindung $C_{11}H_9N_2O(C_2H_3O)$ entsteht beim Kochen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat. Oel, das nach mehrtägigem Verweilen im Exsiccator zu einer strahlig krystallinischen Masse erstarrt, die bei 40° bis 41° schmilzt. Es ist unlöslich in Wasser und in Alkalien.

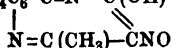
Ein Chlorid $C_{11}H_9N_2Cl$ entsteht bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid. Grosse, durchsichtige, rhombische, farblose Platten vom Schmelzpunkt 71°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Benzol, schwieriger in Petroleumäther. Durch Natriumäthylat entsteht daraus der Aethyläther $C_{11}H_9N_2(OC_2H_5)_2$ in farblosen, durchsichtigen, dicken Prismen, die bei 30° bis 31° schmelzen und bei 300° bis 301° unzersetzt sieden, unlöslich in Wasser und Alkalien. Das Chlorhydrat $C_{11}H_9N_2OC_2H_5.HCl + 2H_2O$ krystallisirt in feinen, weissen, sehr löslichen Nadeln, die bei 86° schmelzen. Im wasserfreien Zustande schmilzt es unter Zersetzung in Chloräthyl und Phenylmethyloxypyrimidin bei 148° bis 149°. — Das Platinchloriddoppelsalz $(C_{11}H_9N_2OC_2H_5.HCl)_2PtCl_4$ scheidet sich in sternförmig gelbrothen Prismen aus, die bei 197° unter stürmischer Zersetzung schmelzen. — Das Jodhydrat $C_{11}H_9N_2OC_2H_5.HJ + \frac{1}{2}H_2O(?)$ scheidet sich auf Zusatz von Jodwasserstoffsäure zu der salzsauren Lösung in gelben Prismen ab, die wenig in kaltem, ziemlich leicht in heissem Wasser sich lösen und daraus in langen, gelben Nadeln krystallisiren. Schmelzpunkt 143,5°. — Phenylmethyloxypyrimidinanilid $C_{11}H_9N_2.NHC_6H_5$ entsteht durch Einwirkung von Anilin auf das Chlorid. Das salzsaure Salz krystallisirt in kleinen, feinen, langen Nadeln, die bei 240° schmelzen. Die freie Base schmilzt bei 150°, ihr Nitrat bei 85° bis 87°.

*) Ber. 1884, S. 2519; 1885, S. 759, 2845; 1887, S. 2361.

Phenylmethylamidopyrimidin $C_{11}H_9N_2.NH_2$ bildet sich beim 20stündigen Erhitzen des Chlorids mit alkoholischem Ammoniak auf 150° bis 160° . Kleine Blätter oder Prismen vom Schmelzpunkt 130° . Unlöslich in Wasser und Petroleumäther; leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol. — Sein Chlorhydrat krystallisirt in flachen, leicht löslichen, bei 250° sich dunkel färbenden, bei 270° schmelzenden flachen Prismen. Das Jodhydrat krystallisirt aus jodwasserstoffhaltigem Wasser in gelben Prismen, welche bei 190° bis 200° unter langsamer Zersetzung schmelzen, schwer in kaltem, ziemlich leicht in heissem Wasser sich lösen. — Das Platindoppelsalz $(C_{11}H_9N_2.NH_2.HCl)_2PtCl_4$ krystallisirt in feinen, gelben, flachen Nadeln, die bei 217° bis 218° unter Zersetzung schmelzen. Schwer löslich in kaltem, leichter löslich in heissem Wasser.

Mit Brom vereinigt es sich sehr leicht zu einem Tetrabromid $C_{11}H_9N_2O.Br_4$. Aus gelben, glänzenden Nadeln bestehender Niederschlag; schmilzt unter lebhafter Zersetzung bei 245° . Beim Kochen mit Alkohol löst es sich langsam und unter Zersetzung und beim Erkalten krystallisirt ein Monobromid $C_{11}H_9N_2O.Br$ in farblosen, durchsichtigen, glänzenden, bei 260° schmelzenden Nadeln heraus.

Von Chromsäure in Eisessig wird es kaum angegriffen; mit Chamäleonlösung entsteht Benzamid. Mit Salpeterschwefelsäure entsteht wahrscheinlich das Nitrosoderivat des Mononitrophenylmethoxyypyrimidins $C_{11}H_8N_4O_4 = (NO_2)H_4C_6-C=N-C(OH)$

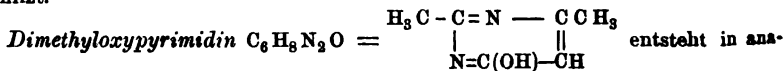


, das aus Eisessig in kleinen, gelben, zu Warzen vereinigten Nadeln vom Schmelzpunkt 238° bis 243° krystallisirt. Durch Jodwasserstoffsäure wird es zu einem Diamidoderivat $C_{11}H_8N_2O(NH_2)_2$ reducirt, das sich zunächst als Perjodid in glänzend braunen, rhombischen Blättchen abscheidet, und sich durch schweflige Säure in das Jodhydrat $C_{11}H_8N_2O(NH_2)_2(HJ)_2$ überführen lässt, aus dem sich die freie Base in goldglänzenden, langen, zu Büscheln vereinigten Nadeln, die sich bei 210° schwärzen und bei 232° bis 240° unter Zersetzung schmelzen, erhalten lässt.

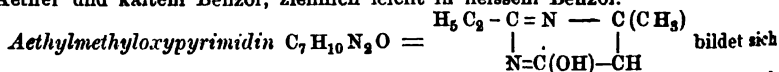
Das salzsaure Salz krystallisirt aus Aether-Alkohol in gelben, bei 213° bis 218° schmelzenden Nadeln, leicht löslich in Wasser und Alkohol. Das Platindoppelsalz $(C_{11}H_8N_2O.(NH_2)_2.2HCl).PtCl_4$ krystallisirt aus Wasser in gelben, unschmelzbaren Nadeln.

Auch gegen Reduktionsmittel verhält sich das Pyrimidin sehr beständig. Durch Destillation mit Zinkstaub erhält man ein braunes Oel, welches mit Ausnahme von wenig Harz in Salzsäure löslich ist. Durch fractionirtes Füllen mit Platinchlorid gereinigt, erhält man die freie Base.

Phenylmethylpyrimidin $C_{11}H_{10}N_2$ in farblosen, bei 74° bis 78° schmelzenden Nadeln, dessen Platindoppelsalz $(C_{11}H_{10}N_2.HCl)_2PtCl_4 + 5H_2O$ bei 190° schmilzt.



loger Weise aus dem Acetamidin $CH_3.C \begin{array}{c} \nearrow NH \\ \searrow NH_2 \end{array}$ und Acetessigester in stark glänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt 192° ; leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Aether und kaltem Benzol, ziemlich leicht in heissem Benzol.



aus Propionamidin und Acetessigester. Feine, weisse Nadeln, Schmelzpunkt 160° , leicht löslich in Wasser und Alkohol. — Das chlorwasserstoffsäure Salz $C_7H_{10}N_2O.HCl$ krystallisirt in dicken Prismen, leicht löslich in Wasser, etwas schwerer in Alkohol. — Das Platindoppelsalz $(C_7H_{10}N_2O.HCl)_2PtCl_4$ bildet gelbe, dicke, bei 236° unter Zersetzung schmelzende Prismen; zersetzt sich beim Kochen mit Wasser unter Bildung von Platinsalmiak. C. H.

Pyrit s. Eisenkies (Bd. II, S. 1113).

Pyritolamprit syn. Arsensilber von Andreasberg.

Pyro- s. auch Brenzverbindungen.

Pyroalizarinsäure syn. Phtalsäureanhydrid.

Pyroamarsäure s. unter Stilben.

Pyroanilpyroönsäure $C_{11}H_{11}NO_3$ und **Pyroanilpyroönlacton** $C_{11}H_9NO_2$ nannten Reissert und Tiemann²⁾ die beim Erhitzen der β -Anilidobrenzweinsäure $HOOC \cdot C(CH_3)(NHC_6H_5) \cdot CH_2 \cdot COOH$ über ihren Schmelzpunkt entstehenden Verbindungen^{1) 3)}, welche sich auch bei der Einwirkung von Anilin auf Citraconsäureanhydrid bilden, und schon früher von Gottlieb⁶⁾ als Citraconanilsäure und Citraconanil (s. Bd. II, S. 728) beschrieben worden sind⁵⁾. Die Constitution

der Pyroanilpyroönsäure ist nach Reissert^{3) 8) 10)} $(HO)C \equiv CH - C(CH_3)COOH$,

die des Pyroanilpyroönlactons $H_5C_6N \begin{array}{c} \diagup C(CH_3) \cdot CO \\ | \\ CH \\ || \\ C - O \end{array}$. Nach Anschütz^{7) 9)}

ist es dagegen wahrscheinlicher, dass die Pyroanilpyroönsäure, da sie beim Vermischen äquimolekularer Mengen von Citraconsäureanhydrid und Anilin in ätherischer oder chloroformischer Lösung glatt sich bildet, und beim Verseifen mit Säuren oder Alkalien Mesaconsäure liefert, als Mesaconanilsäure $(CH_3)C \cdot CONHC_6H_5$ $\begin{array}{c} || \\ CH \cdot COOH \end{array}$,

das Pyroanilpyroönlacton als Citraconanil $\begin{array}{c} (CH_3)C - CO \\ || \\ CH \cdot CO \end{array} > NC_6H_5$ zu betrachten ist.

Durch Reduction mit Natriumamalgam gehen die beiden Verbindungen unter Aufnahme von 2 At. Wasserstoff in Hydroverbindungen über⁴⁾, welche mit der Brenzweinanilsäure und Brenzweinanil (s. Bd. II, S. 223) identisch sind⁷⁾. Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in neutraler Lösung bildet sich eine zweibasische Säure $C_{10}H_9NO_4$, welche von Reissert^{3) 8) 10)} als Anilbernsteinsäure $C_6H_5N = C \cdot COOH$ $\begin{array}{c} CO \cdot CONHC_6H_5 \\ | \\ CH_2 \cdot COOH \end{array}$ von Anschütz^{7) 9)} als Oxanileisigsäure $\begin{array}{c} CO \cdot CONHC_6H_5 \\ | \\ CH_2 \cdot COOH \end{array}$

aufgefasst wird. Dieselbe bildet, aus Benzol krystallisiert, stark glänzende Blättchen vom Schmelzpunkt 151° bis 152° . Beim Erhitzen mit Wasser spaltet sie sich in Oxalsäure und Essigsäure. Beim Erhitzen ihrer primären Salze bildet sich unter Abspaltung von Kohlensäure β -Anilpropionsäure $C_6H_5N = CH \cdot CH_2 \cdot COOH$ (?⁵⁾). Beim Erhitzen für sich auf 160° bis 170° entsteht ein Chinolinderivat, γ -Ketodihydrochinolin (?). C. H.

Pyroarsensäure s. unter Arsensäuren (Bd. I, S. 784).

Pyroaurit, weisse, halbdurchsichtige, hexagonale Blättchen in serpentinhaltigem Kalkstein von Langban in Wermland in Schweden, ähnlich dem Vöcknerit zusammengesetzt mit Fe_2O_3 anstatt Al_2O_3 nach Igelström¹⁾, welcher 34,04 Magnesia, 23,92 Eisenoxyd, 34,56 Wasser und 7,24 Kohlensäure fand, die letztere nicht als zugehörig auffassend. Er ist vor dem Löthrohre unschmelzbar und wird beim Glühen gelb und metallisirend; ist in Chlorwasserstoffsäure mit Brausen löslich. Dazu gehört ein weisses, perlmutterartig glänzendes, feinfaseriges Mineral in Serpentin der Insel Haaf-Grünay in Schottland, das beim Glühen braun und magnetisch wird, in Säuren löslich ist und nach Heddle²⁾ 36,85 Magnesia, 23,63 Eisenoxyd und 40,02 Wasser enthält. Kf.

Pyrobenzol nannten Fownes und Laurent das Lophin (s. Bd. I, S. 1170).

Pyrocampbresinsäure nannte Schwanert die bei der Einwirkung der Wärme auf seine Campbresinsäure (s. Bd. II, S. 366) neben Metacampbresinsäure (?) und Campbresinsäureanhydrid entstehende gelbe, ölige Substanz, welche zwischen 206° bis 210° siedet. Da die Campbresinsäure nach Kachler ein Gemenge von Campfersäure und Camphoronsäure ist, so dürfte auch die Existenz der Pyro- und Metacampbresinsäure anzuzweifeln sein. Möglicherweise sind die von Schwanert beobachteten Producte Pyro- und Metacampbresinsäure identisch mit Pyrocinchonsäure (s. d. Art.). C. H.

Pyrocatechin s. Brenzcatechin.

Pyroanilpyroönsäure etc.: ¹⁾ Schiller-Wechsler, Ber. 1885, S. 1052. — ²⁾ Reissert u. Tiemann, Ebend. 1886, S. 622. — ³⁾ Reissert, Ebend. 1888, S. 1362. — ⁴⁾ Reissert, Ebend. 1888, S. 1380. — ⁵⁾ Michael, Am. Chem. J. 9, p. 187. — ⁶⁾ Gottlieb, Ann. Chem. 77, S. 277. — ⁷⁾ Anschütz, Ebend. 246, S. 115. — ⁸⁾ Reissert, Ber. 1888, S. 1842. — ⁹⁾ Anschütz, Ebend. 1888, S. 3252. — ¹⁰⁾ Reissert, Ebend. S. 3257.

Pyroaurit: ¹⁾ Jahrb. Min. 1867, S. 607. — ²⁾ Min. Mag. 2, S. 107.

Pyrochinovasäure, Brenzchinovasäure $C_{31}H_{48}O_4 = C_{30}H_{47}O_2 \cdot COOH$ entsteht nach Liebermann und Giesel¹⁾ beim Erhitzen der Chinovasäure gegen 300° unter Kohlensäureentwicklung. Zur Reindarstellung schüttelt man die ätherische Lösung des gebildeten Harzes mit starker Kalilauge, und trennt das in weissen, aus Nadeln bestehenden Flocken sich abscheidende Kaliumsalz und zersetzt dasselbe mit Salzsäure. Man schüttelt aufs neue mit Aether aus, und verdunstet den letzteren, wobei die reine Säure in langen, federartigen Nadeln zurückbleibt. Sie schmilzt nach vorherigem Erweichen bei etwa 216° ; in kleinen Mengen lässt sie sich unverändert destilliren, der Siedepunkt liegt über 360° . Sie ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in Petroleumäther, leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Eisessig. Mit letzterem bildet sie eine in wasserklaren Krystallblättchen sich abscheidende Essigsäureverbindung. Die Alkalisalze schäumen seifenartig, die Erdalkalisalze werden flockig gefällt; das Bleisalz fällt aus alkoholischer Lösung gallertig.

C. H.

Pyrochlor in Granit oder Syenit von Miask am Ural, Brevig und Fredriksvårn in Norwegen, sowie im Kalkstein bei Scheelingen am Kaiserstuhl (Koppit) eingewachsene Krystalle, gewöhnlich Octaëder oder diese selten in Combination mit ∞O , $2 O 2$ u. a., auch Körner bildend, kaum wahrnehmbar octaëdrisch spaltbar mit muscheligen Brüche, dunkel röthlichbraun bis schwärzlichbraun, im Striche hellbraun, wachsglänzend auf den Bruchflächen, kantendurchscheinend bis undurchsichtig, mit $H. = 5$ und $G. = 4,13$ bis $4,37$. Vor dem Löthrohre wird er gelb und schmilzt zu schwärzlichbrauner Schlacke (der von Miask verglimmt wie mancher Gadolinit), mit Borax in der Oxydationsflamme giebt er ein röthlichgelbes Glas, in der Reductionsflamme ein dunkelrothes, der von Brevig und Fredriksvårn reagirt auf Uran. In concentrirter Schwefelsäure mehr oder weniger leicht zersetzbar. Die Zusammensetzung zeigt nach den Analysen²⁾ von den verschiedenen Fundorten keine Uebereinstimmung, weshalb R. Hermann³⁾ Pyrochlor, Mikrolith, Hydrochlor und Fluochlor unterschied, wenn auch bei allen Niobsäure, Titansäure und Thorsäure mit Kalkerde, Cer- und Eisenoxyden, Kali, Natron, Lanthan, Yttererde und Wasser vorkommen.

Kf.

Pyrocholesterinsäure $C_{11}H_{18}O_5$ entsteht beim Erhitzen der Cholesterinsäure $C_{12}H_{16}O_7$, welche Tappeiner⁴⁾ durch Oxydation der Cholsäure mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure erhielt und welche wohl mit der Bd. II, S. 654 erwähnten krystallisirbaren Cholesterinsäure identisch ist, auf 198° unter Abspaltung von Kohlensäure. Da indess bei dieser Temperatur leicht anderweite Zersetzungen der Säure stattfinden, so empfiehlt es sich, die Säure mit Glycerin zu erhitzen, wobei sich das Glycerid bildet, das ohne weitere Zersetzung in das der Pyrosäure übergeht. Das endliche Glycerid wird dann verseift, die Säure mit Aether ausgeschüttelt und letztere Lösung verdunstet, wobei ein hellgelber Syrup zurückbleibt, der zu einer gummiartigen, bei 108° schmelzenden Masse austrocknet. Die Pyrosäure löst sich leicht in Alkalien und giebt mit Silberalpeter ein nach $C_{11}H_{14}O_6 Ag_2$ zusammengesetztes Salz.

O. H.

Pyrochlorit, hexagonal, kleine prismatische Krystalle bildend, auch derb mit krystallinisch blätteriger Absonderung, oder dünne Adern in magnetischem Eisenerz ausfüllend, oder erbsengrosse, dichte Kugeln bildend. Der krystallinische ist vollkommen basisch spaltbar. Frisch gewonnen ist das Mineral farblos bis blaulich-weiss, wird an der Luft durch Verwitterung gelb bis schwarz, ist glasglänzend, auf den Basisflächen perlmuttartig, durchscheinend bis durchsichtig in dünnen Blättern, hat $H. = 2,0$ bis $2,5$. Er ist wesentlich $H_2O \cdot MnO$ nach den Analysen von Igelström⁵⁾ des aus der Braunsteingrube Pajsberg im Filippstader Bergrevier und von H. Sjögren und L. Stahre⁶⁾ des von der Mossgrube in der Nordmark in Schweden, mit geringen Mengen von Magnesia und Kohlensäure, die bei der Veränderung aufgenommen wird. Er giebt im Kolben Wasser, dabei spangrün, schmutzigrün bis bräunlichschwarz werdend, bei starker Rothgluth eine wie Manganoxydoxydul aussehende schwarze Masse hinterlassend. In Chlorwasserstoffsäure leicht löslich, die Lösung farblos, zum Theil auch Kohlensäure entwickelnd.

Kf.

Pyrocinchomeronsäure, identisch mit Nicotinsäure, s. unter Pyridin-carbonsäuren.

¹⁾ JB. 1883, S. 900. — ²⁾ Rammelsberg, Mineralchem. 2, S. 372; Ergänzungs. S. 193. — ³⁾ J. pr. Chem. 50, S. 185. — ⁴⁾ Tappeiner, Ber. 11, S. 2288; 12, S. 1629. — ⁵⁾ Pogg. Ann. 122, S. 181. — ⁶⁾ Jahrb. Min. 1879, S. 613.

Pyrocinchonsäure, Dimethylfumarsäure, bzw. Dimethylmaleinsäure
 $C_6H_8O_4 = \begin{matrix} H_3CC-COOH \\ | \\ H_3CC-COOH \end{matrix}$ Das Anhydrid $C_6H_4O_3 = \begin{matrix} H_3C.C.CO \\ | \\ H_3C.C.CO \end{matrix} > O$ dieser im freien Zustande nicht existirenden Säure entsteht bei der trocknen Destillation der Cinchonsäure ^{1) 2)} (vgl. Bd. II, S. 712, woselbst noch die Formel $C_{10}H_{10}O_5$ für die Pyrocinchonsäure angenommen ist), bei der Oxydation von Terpentinalöl mit Salpetersäure (Roser ³⁾), bei der trocknen Destillation des durch Einwirkung von Blausäure auf Acetsuccinsäureester gebildeten β - γ -Dicarboxy- γ -valerolactons ⁵⁾). Synthetisch bildet sie sich bei der Einwirkung von fein vertheiltem Silber auf α -Dibrom- oder α -Dichlorpropionsäure neben symmetrischer Dichlordimethylbernsteinsäure, welche letztere bei weiterer Einwirkung von Silberpulver gleichfalls in die Pyrocinchonsäure übergeht ³⁾). Auch bei der Einwirkung von fein vertheiltem Silber auf reinen α -Monobrompropionsäureester ist das Auftreten derselben beobachtet worden.

Zu ihrer Darstellung wird die Mutterlauge der Terebinsäure, eine dicke, gelbe Masse, welche noch freie Salpetersäure enthält, der Destillation unterworfen; wobei nach Entfernung des Wassers und der Salpetersäure unter starkem Aufschäumen und Kohlensäureentwicklung ein gelbes Oel überdestillirt, das häufig schon in der Kühlröhre krystallisirt, und durch Ausziehen mit Aether, Lösen in Natronlauge, Wiederabscheiden mit Salzsäure und Destillation im Wasserdampfstrom gereinigt werden kann ³⁾); oder man erhitzt eine Lösung von α -Dichlorpropionsäure, in Benzol gelöst, mit dem vierfachen Gewichte fein vertheilten Silbers im Oelbade 40 bis 70 Stunden lang, giesst die Flüssigkeit ab, und lässt erkalten, worauf sich Krystalle der Dichloradipinsäure absetzen, die man durch weiteres Erhitzen mit Silberpulver in die Pyrocinchonsäure überführen kann ⁴⁾).

Das Anhydrid der Pyrocinchonsäure — die Säure selbst ist nicht darstellbar — bildet grosse, weisse, stark glänzende, rhombische Blätter oder Tafeln, nach Fock $a : b : c = 0,2010 : 1 : 0,3317$. Beobachtete Flächen: $\infty \bar{P}\infty$, $\infty \bar{P}\infty$, $\bar{P}\infty$, $\bar{P}\infty$, vollkommen spaltbar nach $\infty \bar{P}\infty$. Schmilzt bei 95,5° bis 96° (Roser) und lässt sich bei 223° ohne Zersetzung destilliren, sublimirt aber schon beim Liegen an der Luft und ist auch mit Wasserdämpfen leicht flüchtig. Wenig löslich in kaltem, leicht in heissem Wasser, sehr leicht in Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform. Die Alkalisalze sind in Wasser leicht löslich. Mit Eisenchlorid geben sie eine dunkelrothe Färbung. Concentrirte Salpetersäure greift sie nicht an, mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure bilden sich zwei Moleküle Kohlensäure und Essigsäure ^{3) 4)}. Phosphorpentachlorid ist ohne Einwirkung ³⁾. Mit Brom erhitzt bildet sich fast nur Dibromessigsäure ²⁾. Durch Reduction mit Wasserstoff im *status nascenti* [Natriumamalgam ^{1) 2)} ⁴⁾ (vergl. dagegen Rach ⁵⁾, Jodwasserstoffsäure ⁴⁾, Zink und Alkohol ⁴⁾, Zinkstaub und Schwefelsäure ⁵⁾] bildet sich die bei 195° schmelzende symmetrische Dimethylbernsteinsäure (Hydropyrocinchonsäure) neben einer isomeren, bei 121° schmelzenden symmetrischen Dimethylbernsteinsäure.

Bariumsalz $C_6H_4O_4Ba$, nach Rach noch $+ \frac{1}{2} H_2O$. Weisse, fettglänzende, in heissem Wasser weniger als in kaltem lösliche Blättchen (Otto u. Beckurts); feine, weisse Nadelchen (Rach). — Bleisalz, weisser voluminöser Niederschlag. — Calciumsalz $C_6H_4O_4.Ca + H_2O$. Kleisterartige Masse, die sich beim Kochen mit Wasser in kleine weisse Blättchen verwandelt (Otto u. Beckurts). Beim Verdunsten im Vacuum durchsichtige Prismen, in Wasser schwer löslich (Rach, Weidel und Brix). — Natriumsalz $C_6H_4O_4.Na_2 + 3 H_2O$; weisse, blumenkohlartige Masse. Aus der wässrigen Lösung fällt Alkohol ein Salz mit nur $\frac{1}{4}$ bis $\frac{1}{2}$ Mol. Wasser als kleisterartige Masse, die beim Trocknen krystallinisch wird ⁴⁾. — Quecksilberoxydsalz, weisser, voluminöser Niederschlag. — Silbersalz $C_6H_4O_4.Ag_2$. Weisser Niederschlag, krystallisirt aus heissem Wasser in kleinen, feinen Nadeln ⁵⁾.

Aethylester $C_6H_8O_4(C_2H_5)_2$; farblose Flüssigkeit, welche zwischen 235° bis 240° siedet ³⁾. — Methylester, eine farblose Flüssigkeit.

Pyrocinchonimid $C_6H_8O_2NH$ bildet sich bei der Einwirkung von Ammoniak auf das Anhydrid in durchsichtigen, asymmetrischen Blättern ($a : b : c = 1,751 : 1 : 1,383$; Formen: 100, 001, 110, 111, 111), die bei 118° ^{2) 4)}, 113° ⁵⁾ schmelzen, bei vorsichtigem

Pyrocinchonsäure: ¹⁾ Weidel, Ann. Chem. 173, S. 107. Weidel u. Schmidt, Ber. 1879, S. 1146. — ²⁾ Weidel u. Brix, Monatsh. Chem. 3, S. 603. — ³⁾ Roser, Ber. 1882, S. 283, 1318. — ⁴⁾ Otto u. Beckurts, Ber. 1877, S. 1503; 1885, S. 825, 847. — ⁵⁾ Rach, Ann. Chem. 234, S. 43. — ⁶⁾ Bischoff u. Rach, 234, S. 54. — ⁷⁾ Otto u. Rössing, Ber. 1887, S. 2736.

Erhitzen sublimiren, in heissem Wasser ziemlich, in Alkohol leicht löslich sind²⁾. Ihr Geschmack ist brennend süsslich, hinterher bitter²⁾. Mit Salzsäure verbindet es sich und giebt mit Platinchlorid ein Doppelsalz²⁾.

Pyrocinchonphenylimid $C_6H_4O_2NC_6H_5$ entsteht analog bei der Einwirkung von Anilin als strahlig-krystallinisch erstarrende Masse, welche aus Alkohol in schönen, schwach gelb gefärbten Prismen vom Schmelzpunkt 96° krystallisirt⁵⁾. C. H.

Pyrocoll, Pyrokoll s. unter Pyrrol.

Pyroconiin erhielt Morries bei der trocknen Destillation von *Conium maculatum*. Basischer Körper, mit Essigsäure eine krystallisirte Verbindung gebend.

Pyrodextrin nennt Gélis^{*)} das beim Erhitzen der Stärke auf 220° bis 230° erhaltene, und in allen bis zur Bräunung erhitzten stärkmehlhaltigen Substanzen neben Assamar enthaltene Product. Braune, brüchige Masse, löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. Giebt mit Salpetersäure Oxalsäure. Von verdünnter Salz- oder Schwefelsäure wird es sehr langsam angegriffen. Es reducirt Fehling'sche Lösung. Seine Zusammensetzung entspricht der Formel $C_{48}H_{74}O_{37}$. Die Bariumverbindung ist $BaO \cdot C_{24}H_{36}O_{18}$. — Die Bleiverbindung $PbO \cdot C_{24}H_{36}O_{18}$.

Pyrodmalith syn. Pyrosmalith.

Pyrofettäther nannte man früher auch das Acrolein.

Pyrofucusol s. unter Fucusol (Bd. III, S. 295).

Pyrofuscin nennt Reinsch^{**)} den zum Gerben dienenden alkalischen Steinkohlenextract. Derselbe soll sehr antiseptisch wirken.

Pyrogallein, Pyrogallochinon, Pyrogallol, Pyrogallussäure etc. s. unter Brenzgallussäure (Bd. II, S. 205).

Pyrogallocarbonsäure $3C_7H_5O_5 + H_2O = 3[(OH)_3C_6H_2 \cdot COOH] + H_2O$. Bildet sich neben Gallocarbonsäure beim Erhitzen von Pyrogallol $C_6H_3(OH)_3$ mit Ammoniumcarbonat auf 130°. Man trennt die beiden Säuren, nach Zerlegung des Rohproductes mit Salzsäure und Ausziehen der freien Säuren mit Aether, durch Schütteln der ätherischen Lösung mit kohlensaurem Baryt und Wasser, und Umkrystallisiren der entstandenen Bariumsalze. Das schwer lösliche gallocarbonsaure Barium krystallisirt zuerst heraus, während das leicht lösliche pyrogallocarbonsaure Salz in der Mutterlauge bleibt. Reiner erhält man diese Säure nach einem von Will³⁾ modificirten Verfahren durch kurzes Erhitzen von Pyrogallol mit Wasser und Kaliumdicarbonat⁴⁾ 6).

Die Pyrogallocarbonsäure krystallisirt aus Wasser in seidenglänzenden Nadeln, welche bei 110° ihr Wasser verlieren. Sie löst sich leicht in Alkohol, weniger in Aether, sehr schwer in kaltem Wasser (in 767 Thln. von 12,5). Ihre Lösung reagirt stark sauer und schmeckt herb. Sie unterscheidet sich von der isomeren Gallussäure dadurch, dass sie mit Schwefelsäure keine Rußgallussäure giebt. Mit sehr verdünnter Eisenchloridlösung färbt sie sich violett, mit concentrirter grünbraun. Mit Chlorkalklösung entsteht eine violette, später braune Färbung; mit Baryt- und Kalkwasser blaue, Anfangs sehr fein vertheilte Niederschläge. Alkalische Kupferlösung wird beim Kochen ammoniakalischer Silberlösung schon in der Kälte reducirt. Beim Erhitzen im Kohlensäurestrom sublimirt sie unzersetzt, beim Erhitzen im Wasserstoff auf 195° bis 200° tritt allmähig Kohlensäureentwicklung und beim raschen Erhitzen auf 215° bis 220° auch Schmelzung ein. Beim Erwärmen mit Phosphoroxychlorid wird sie in Dipyrogallocarbonsäure übergeführt⁴⁾.

Das Bariumsalz $(C_7H_5O_5)_2Ba + 5H_2O$ krystallisirt beim Erkalten unter Luftabschluss in gelben, harten Prismen, die im Kohlensäurestrom bei 100° alles Wasser verlieren. — Basisches Bleisalz $C_7H_5O_5Pb_2 + 1\frac{1}{2}H_2O$ fällt beim Versetzen der freien Säure mit überschüssigem Bleiacetat als weisser, flockiger Niederschlag aus. — Calciumsalz $(C_7H_5O_5)_2Ca + 4H_2O$, harte Krystallkörner. in heissem Wasser ziemlich leicht, in kaltem schwer löslich. — Kaliumsalz $C_7H_5O_5 \cdot K + H_2O$ scheidet sich bei unvollständiger Neutralisation mit alkoholischem Kali in mikroskopischen Nadeln aus, in Wasser leicht löslich. — Natriumsalz $C_7H_5O_5Na + 2H_2O$ gleicht dem Kaliumsalz.

^{*)} JB. 1857, S. 494. — ^{**)} Chem. Centr. 1886, S. 942; 1887, S. 934.

Pyrogallocarbonsäure: ¹⁾ Senhofer u. Brumer, Monatsh. Chem. 1, S. 468; JB. 1880, S. 850. — ²⁾ Will u. Albrecht, Ber. 1884, S. 2100. — ³⁾ Will, Ebend. 1885, S. 1323. — ⁴⁾ H. Schiff, Ann. Chem. 245, S. 38. — ⁵⁾ W. Will u. Jung, Ber. 1884, S. 1090. — ⁶⁾ v. Kostanecki, Ebend. 1885, S. 3205.

Der Aethylester $C_6H_2(OH)_3COOC_2H_5$ bildet sich beim Sättigen der kalten⁴⁾ alkoholischen Lösung mit Salzsäure und Erwärmen in der Druckflasche auf 60° bis 70°, bis alles wieder gelöst ist. Nach dem Concentriren im Wasserbad, Neutralisiren mit Bariumcarbonat und Ausziehen mit Aether erhält man von dem Ester etwa 60 Proc. der angewandten Säure⁴⁾. Sättigt man in warmer Lösung mit Salzsäuregas²⁾, so ist in Folge der Abspaltung von Kohlensäure die Ausbeute eine viel geringere.

Weisse Krystallmasse, welche wasserfrei bei 102° schmilzt. Beim Umkrystallisiren aus Wasser erhält man bei 86° schmelzende Krystalle, welche noch 1 Mol. Krystallwasser enthalten. Leicht löslich in Alkohol und Aether.

Triäthylpyrogallocarbonsäure $C_6H_2(OC_2H_5)_3COOH$, identisch mit der aus dem Daphnetin erhaltenen Triäthoxybenzoesäure⁶⁾. Bildet sich beim Behandeln des Aethylesters der Pyrogallocarbonsäure mit alkoholischem Kali und Jodäthyl und Verseifen des zunächst gebildeten Esters mit alkoholischem Kali. Krystalle vom Schmelzpunkt 100,5°. Die neutrale Lösung des Ammonsalzes²⁾ giebt mit Blei-, Zink- und Quecksilbersalzen in Wasser unlösliche Niederschläge; mit Kupfersulfat einen hellblauen, in Ammoniak löslichen Niederschlag. — Das Silbersalz $C_{13}H_{17}O_5Ag$ ist eine in Wasser ziemlich lösliche, krystallinische, lichtbeständige Verbindung, welche schon bei 130° unter Abscheidung von Kohlensäure in Triäthylpyrogallol übergeht²⁾. — Das Bariumsalz $(C_{13}H_{17}O_5)_2Ba$ bildet eine glänzende Krystallhaut; ist in Wasser schwerer löslich als das der Triäthylgallussäure²⁾.

Der Aethylester $C_{13}H_{17}O_5 \cdot C_2H_5$ ist ein farbloses, geruchloses, leicht flüchtiges Oel, welches in Wasser und Alkalien unlöslich, in Alkohol und Aether leicht löslich ist²⁾.

Triäthylpyrogallolcarbaldehyd $C_6H_2(OC_2H_5)_3 \cdot CHO$ entsteht bei der Oxydation der Triäthyl-daphnetinsäure $C_6H_2(OC_2H_5)_3 \cdot CH=CH \cdot COOH$ mit übermangansaurem Kali. Farbloses Oel, das nach langem Stehen erstarrt und dann bei 70° schmilzt. Verbindet sich mit sauren, schwefligsauren Alkalien und reducirt Silberlösung⁶⁾.

Dipyrogallocarbonsäure $C_{14}H_{10}O_9$. Wird die Pyrogallocarbonsäure mit Phosphoroxchlorid bis zur Consistenz eines dünnen Breies vermischt, so beginnt die Reaction nach kurzer Zeit schon in der Kälte, und nach 6- bis 7 stündigem Erwärmen auf 80° bis 90° ist die Entwicklung von Salzsäure vollendet, und das Ganze erstarrt zu einer röthlichen, elastischen, schwer pulverisirbaren Masse. Dieselbe wird zertheilt, das überschüssige Oxychlorid mit Aether entfernt und allmählig in die 10fache Menge kalt gehaltenen Wassers eingetragen und mit einem Drittel des Volumens concentrirter Salzsäure versetzt. Die erhärtete und zerriebene Masse wird dann mit wenig reiner Salzsäure ausgewaschen und auf Ziegelsteinen im Vacuum über Kalk getrocknet. Gelbliches Pulver von zusammenziehendem Geschmack. Gut getrocknet ist sie in Wasser schwer löslich, sie löst sich jedoch leicht darin, wenn man sie zuerst in Alkohol aufquellen lässt. Beim Kochen entsteht unter Kohlensäureentwicklung Pyrogallol. Die wässrige Lösung zeigt fast alle Eigenschaften der Gersäure: Fällung durch Alkaloide, Mineralsäuren und Salze; Coagulation von Albumin und Leim, Entfärbung von Jod etc. Mit Spuren von Eisenchlorid giebt sie noch schwach violette Färbung, welche bei mehr Eisenchlorid in braun übergeht. Bariumacetat fällt einen grauweissen, an der Luft sich röthlich färbenden Niederschlag. Mit Essigsäureanhydrid entsteht ein weisses pulveriges Pentaacetat, das sich äusserlich wesentlich von der Pentaacetylgersäure unterscheidet⁴⁾.

Gallocarbonsäure $C_8H_6O_7 = (OH)_3C_6H(COOH)_2 + 3H_2O$. Bildet sich in etwas grösserer Menge beim Erhitzen von Gallussäure mit Ammoniumcarbonat. Sie ist in dem schwer löslichen Bariumsalz (s. oben) enthalten und krystallisirt aus Wasser in sehr feinen, weichen, dicht gedrängten Nadeln mit $3H_2O$, die nach dem Trocknen eine seidenglänzende, lockere Masse darstellen. Bei 100° wird die Säure wasserfrei. Sie löst sich schwer in kochendem, sehr schwer in kaltem Wasser (2000 Thln. bei 0°), leichter in Aether und besonders in Alkohol. Sie schmilzt über 270° und unter Zersetzung. In concentrirter Schwefelsäure löst sie sich ohne Veränderung bei 140° auf. Gegen Eisenchlorid verhält sie sich wie die Pyrogallocarbonsäure. Mit Eisenoxydulsalzen entsteht keine Färbung, mit Kupfersulfat, Silbernitrat, Bleiacetat entstehen amorphe Niederschläge. Ammoniakalische Silberlösung wird schon in der Kälte gefällt. Alkalische Kupferlösung wird auch beim Kochen nicht reducirt.

Das Bariumsalz $C_8H_4O_7Ba + H_2O$, grau gefärbtes, aus mikroskopischen Nadeln bestehendes Pulver, verliert das Wasser erst bei 180°.

Beim Neutralisiren der Säure mit Barytwasser entsteht ein dunkelblaues Pulver, vielleicht ein basisches Salz, $C_8H_2O_7Ba_2$ (?).

Calciumsalz $C_8H_4O_7Ca + 6H_2O$, gut ausgebildete, flache, röthliche Prismen; in kaltem Wasser schwer löslich. — Kaliumsalz $C_8H_4O_7K_2 + 2H_2O$, feine Nadeln, in Wasser leicht löslich. — Das Silbersalz $C_8H_4O_7Ag_2$ fällt auf Zusatz von Silbernitrat zu der wässerigen, alkoholischen, Lösung der Säure als weisser, amorpher Niederschlag, der rasch blaugrün wird. C. H.

Pyrogene nennt man die auf trockenem Wege durch Anwendung höherer Temperatur gebildeten Producte.

Pyrogentisinsäure syn. Hydrochinon s. Bd. II, S. 588.

Pyroglycerin, Pyroglycid s. Bd. III, S. 432; Pyroglycerinschweflige Säure, Pyroglycerinsulfonsäure s. Bd. III, S. 431.

Pyrographitoxyd s. unter Graphit (Bd. III, S. 507).

Pyroguajaksäure, Pyrojaksäure syn. Guajacol s. Bd. III, S. 516.

Pyroholzsäure syn. Holzsäure s. Bd. III, S. 693.

Pyroidesit syn. Jefferisit.

Pyroinulin $C_6H_{10}O_5$ nennt Prantl¹⁾ das durch Erhitzen von Inulin auf 165° entstehende gummiartige, braun gefärbte Product. Man reinigt es durch Auflösen in Wasser, Fällen des unveränderten Inulins durch Alkohol und Verdunsten des Filtrats. Sehr süß schmeckende, gummiartige Masse. Leicht löslich in Wasser und 90proc. Alkohol. Dreht die Polarisationssebene nach links und reducirt die Fehling'sche Lösung. C. H.

Pyroisomalsäure s. Bd. I, S. 72.

Pyroitatraubensäure s. Bd. II, S. 725.

Pyroklastr Shepard's²⁾ ist der harte Guano von der Monks-Insel im Karibischen Meer.

Pyrokoman syn. Pyron (s. d. Art.).

Pyrokomenaminsäure s. unter Pyridin (Bd. V, S. 938).

Pyrokomensäure syn. Pyromekonsäure s. u. Mekonsäure (Bd. IV, S. 296).

Pyrokonit syn. Pachnolith.

Pyrokresole nennt Schwarz³⁾ drei isomere, von ihm aus dem Steinkohlentheer abgeschiedene Verbindungen $C_{16}H_{14}O$, welche möglicherweise als Ketone (Ditolylketon?) anzusehen sind. — Das α -Pyrokresol bildet atlasglänzende, silberfarbene Blättchen vom Schmelzpunkt 195°, sublimirt sehr leicht und giebt bei der Oxydation mit Chromsäure α -Pyrokresoloxyd (?) $C_{16}H_{12}O_2$, schöne lange Nadeln vom Schmelzpunkt 168°, das mit Salpeterschwefelsäuregemisch in ein Tetranitroproduct $C_{16}H_8(NO_2)_4O_2$, gelbe, fast farblose Blättchen, übergeführt wird. Mit Brom bildet das α -Pyrokresol ein unbeständiges Perbromid und ein bei 215° schmelzendes Dibrompyrokresol $C_{16}H_{12}Br_2O$.

Das β -Pyrokresol erstarrt bei 124°, sein Oxydationsproduct bei 95°.

Das γ -Pyrokresol erstarrt bei 104°, sein Oxydationsproduct bei 77°. C. H.

Pyrol, Pyrolin s. unter Pyrrol, Pyrrolin.

Pyrola. Die zur Familie der Ericaceen gehörende *Pyrola umbellata* enthält nach älteren Angaben von E. Wolf⁴⁾ 18,0 Proc. bitteren Extractivstoff, 2,4 Proc. Harz, 1,38 eisengrünenden Gerbstoff, im Uebrigen Faser neben wenig Gummi und Salzen; nach Fairbank⁵⁾ eisengrünenden Gerbstoff, Stärkmehl, Gummi, Schleimzucker, Pektinsäure, Harz, Fett, Chlorophyll und eine als Chimaphyllin (s. Bd. II, S. 526) bezeichnete Substanz. C. H.

Pyrolivilsäure s. unter Olivil (Bd. IV, S. 871).

Pyrolusit, rhombisch, kleine, prismatische, vertical gestreifte Krystalle durch ∞P [93° 40', während Hirsch⁶⁾ 99° 30' fand] mit Quer-, Längs- und Basisflächen und anderen Gestalten, meist spießig bis nadelförmig und faserig, in krummflächigen, traubigen, nierenförmigen, stauden- und knospenförmigen Gestalten, radialstengelig bis faserig, auch dicht bis erdig. Er spaltet prismatisch, auch nach

¹⁾ Chem. Centr. 1870, S. 643. Prantl, Das Inulin. Ein Beitrag zur Pflanzenphysiologie 1870. — ²⁾ Am. J. sc. [2] 22, p. 97. — ³⁾ Ber. 1882, S. 2201; 1883, S. 2141. Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) 86, S. 835. — ⁴⁾ Dissertatio de Pyrola umb. Gött. 1817. — ⁵⁾ Am. J. Pharm. 32, p. 254; JB. 1860, S. 547. — ⁶⁾ Groth, Min. Samml. Strassb. S. 112.

den Quer- und Längsflächen, ist dunkel stahlgrau bis eisenschwarz, halbm metallisch bis seidenartig glänzend, undurchsichtig, milde, hat $H. = 2,0$ bis $2,5$, auch geringere, $G. = 4,7$ bis $5,0$ und schwarzen Strich. MnO_2 nach verschiedenen Analysen¹⁾. Vor dem Löthrohre unschmelzbar, auf Kohle stark geglüht sich in braunes Manganoxydoxid umwandelnd, giebt mit Borax und Phosphorsalz starke Manganreaction. In erwärmter Chlorwasserstoffsäure löslich, Chlor entwickelnd, in Schwefelsäure gekocht, giebt er Sauerstoff ab unter Bildung von Mangansulfat.

Verschieden davon ist der substantiell gleiche Polianit MnO_2 ²⁾, welcher rhombisch dieselben Gestalten wie der Pyrolusit bildet, auch feinkörnig vorkommt, aber die $H. = 6,5$ bis $7,0$ und $G. = 4,8$ bis $5,06$ hat, weshalb der Polianit als das ursprüngliche Mineral angesehen wurde, aus welchem der viel weichere Pyrolusit entstanden ist.

Nach den neuesten Untersuchungen von E. S. Dana und S. L. Penfield³⁾ ist der Polianit quadratisch, isomorph mit Kassiterit und spaltbar parallel ∞P , das MnO_2 also dimorph. Kt.

Pyromarsäure s. unter Pimarsäure (Bd. V, S. 596).

Pyromekonsäure, Pyromekazonsäure s. unter Mekonsäure (Bd. IV, S. 298 u. 300).

Pyromelin s. Nickelvitriol.

Pyromellithsäure s. Bd. IV, S. 310.

Pyrometer s. unter Thermometer.

Pyromoringersäure syn. Brenzcatechin.

Pyromorphit, Grün-, Braun- oder Buntbleierz, Polychrom. Krystallisirt hexagonal, isomorph mit Apatit, gewöhnlich prismatisch durch ∞P , auch mit ∞P_2 ; combinirt mit OP , P (in den Winkeln etwas schwankend, Seitenkantenwinkel $= 80^\circ 11'$ bis $80^\circ 44'$). Die Krystalle sind aufgewachsen, bisweilen durch homologe Verwachsung spindel- bis fassförmig gebildet, auch findet er sich nierenförmig und traubig, derb mit körniger Absonderung bis eingeprengt. Er ist unvollkommen spaltbar parallel P , in Spuren nach ∞P , hat muscheligen bis unebenen Bruch, ist sehr selten farblos, meist gefärbt, häufig grün, ausserdem gelb, braun oder grau, wachs- bis glasglänzend, mehr oder weniger durchscheinend bis halbdurchsichtig, hat $H. = 3,5$ bis $4,0$ und $G. = 6,9$ bis $7,0$ [bei einem apfelgrünen, traubigen und kugeligen von Schapbach im Kinzigthale in Baden fand Th. Petersen⁴⁾ dasselbe $= 8,416$ bei einem Gehalte von $3,28$ Proc. Kalkerde]. Nach zahlreichen Analysen⁵⁾ ist er $3(PbO \cdot P_2O_5) + PbCl_2$ und enthält bisweilen etwas Arsensäure und geringe Mengen von Kalkerde. Vor dem Löthrohre ist er leicht schmelzbar, die Flamme blaulichgrün färbend und erstarrt krystallinisch, auf Kohle giebt er Bleioxydbeschlag, mit Soda Bleikörner, bisweilen auf Arsen reagirend. In Salpetersäure ist er löslich, der kalkfreie auch in Kalilauge. Kalkhaltiger brauner stalaktischer von Mies in Böhmen wurde Miesit genannt. Kt.

Pyromucamid syn. Brenzschleimsäureamid s. Bd. II, S. 212.

Pyromykursäure, Brenzschleimsäureglycocoll $C_7H_7NO_4 = CH_2NH(C_5H_3O_2) \cdot COOH$ ist das hauptsächlichste Umwandlungsproduct des Furfurols im thierischen Organismus⁶⁾. Sie scheidet sich aus dem Aetherauszug des Harns von Hunden, die mit Furfuröl gefüttert werden, von welchem sie bis zu 6 g pro Tag vertragen, nach Abdampfen eines Theils des Lösungsmittels in krystallinischen Krusten aus, die durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser unter Zusatz von Thierkohle gereinigt werden. Durchsichtige, der Hippursäure sehr ähnliche, vierseitige Prismen oder dicke Nadeln vom Schmelzpunkt 165° . Bei weiterem Erhitzen tritt Schwärzung und Entwicklung eines blausäureähnlichen Geruchs auf. Durch mehrstündiges Kochen mit Barytwasser tritt Spaltung in Brenzschleimsäure und Glycocoll ein. Beim Kochen mit Salzsäure tritt tiefergreifende Zersetzung ein.

Das Bariumsalz $(C_7H_5NO_4)_2Ba + 1\frac{1}{2}H_2O$ fällt aus der wässrigen Lösung auf Zusatz von Alkohol in silberglänzenden Blättchen.

Das Harnstoffsalz $C_7H_7NO_4 \cdot CO(NH_2)_2$ findet sich im Harn der mit Fleisch gefütterten Hunde, es lässt sich nur durch wiederholtes Extrahiren mit Aether demselben entziehen. Man reinigt es durch Auflösen in Alkohol und Versetzen mit überschüssigem Benzol. Bündel zarter, farbloser Nadeln, Schmelzpunkt 120° . C. H.

¹⁾ Rammelsberg, Mineralchem. 2, S. 174. — ²⁾ Rammelsberg, Ebend. — ³⁾ Am. J. sc. [3] 35, p. 243. — ⁴⁾ Jahrb. Min. 1871, S. 373. — ⁵⁾ Rammelsberg, Mineralchem. 2, S. 299 u. Ergänzungsh. S. 193. — ⁶⁾ Jaffé u. Cohn, Ber. 1887, S. 2312.

Pyron oder Pyrokoman wird nach dem Vorschlage von Haitinger und Lieben¹⁾ die Gruppe $C_6H_4O_2 = CO \begin{smallmatrix} CH=CH \\ CH=CH \end{smallmatrix} O$ bezeichnet, welche in der Chelidonsäure, Komansäure und Mekonsäure angenommen werden kann. C. H.

Pyron gleich Dipyrpyriketon s. S. 1026.

Pyronitrin ist ein von Prud'homme²⁾ patentirter Sprengstoff, der Nitrate, organische Stoffe, Cellulose, Glycerin u. s. w. enthält. C. H.

Pyrop s. Granat.

Pyropectinsäure nannte Fremy die schwarze, durch Erhitzen der Pectinsäure gebildete humusartige Substanz. Sie ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkalien. C. H.

Pyrophan ist mit Wachs getränkter Hydrophan.

Pyrophore. Mit diesem Namen bezeichnet man im weitesten Sinne jede selbst-entzündliche Substanz, wie Phosphorwasserstoff, Zinkmethyl etc.; im engeren Sinne versteht man gewöhnlich Metalle, Kohle, Gemenge von Kohle und Schwefelkalium und ähnliche leicht oxydable Substanzen in einem so fein vertheilten Zustande, dass sie, an die Luft gebracht, Feuer fangen und verbrennen. Die feine Vertheilung und die dadurch bedingte grosse Oberfläche und schlechtes Wärmeleitungsvermögen ist die Ursache, um eine gesteigerte Oxydation schliesslich unter Feuererscheinung herbeizuführen.

Mit der Herstellung von Pyrophoren haben sich schon die alten Chemiker befasst, und noch heute erinnern die Namen wie Homberg's Pyrophor, Gay-Lussac's Pyrophor an die von jenen alten Gelehrten gegebenen Recepte. In der Regel sind es sehr fein vertheilte Metalle, die man durch Reduction im Wasserstoffstrom bei mässiger Temperatur (Eisen), oder Gemenge derselben, oder ihrer niederen Oxyde mit Kohle, wie sie beim Erhitzen vieler organisch saurer Salze dieser Metalle erhalten werden. Böttger³⁾ giebt folgende Vorschriften zu einer Reihe leicht darstellbarer Pyrophore. Citronensaures, gallussaures, weinsaures Blei geben beim Erhitzen in einer Röhre, bis keine brennbaren Gase mehr entweichen, einen Rückstand, der sich an der Luft selbst unter 0° noch entzündet. Weinsaures Eisen und namentlich das oxalsäure Eisenoxydul giebt bei ähnlicher Behandlung einen schwarzen Rückstand, der an der Luft sich augenblicklich entzündet und zu Eisenoxyd verglüht. Auch das beim Erhitzen von Ammoniumeisencyanür hinterbleibende Kohleneisen ist ein guter Pyrophor. Auch fein vertheiltes Nickel, Kobalt und Mangan sind Pyrophore. Weniger pyrophorische Eigenschaften zeigen die beim Glühen von weinsaurem Cadmium, -Zink, -Kupfer hinterbleibenden Rückstände. Gute Pyrophore erhält man ferner durch Glühen von 1 Thl. Zucker mit 2 Thln. Bleihyperoxyd oder Mennige. Nach Serullas ist die beim Glühen von 40 Thln. Brechweinstein mit 1 Thl. Kienruss unter einer Sanddecke hinterbleibende Masse so stark pyrophorisch, dass sie sogar noch nach mehreren Stunden beim Durchstossen der Sanddecke zuweilen sehr heftig explodirt.

Sehr pyrophorisch ist ferner das Schwefelkalium und -lithium, welche durch Glühen der schwefelsauren Salze dieser Metalle mit etwa 50 Proc. Kienruss gewonnen werden. Homberg's Pyrophor oder Alaunpyrophor wird durch einstündiges Rothglühen von einem Gemenge gleicher Theile gebrannten Alauns und Kohle, oder Stärke, Mehl u. dergl. gewonnen. Nach Döbereiner's Vorschrift setzt man noch ein gleiches Gewicht kohlen-saures Kali hinzu. Das Product scheint ein aluminium- und schwefelhaltiges Kohlenstoffkalium zu sein. C. H.

Pyrophosphaminsäure, Pyrophosphornitrilsäure s. Bd. V, S. 423.

Pyrophosphorit aus Westindien, derb, erdig, auch undeutlich traubig, schneeweiss bis blaulichgrau, matt, hat H. = 3,0 bis 3,5 und G. = 2,50 bis 2,53, und enthält nach C. U. Shepard jr. ⁴⁾ 51,67 Phosphorsäure, 3,17 Magnesia und 45,16 Kalkerde nach Abzug der Beimengungen. Kf.

Pyrophosphorsäure s. Bd. V, S. 383. — **Pyrophosphorsäuresalze** s. Bd. V, S. 408. — **Pyrophosphorsäureäther** s. Bd. V, S. 422.

Pyrophthalon s. unter Phtalid (Bd. V, S. 518).

Pyrophyllit, krystallinisch, stengelig, blätterig bis fast faserig, die Stengel radial verwachsen zu centrischen Gruppen und durch Verwachsen derselben derb

¹⁾ Monatsh. Chem. 6, S. 279; JB. 1885, S. 1422. — ²⁾ Chem. Centr. 1883, S. 759. — ³⁾ J. pr. Chem. [1] 18, S. 477; Ann. Chem. 20, S. 191; 34, S. 87. — ⁴⁾ Am. J. sc. [3] 15, p. 49.

mit radialstengeligem Absonderung, beim Zertheilen eine vollkommene Spaltungsfläche der Länge nach zeigend, selten in lang gestreckten Lamellen, die durch ihr optisches Verhalten auf rhombische Krystallisation hinweisen, auch sehr selten mikrokrySTALLisch, schuppig und bis scheinbar dicht, wie Agalmatolith. Blassgrün oder blassgelb bis grünlich- und gelblichweiss, in dünnen Spaltungsblättchen halbdurchsichtig bis durchscheinend, der scheinbar dichte fast undurchsichtig, perlmutterartig glänzend bis wachsartig, milde, die Blättchen biegsam, hat $H. = 1$ und $G. = 2,78$ bis $2,92$. Vor dem Löthrohre sich ausserordentlich stark aufblätternd und zerfallend, an den Spitzen zu glasigem Email schwierig schmelzbar und mit Kobaltsolution befeuchtet an den geschmolzenen Spitzen dunkel smaltelblau werdend; unvollständig in Schwefelsäure löslich; in einem Gemenge von Schwefel- und Fluorwasserstoffsäure löslich. Nach zahlreichen Analysen von verschiedenen Fundorten ¹⁾ wesentlich $1 Al_2 O_3$, $4 Si O_2$ und $1 H_2 O$ enthaltend. *Kt.*

Pyrophysalith s. Topas.

Pyropin nannte B. D. Thomson eine röthliche, wahrscheinlich aus verändertem Blut bestehende, in dem hohlen Theil eines Elefantenzahns gefundene Substanz von zäher, oder im reinen Zustande von brüchiger Beschaffenheit. 53,4 Proc. C, 7,6 Proc. H, 14,5 Proc. N und vielleicht etwas Schwefel enthaltend. *C. H.*

Pyropissit von Weissenfels bei Halle, Gerstewitz bei Merseburg, Helbra, Zeitz und anderen Orten in Sachsen, eine feinerdige, zerreibliche, hellbraune bis gelblichgraue, matte, undurchsichtige Substanz, welche Lagen in den Braunkohlenlagern bildet und für erdige Braunkohle gehalten wurde, daher auch Wackskohle genannt. Das Gewicht ist nahezu $= 1$. Zwischen den Fingern gerieben etwas klebrig werdend, durch Erwärmen wird er dunkler und schmilzt auf Platinblech unter starkem Aufwallen und Entwicklung weisser Dämpfe zu einer schwarzen, asphaltähnlichen Masse, verbrennt angezündet mit heller russender Flamme, brenzlichem bis schwach aromatischem Geruch bis auf geringen Rückstand von kieselhaltiger Asche. In Alkohol wenig, reichlicher in Terpenthinöl und Aether löslich. Gibt verschiedene Extractions- und Destillationsproducte und dient zur Darstellung von Paraffinkerzen und Leuchtgas. Das wesentlich Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff enthaltende Harz ergab keine constante Zusammensetzung, wie die Untersuchungen von Wackenroder und Staffe ²⁾, C. Karsten ³⁾, L. Brückner ⁴⁾, H. Heine ⁵⁾ und Anderen gezeigt haben. *Kt.*

Pyroretin in der Braunkohle zwischen Salesl und Probeschl unweit Aussig in Böhmen, Knollen und Platten bildend. Bräunlichschwarz, schwach wachsglänzend, sehr spröde und zerbrechlich, im Bruche muschelig, hat dunkel holzbraunen Strich, $H. = 1$ und $G. = 1,05$ bis $1,18$. In der Kerzenflamme leicht entzündlich, mit heller, rothgelber, russender Flamme und intensivem, an brennenden Bernstein erinnerndem Geruch verbrennbar, schwarze, kleinblasige Kohle hinterlassend. Im Kolben erhitzt, wird er schwarz, schmilzt leicht, graulichweisse Dämpfe entwickelnd und erstarrt zu schwarzer, asphaltähnlicher Masse. Als Pulver in kochendem Alkohol theilweise löslich, einen in keiner Flüssigkeit, auch nicht in Kalilauge löslichen Rückstand hinterlassend. J. Stanek ⁶⁾ untersuchte drei verschiedene Educte, Verbindungen von Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff. Der Aschenrückstand beträgt etwa 6 Proc. *Kt.*

Pyroricinsäure nannte Stanek ⁷⁾ die in dem bei der Destillation des Ricinusöls hinterbleibenden schwammigen Rückstand, wie er glaubte, in der Form des Allyläthers enthaltene Säure. Nach den neueren Untersuchungen von Krafft und Brunner ⁸⁾ ist dieselbe ein Polymerisationsproduct der Undecylensäure (s. d. Art.). *C. H.*

Pyrorthit nannte Berzelius ⁹⁾ im Aussehen an Orthit (Allanit) erinnernde Krystalle von Kararfvet bei Fahlun in Schweden, welche sich vor dem Löthrohre entzünden und glimmen. Er fand 10,43 Kieselsäure, 3,59 Thonerde, 1,81 Kalkerde, 13,92 Ceroxydul, 6,08 Eisenoxydul, 4,87 Yttererde, 1,39 Manganoxydul, 26,50 Wasser und flüchtige Theile, 31,41 Kohle und Verlust, und hielt das Mineral für zersetzten mit Kohle gemengten Orthit. *Kt.*

Pyrosäuren s. Brenzsäuren (Bd. II, S. 210).

¹⁾ Rammelsberg, Mineralchem. 2, S. 645 u. Ergänzungsh. S. 194. — ²⁾ JB. 1849, S. 709. — ³⁾ Ebend. 1850, S. 818. — ⁴⁾ J. pr. Chem. 57, S. 1. — ⁵⁾ Jahrb. Min. 1845, S. 149. — ⁶⁾ J. pr. Chem. 63, S. 158. — ⁷⁾ JB. 1854, S. 464. — ⁸⁾ Ber. 1884, S. 2985. — ⁹⁾ Afhandl. i Fys. 5, p. 54.

Pyroschleimsäure s. unter Brenzschleimsäure.

Pyroschwefelsäure syn. Dischwefelsäure $S_2O_7H_2$ s. unter Schwefelsäure.

Pyrosin. Eine sowohl für die reinen Alkalisalze des Bi- und Tetraadjfluorescins als auch für variable Mischungen dieser Farbkörper im gelegentlichen Gebrauch stehende Bezeichnung, welche meistens durch Zusatz der betreffenden Nuance ergänzt wird. *C. Harn.*

Pyrosklerit, krystallinische Massen in Gängen des Serpentin von Porto Ferrajo auf Elba, von F. v. Kobell¹⁾ als Species unterschieden, die nach einer Richtung deutlich, nach einer zweiten damit rechtwinkligen in Spuren spaltet, unebenen und splittigen Bruch hat. Er ist apfelgrün bis graulichgrün, perlmutterglänzend auf den deutlichen Spaltungsflächen, milde, hat $H. = 3$ und $G. = 2,74$, und enthält 37,03 Kieselsäure, 3,52 Eisenoxydul, 31,82 Magnesia, 13,50 Thonerde, 1,43 Eisenoxyd und 11,00 Wasser. Vor dem Löthrohre schmilzt er schwer zu graulichem Glase und ist in concentrirter Chlorwasserstoffsäure löslich. Dazu zählte er auch einen sogenannten Serpentin von Aker in Södermannland in Schweden, der mit Kalk verwachsen vorkommt und, von Lychnell²⁾ analysirt, ähnlich zusammengesetzt ist. A. Knop³⁾ rechnete auch dazu ein Mineral von dem Serpentin ähnlichem Aussehen von St. Philippe bei Markirchen im Elsaß, analysirt von Ebert, welches auch A. Delesse⁴⁾ analysirte. Aehnlich ist ein von A. Leeds⁵⁾ analysirtes Mineral in Serpentin von den Bare Hills in Maryland, welches rhombische, tafelförmige Krystalle bildet und noch mehr Wasser enthält. Wahrscheinlich sind derartige Vorkommnisse Umwandlungsproducte des Diallagit⁶⁾. *Kt.*

Pyroskop, ein Instrument zum Messen hoher Temperaturen, s. unter Thermometer.

Pyrosmalith von Nordmarken bei Filipstad in Schweden, die Krystalle sind hexagonal, prismatisch, $\infty P.0P$ bis tafelig durch $0P$, selten mit anderen Flächen wie Pyramiden, von denen P , als Grundgestalt gewählt, die Endkanten $= 134^\circ 23'$, die Seitenkanten $= 101^\circ 35'$ hat. Ausser in aufgewachsenen Krystallen findet er sich derb mit körnig-blättriger Absonderung, ist vollkommen basisch spaltbar, unvollkommen nach ∞P , leberbraun bis olivengrün, perlmutterglänzend mit metallischem Schiller auf $0P$, sonst wachsglänzend, durchscheinend bis undurchsichtig, spröde, hat grauen Strich, $H. = 4,0$ bis $4,5$ und $G. = 3,0$ bis $3,2$. Im Kolben erhitzt, giebt er Wasser und gelbe Tropfen von Eisenchlorid, schmilzt vor dem Löthrohre zu schwarzer magnetischer Kugel, reagirt mit Borax und Phosphorsalz auf Eisen, Mangan und Kieselsäure, mit Kupferoxyd auf Chlor, und ist in concentrirter Salpetersäure löslich. Nach den Analysen von Hisinger¹⁾, V. v. Lang²⁾, Wöhler³⁾, Sjögren⁴⁾ und E. Ludwig⁵⁾ enthält er $6SiO_2$, $8MnFeO$ mit etwas CaO und MgO , $4H_2O$ und $2Cl$. Engström⁶⁾ beschrieb auch ein Vorkommen von Dannemora in Schweden, welches $H. = 4,5$ bis $5,0$ und $G. = 3,19$ hat, und von Gorgeu⁷⁾ analysirt wurde. *Kt.*

Pyrosmaragd ist grüner Fluorit von Nertschinsk in Sibirien.

Pyrostilbit syn. Pyrantimonit.

Pyrostilpnit syn. Feuerblende.

Pyrotartranil, **Pyrotartranilsäure** s. u. Brenzweinsäure (Bd. II, S. 223).

Pyrotechnit s. Thenardit.

Pyroterebinsäure s. Brenzterebinsäure (Bd. II, S. 215).

Pyrothomid, von $\pi\rho\theta$, Feuer und $\theta\acute{o}\nu\eta$, Tuch, ist der Name eines durch theilweise Verbrennung von Leinwand oder überhaupt Pflanzenfaser erhaltenen Products, das als Heilmittel bei gewissen syphilitischen Affectionen angewandt wurde und seine arzneiliche Wirksamkeit dem Gehalt an Brenzölen verdankt. *C. H.*

Pyrosklerit: ¹⁾ J. pr. Chem. 2, S. 50. — ²⁾ Kongl. Vet. Acad. Handl. 1826, p. 182. — ³⁾ Jahrb. Min. 1875, S. 71. — ⁴⁾ Ann. min. 20, p. 155. — ⁵⁾ Am. J. sc. [3] 6, p. 22. — ⁶⁾ Naumann, Zirkel, Min. 12. Aufl. S. 764.

Pyrosmalith: ¹⁾ Schweigg. J. 13, S. 341; 23, S. 54. — ²⁾ J. pr. Chem. 83, S. 424. — ³⁾ Gött. Ges. d. Wissensch. 1870, Nr. 10. — ⁴⁾ Geol. För. Förh. 2, p. 409. — ⁵⁾ Tscherm. min. Mitth. 1875, S. 211. — ⁶⁾ Geol. För. Förh. 3, p. 116. — ⁷⁾ Jahrb. Min. 1885. 2, S. 404 Ref.

Pyrotraubensäure, Pyrotraubenalkohol s. Bd. II, S. 215.

Pyrotritorsäure syn. Uvinsäure (s. d. Art.).

Pyrousninsäure s. unter Usninsäure.

Pyroxam syn. Xyloidin s. unter Stärkmehl.

Pyroxanthin ²⁾, nach Scanlan ¹⁾ Eblanin, $C_{15}H_{13}O_3$. Bildet sich bei der trocknen Destillation des Holzes bezw. bei der Einwirkung von Alkalien auf eine von Schweizer ³⁾ Pyroxanthogen genannte Substanz, und lässt sich daher auch aus rohem Holzessig oder Holzgeist ²⁾ erhalten. Nach Hill ⁴⁾ ⁵⁾ erhitzt man 5000 bis 6000 kg zerkleinerten Holzes in eisernen Retorten und in einem Luftbad ungefähr sechs Tage auf 150° bis 200° , wobei das Holz etwa 32 Procent seines Gewichtes verliert. Aus den Destillaten werden zuerst die flüchtigen Producte getrennt, und dann durch zweimalige Rectification ein bei 160° bis 170° siedendes schweres gelbes Oel gewonnen. Dasselbe wird mit concentrirter Natronlauge geschüttelt, nach kurzem Stehen Oel und Lauge getrennt; und ersteres nach dem Waschen mit Wasser und Essigsäure der Destillation im Wasserdampfstrom unterworfen. Reines Furfuröl geht über, während ein zähflüssiges rothes Oel, das nach und nach theilweise erstarrt, zurückbleibt, und aus welchem durch Waschen mit Alkohol das Pyroxanthin gewonnen werden kann.

Es krystallisirt aus heissem Alkohol in feinen, glänzenden, orangegelben Nadeln mit bläulichem Flächenschimmer; aus Benzol in rothgelben, monoklinen Prismen; aus Eisessig in glatten, sternförmig gruppirten Nadeln. $a:b:c = 2,745:1:1,413$. Formen: 001, 101, 100, 110. Schmelzpunkt 162° . Verflüchtigt sich bei höherer Temperatur unter theilweiser Zersetzung. In Wasser ist es unlöslich, in Schwefelkohlenstoff nur wenig. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich mit purpurrother, in concentrirter Salzsäure und Bromwasserstoffsäure mit carmoisinrother Farbe, und wird aus diesen Lösungen durch Wasser wieder abgeschieden. In kaustischen Alkalien löst es sich nicht. In Schwefelkohlenstoff suspendirt und mit Brom versetzt, bildet sich

Dibrompyroxanthintetrabromid $C_{15}H_{10}Br_2O_3.Br_4$, das aus Chloroform in glänzenden, triklinen Nadeln krystallisirt, $a:b:c = 0,733:1:2,370$, $b:c = 74^{\circ}43'$; $ac = 83^{\circ}40'$; $ab = 96^{\circ}46'$. Formen: 001, 011, 011, 110, 110, 101. Zersetzt sich schon unter 100° unter Bromwasserstoffabgabe, ist in Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Benzol schwer löslich, wird von kochendem Alkohol und Eisessig zersetzt. Beim Behandeln mit Zinkstaub und Alkohol bildet sich

Dibrompyroxanthin $C_{15}H_{10}Br_2O_3$. Feine, hochgelbe Nadeln; aus Chloroform grosse, compacte, dichroitische Zwillingkrystalle des monoklinen Systems. Schmilzt bei langsamem Erhitzen unter Schwärzung, bei raschem (?) zu einer gelben Flüssigkeit. Löst sich leicht in Benzol, Chloroform, Eisessig und heissem Alkohol, schwerer in Aether und Schwefelkohlenstoff. Concentrirte Schwefelsäure löst es unverändert mit blauer Farbe. Durch Brom wird es wieder in das Tetrabromid übergeführt. Wässriges Brom giebt beim Erhitzen in Kohlensäure Oxalsäure und Bromoform. Hydroxyroxanthin (?) bildet sich beim Kochen des Pyroxanthins mit Zinkstaub und Essigsäure. Weisses, beim Reiben elektrisch werdendes Pulver. Durch Oxydation lässt es sich nicht mehr in Pyroxanthin zurückverwandeln ⁴⁾ ⁵⁾. C. H.

Pyroxen syn. Augit.

Proxylin, Proxyl syn. Schiessbaumwolle s. u. Cellulose (Bd. II, S. 464).

Pyrretin i. e. Brandharz s. unter Brenzöle (Bd. II, S. 209).

Pyrrhit von Alabaschka bei Mursiusk am Ural, kleine, in Granit eingewachsene orangegelbe, glasglänzende, durchscheinende Octaëder mit $H. = 6$, welcher nach G. Rose ¹⁾ vor dem Löthrohre schwarz wird, die Flamme dunkelgelb färbt und nicht schmilzt, mit Borax oder Phosphorsalz eine gelblichgrüne Perle giebt und in Chlorwasserstoffsäure unlöslich ist. Nach A. Osann ²⁾ sind hyacinthrothe Octaëder mit $H. = 5,5$ in concentrirter heisser Schwefelsäure löslich, enthalten Ca O und zeigten deutliche Reaction auf $Ti O_2$.

Pyroxanthin: ¹⁾ Scanlan, J. pr. Chem. [1] 7, S. 94. — ²⁾ Gregory, Ann. Chem. 21, S. 143. — ³⁾ Schweitzer, JB. 1847—48. — ⁴⁾ Hill, Ber. 1878, S. 456; 1877, S. 937. — ⁵⁾ Hill, Am. Acad. Proc. 1880, p. 155; JB. 1880, S. 702.

Pyrrhit: ¹⁾ Pogg. Ann. 48, S. 562. — ²⁾ Jahrb. Min. 1887, J, S. 116. — ³⁾ J. Nat.

J. E. Teschemacher³⁾ vereinigte damit kleine gelbe Octaëder in Albit von den Azoren, welche nach A. A. Hayes⁴⁾ Niob- und Zirkonsäure mit Eisen, Uran und Mangan enthalten. Auch A. Schrauf⁵⁾ untersuchte die Octaëder in Sainidgestein von San Miguel (Azoren) mit $H. = 5,5$, welche vor dem Löthrohre schwarz werden, unschmelzbar sind und nach dem Erkalten heller werden. Sie geben, schwierig in Phosphorsalz löslich, eine klare Perle, wenn sie heiss ist, zum Unterschieben vom Pyrochlor von Fredriksvärn, dessen Perle, heiss wie kalt, gelb ist.

G. vom Rath⁶⁾ hält auch für Pyrrhit kleine farblose bis gelbliche diamantglänzende Octaëder in Granitdrusen von Piero auf Elba, welche bei $H. = 7,0$ vor dem Löthrohre unschmelzbar, schwarz werden, beim Erkalten wieder hell wie vorher. Kt.

Pyrrhol s. unter Pyrrrol.

Pyrrholit von Tunaberg in Schweden, ähnlich dem Polyargit^{*)}, wahrscheinlich zu Anorthit gehörig.

Pyrrhopin, unreines Chelerythrin, s. Bd. II, S. 513.

Pyrrhosiderit, rhombisch, isomorph mit Diaspor, prismatische, aufgewachsene Krystalle durch ∞P ($130^0 40'$) mit $\infty P2$, $\infty P4$, $\infty P\infty$, $2 P2$ (mit den Endkantenwinkeln $126^0 17'$ und $121^0 5'$), Längs- und Querdomen, den Quersflächen u. a. m.; auch tafelfartige Krystalle durch die vorherrschenden Längsflächen. Vollkommen spaltbar parallel $\infty P\infty$. Durch Kleinheit gehen die prismatischen Krystalle über in Nadeln bis Fasern (Nadeleisenerz, Sammteisenerz), die tafelfigen (Göthit) in Schüppchen (Lepidokrokot), welche, linear gruppiert, blumig strahlige Gruppierung zeigen bis kugelige Gestalten bildend, wie auch der faserige kugelige, nierenförmige, traubige und cylindrische stalaktitische Gestalten bildet, welche im Innern radialfaserig sind (brauner Glaskopf). Ausserdem ist er dicht bis erdig.

Er ist gelblich-, röthlich- bis schwärzlichbraun, bis pechschwarz, diamant-, wach- oder seidenglänzend, mehr oder weniger durchscheinend bis undurchsichtig, dünne Blättchen sind fast hyacinthroth bis röthlichgelb durchscheinend, der Strich ist braun bis gelb, die Härte = 5,0 bis 5,5, G. = 4,0 bis 4,4. Nach zahlreichen Analysen^{**) H₂O . Fe₂O₃}. Vor dem Löthrohre wird er in der Oxydationsflamme roth, in der Reductionsflamme schwarz und magnetisch, und ist sehr schwer ein wenig schmelzbar, in Chlorwasserstoffsäure löslich. Kt.

Pyrrhotin, **Pyrrhotit**, **Magneteisenkies** s. Eisenkies (Bd. II, S. 1114). In Betreff der Krystallisation ist nachzutragen, dass A. Streng¹⁾ sich entschieden für das hexagonale System ausspricht, und in Betreff der Zusammensetzung, dass im Vergleich mit den vielen Analysen²⁾, welche zu der Ausdrucksweise der schwankenden Zusammensetzung durch die Formel Fe_nS_{n+1} führten, eine Probe von einem in schneeweissem Quarz im Tavetschthale in der Schweiz eingewachsenen Krystalle nach Güttnicht³⁾ bei G. = 4,62 63,15 Eisen und 36,15 Schwefel ergab, somit der Formel FeS entspricht. Kt.

Pyrrol C_4H_5N (von *πῆρ* und *oleum*) wurde zuerst im Jahre 1834 von Runge aus dem Steinkohlenöl isolirt und als Product der Knochen- und Hornverkohlung, sowie als Bestandtheil des sogenannten Tabaköls¹⁾²⁾ nachgewiesen. Anderson³⁾⁴⁾⁵⁾ und Weidel⁶⁾ stiessen bei der Untersuchung der Producte der Destillation thierischer Materialien auf Pyrrolbasen. Pyrrol entsteht bei der Destillation von schleimsaurem⁷⁾ und zuckersaurem Ammonium¹⁵⁾, sowie durch Erhitzen der Carbopyrrolsäure⁷⁾ und ihres Calciumsalzes⁸⁾; grössere Mengen werden erhalten, wenn man schleimsaures Ammonium mit Glycerin auf 180^0 bis 200^0 erhitzt⁹⁾. Bildet sich ferner neben Homologen beim Erhitzen von Albumin mit Baryt auf 150^0 ¹⁰⁾, auch

Hist. Boston. 4, p. 499. — ⁴⁾ Am. J. sc. [2] 9, p. 433. — ⁵⁾ Wien. Acad. Ber. 63, S. 187. — ⁶⁾ Zeitschr. dt. geolog. Ges. 22, S. 672.

^{*)} Des Cloizeaux, Min. 1, p. 302. — ^{**) Göthit, Rammelsb. Mineralchem. 2, S. 183.}

Pyrrhotin: ¹⁾ Ber. d. oberrhein. Ges. f. Natur- u. Heilkunde 21; Jahrb. Min. 1882, 1, S. 207. — ²⁾ Rammelsberg, Mineralchem. 2, p. 54, 708 u. Ergänzungsh. S. 156. — ³⁾ Jahrb. Min. 1880, S. 164.

Pyrrol, Additionsproducte etc.: ¹⁾ Runge, Ann. Phys. 31, S. 67. — ²⁾ Reichenbach. Ebend. 31, S. 508. — ³⁾ Anderson, Ann. Chem. 70, S. 32. — ⁴⁾ Anderson, Ebend. 80, S. 63. — ⁵⁾ Anderson, Ebend. 105, S. 350. — ⁶⁾ Weidel, Wien. Acad. Ber. 1879, S. 340. — ⁷⁾ Schwanert, Ann. Chem. 116, S. 278. — ⁸⁾ Ciamician u. Silber, Ber. 1884, S. 1150. — ⁹⁾ Goldschmidt, Zeitschr. Chem. 1867, S. 280. — ¹⁰⁾ Schützenberger u. Bour-

durch Erhitzen der durch Oxydation des Eiweisses entstehenden Oxyprotsulfonsäure mit Barythydrat¹¹⁾, ferner neben Homologen, namentlich Dimethylpyrrol, bei der trocknen Destillation der Gelatine¹²⁾ und durch Destillation des Pyrocolls über Zinkstaub¹³⁾, beim stärkeren Erhitzen von Glutaminsäure (Amidoglutarsäure) $C_6H_9NO_4$ oder eines ihrer Salze¹⁴⁾, beim Durchleiten von Diäthylamin durch eine bis zur beginnenden Rothgluth erhitzte Röhre¹⁴⁾, beim Ueberleiten von Aethylallylamin über auf 400⁰ bis 500⁰ erhitztes Bleioxyd¹⁶⁾. Entsteht ferner durch Erhitzen von amidoglyoxylsaurem Calcium oder reichlicher, wenn man ein Gemisch von Natronkalk mit dem Kalksalze des Condensationsproductes des amidoglyoxylsauren Ammoniums der trocknen Destillation unterwirft¹⁷⁾, beim Glühen von Succinimid mit Zinkstaub¹⁸⁾ 19), beim Ueberleiten eines Gemenges von Succinimidampf und Wasserstoff über erhitzten Platinschwamm¹⁸⁾, durch Reduction des Tetraiodpyrrols mit Zinkstaub in alkalischer Lösung²⁴⁾, in geringer Menge durch trockne Destillation des Strychnins²⁰⁾ und von Nicotinsalz mit Kalk²¹⁾; auch der Tabaksrauch enthält wahrscheinlich Pyrrolbasen²²⁾, desgleichen die Röstproducte des Caffees²³⁾.

geois, Bull. soc. chim. 1876, p. 289. — ¹¹⁾ Maly, Monatsh. Chem. 1885, S. 107. — ¹²⁾ Weidel u. Ciamician, Ebend. 1880, S. 279. — ¹³⁾ Haitinger, Ebend. 1882, S. 228; Ber. 1882, S. 1342. — ¹⁴⁾ Bell, Ber. 1877, S. 1861. — ¹⁵⁾ Bell u. Lapper, Ebend. 1877, S. 1961. — ¹⁶⁾ Königs, Ebend. 1879, S. 2344. — ¹⁷⁾ Böttinger, Ebend. 1881, S. 48. — ¹⁸⁾ Bell, Ebend. 1880, S. 877. — ¹⁹⁾ Bernthsen, Ebend. 1880, S. 1047. — ²⁰⁾ Löbisch u. Schoop, Monatsh. Chem. 1886, S. 615. — ²¹⁾ Laiblin, Ann. Chem. 196, S. 175. — ²²⁾ Vohl u. Eulenburg, Arch. Pharm. [2] 147, S. 130; JB. 1871, S. 823. — ²³⁾ Bernheimer, Monatsh. Chem. 1880, S. 457. — ²⁴⁾ Ciamician u. Silber, Ber. 1886, S. 3027. — ²⁵⁾ Dewar, Ebend. 1877, S. 736. — ²⁶⁾ Ciamician u. Dennstedt, Ebend. 1882, S. 2579. — ²⁷⁾ Ciamician u. Dennstedt, Ebend. 1883, S. 64. — ²⁸⁾ Wallach, Ann. Chem. 214, S. 295, 305, 310; Wallach u. Schultze, Ber. 1881, S. 420. — ²⁹⁾ v. Gerichten u. Schrötter, Ebend. 210, S. 400. — ³⁰⁾ Weidel u. Ciamician, Ber. 1880, S. 65. — ³¹⁾ Ciamician u. Dennstedt, Ebend. 1886, S. 173. — ³²⁾ Dennstedt u. Zimmermann, Ebend. 1886, S. 2189. — ³³⁾ Ramsay, Ebend. 1879, S. 1359. — ³⁴⁾ Runge, Ann. Phys. [1] 32, S. 332. — ³⁵⁾ Knorr, Ber. 1886, S. 46. — ³⁶⁾ Lubavin, Zeitschr. Chem. 1869, S. 399; Ber. 1869, S. 99. — ³⁷⁾ Ciamician u. Dennstedt, Ber. 1882, S. 1831. — ³⁸⁾ Ciamician u. Dennstedt, Ebend. 1883, S. 1536. — ³⁹⁾ Schiff, Ebend. 1877, S. 1500. — ⁴⁰⁾ Ciamician u. Dennstedt, Ebend. 1883, S. 2348. — ⁴¹⁾ Ciamician u. Silber, Ebend. 1885, S. 1456, 1466. — ⁴²⁾ Ciamician u. Silber, Ebend. 1884, S. 432. — ⁴³⁾ Ciamician u. Dennstedt, Ebend. 1884, S. 2944. — ⁴⁴⁾ Victor Meyer, Ebend. 1883, S. 2974. — ⁴⁵⁾ Victor Meyer u. Stadler, Ber. 1884, S. 1034. — ⁴⁶⁾ Ciamician u. Silber, Ebend. 1884, S. 142. — ⁴⁷⁾ Ciamician u. Dennstedt, Ebend. 1884, S. 533. — ⁴⁸⁾ Ciamician u. Silber, Ebend. 1884, S. 1743. — ⁴⁹⁾ Ciamician u. Silber, Ebend. 1885, S. 1763. — ⁵⁰⁾ Ciamician u. Silber, Ebend. 1886, S. 549 R. — ⁵¹⁾ Dittmar, Ebend. 1885, S. 1622. — ⁵²⁾ Schiff, Ann. Chem. Suppl. 6, S. 24 Anmerkung. — ⁵³⁾ Schiff, Ber. 1877, S. 1193. — ⁵⁴⁾ Limpricht, Ebend. 1869, S. 211. — ⁵⁵⁾ Wichelhaus, Ebend. 1868, S. 267. — ⁵⁶⁾ Baeyer u. Emmerling, Ebend. 1870, S. 517. — ⁵⁷⁾ Dewar, JB. 1871, S. 755. — ⁵⁸⁾ Ciamician u. Dennstedt, Ber. 1881, S. 1153. — ⁵⁹⁾ Ciamician, Gazz. chim. ital. 16, p. 46; Ber. 1886, S. 550 R. — ⁶⁰⁾ Dennstedt u. Zimmermann, Ber. 1885, S. 3316. — ⁶¹⁾ Ciamician, Ebend. 1886, S. 3028. — ⁶²⁾ Weidel, Monatsh. Chem. 1885, S. 664. — ⁶³⁾ Ciamician u. Silber, Ebend. 1887, S. 191. — ⁶⁴⁾ Ciamician, Gazz. chim. ital. 16, p. 140; Ber. 1886, S. 554 R. — ⁶⁵⁾ Bell, Ber. 1878, S. 1810. — ⁶⁶⁾ Ciamician u. Silber, Ebend. 1885, S. 721. — ⁶⁷⁾ Ciamician u. Dennstedt, Ebend. 1882, S. 1172. — ⁶⁸⁾ Ciamician, Monatsh. Chem. 1880, S. 624. — ⁶⁹⁾ Ciamician u. Magnaghi, Ber. 1885, S. 414. — ⁷⁰⁾ Ciamician u. Silber, Ebend. 1883, S. 2388. — ⁷¹⁾ Ciamician u. Silber, Ebend. 1884, S. 553. — ⁷²⁾ Ciamician u. Silber, Ebend. 1886, S. 327 R. — ⁷³⁾ D. R. P. 35130 vom 9. Juni 1885, Klasse 22. — ⁷⁴⁾ Ciamician u. Silber, Ber. 1886, S. 1078. — ⁷⁵⁾ Ciamician u. Silber, Ebend. 1885, S. 879, 881. — ⁷⁶⁾ Ciamician u. Silber, Ebend. 1884, S. 103. — ⁷⁷⁾ Ciamician u. Magnaghi, Ebend. 1885, S. 1828. — ⁷⁸⁾ Ciamician u. Silber, Ebend. 1886, S. 1956. — ⁷⁹⁾ Ciamician, Monatsh. Chem. 1880, S. 624. — ⁸⁰⁾ Ciamician, Ber. 1880, S. 2235. — ⁸¹⁾ Knorr, Ebend. 1886, S. 47. — ⁸²⁾ Knorr, Ebend. 1885, S. 1558. — ⁸³⁾ Paal, Ebend. 1885, S. 2251. — ⁸⁴⁾ Knorr, Ebend. 1885, S. 290. — ⁸⁵⁾ Knorr, Ebend. 1886, S. 46. — ⁸⁶⁾ Knorr u. Franzen, Ann. Chem. 236, S. 303. — ⁸⁷⁾ Knorr, Ebend. 236, S. 317. — ⁸⁸⁾ Knorr, Ebend. 236, S. 290. — ⁸⁹⁾ Dennstedt, Ber. 1886, S. 2187. — ⁹⁰⁾ Knorr, Ebend. 1884, S. 1835. — ⁹¹⁾ Bell, Ebend. 1876, S. 935. — ⁹²⁾ Ciamician u. Dennstedt, Ebend. 1881, S. 1338. — ⁹³⁾ Kötnitz, J. pr. Chem. [2] 6, S. 148. — ⁹⁴⁾ Lichtenstein, Ber. 1881, S. 933. — ⁹⁵⁾ Paal, Ebend. 1885, S. 367. — ⁹⁶⁾ Lederer u.

Pyrrol wurde des weiteren gewonnen beim Destilliren des Morphins über Zinkstaub²⁹⁾, durch Destillation der Leucolinsäure mit Natronkalk, durch Erhitzen eines Gemisches von Ammoniak und Acetylen²⁵⁾, durch Kochen von Tetrolurethan $C_4H_4NCOOC_2H_5$ mit Kali oder Baryt, oder durch Erhitzen mit Ammoniak im geschlossenen Rohr auf 130²⁶⁾, beim Kochen von Tetrolcyanamid mit alkoholischer Kalilösung²⁷⁾, bei der Destillation von Chloraläthylin, von Oxaläthylin und Oxalmethylin über Kalk²⁸⁾, durch Destillation eines aus Dichloräther und Ammoniak entstehenden amorphen Körpers für sich, im Vacuum oder über Zinkstaub¹¹⁴⁾.

Die Darstellung des Pyrrols geschieht aus dem Knochentheer, dem sogenannten Thieröl. Dasselbe wird mehrmals umdestillirt, mit Säuren und Wasser geschüttelt und fractionirt. In der zwischen 98° und 150° übergehenden Fraction ist, das Pyrrol enthalten. Man destillirt nochmals, schüttelt mit verdünnter Kalilauge, kocht mit Aetzalkali bis zum Aufhören der Ammoniakentwicklung und fractionirt von Neuem. In die zwischen 115° bis 130° siedende Partie werden in der Wärme Kaliumstückchen so lange eingetragen, als sich dieselben noch lösen. Das entstandene Pyrrolkalium wird rasch filtrirt, mit absolutem Aether gewaschen und dann unter Wasser gebracht, wodurch dasselbe in Pyrrol und Kalihydrat zerlegt wird. Sodann wird im Dampfstrom destillirt, die übergegangene Oelschicht mit Aetzkali getrocknet und fractionirt³⁰⁾. Oder die pyrrolhaltigen Fractionen des Thieröls werden mit einem grossen Ueberschuss reinen Aetzkalis am Rückflusskühler im Oel- oder Metallbad gekocht, bis die feste Masse vollkommen geschmolzen ist. Das erkaltete Product besteht aus Pyrrolkalium und Kalihydrat. Man wäscht mit Aether, zersetzt mit Wasser und destillirt im Dampfstrom³¹⁾. Weniger günstig ist die Ausbeute bei Verwendung von Chlorzink³²⁾.

Frisch destillirt ist Pyrrol eine farblose, stark dispergirende Flüssigkeit, die nach einigen Tagen gelb, endlich dunkelbraun wird³⁰⁾. Der Geruch ist anfänglich angenehm chloroformartig⁵⁾, hinterher etwas beissend³⁰⁾; der Geschmack ist heiss und stechend⁵⁾. Specif. Gewicht bei 12,5° 0,9752³⁰⁾, 1,077⁵⁾. Siedepunkt 126,2° (uncorr.) bei 746,5 mm³⁰⁾, 133°⁵⁾, 130° bis 131°, Quecksilberfaden im Dampf bei 761 mm³⁸⁾, Dampfdichte 2,40 (ber. 2,31)⁵⁾. Die Bildungswärme des Pyrrols beträgt 4056 Calorien⁵³⁾. — Pyrrol ist unlöslich in Wasser und wässerigen Alkalien, leichter löslich in Salzlösungen³⁰⁾, leicht löslich in Alkohol und Aether. In Säuren langsam löslich; die sauren Lösungen zersetzen sich nach mehrtägigem Stehen oder beim Erhitzen in Ammoniak und in eine rothe flockige „Pyrrolroth“ genannte Substanz⁵⁾³⁰⁾.

Pyrrolroth $C_{12}H_{14}N_2O$ entsteht auch bei der Fäulniss der Bierhefe¹¹⁰⁾, beim Erwärmen von Carboxypyrrolsäure mit Salzsäure⁷⁾ und bei der Einwirkung von Chloroform auf Pyrrolkalium⁶⁸⁾. Hell- bis dunkelbraunes Pulver. Unlöslich in Wasser, Aether, Alkalien und in verdünnten Säuren, wenig löslich in kaltem Alkohol, mehr in kochendem. Beim Erhitzen entsteht unter Verkohlungs Pyrrol.

- Paal, Ebend. 1885, S. 2591. — ⁹⁷⁾ Paal u. Schneider, Ebend. 1886, S. 558. — ⁹⁸⁾ Paal u. Schneider, Ebend. 1886, S. 3156. — ⁹⁹⁾ Dennstedt u. Zimmermann, Ebend. 1886, S. 2200. — ¹⁰⁰⁾ Dennstedt u. Zimmermann, Ebend. 1886, S. 2204. — ¹⁰¹⁾ Dennstedt u. Zimmermann, Ebend. 1887, S. 850. — ¹⁰²⁾ Ciamician u. Silber, Ebend. 1887, S. 698. — ¹⁰³⁾ Ciamician u. Silber, Ebend. 1887, S. 1368. — ¹⁰⁴⁾ Gabriel, Ebend. 1886, S. 841. — ¹⁰⁵⁾ Baumann, Ebend. 1887, S. 1486. — ¹⁰⁶⁾ Dennstedt u. Zimmermann, Ebend. 1887, S. 1760. — ¹⁰⁷⁾ Ciamician u. Silber, Ebend. 1887, S. 2594. — ¹⁰⁸⁾ v. Baeyer, Ebend. 1886, S. 2184. — ¹⁰⁹⁾ Dennstedt u. Zimmermann, Ebend. 1887, S. 2449. — ¹¹⁰⁾ Hesse, Ann. Chem. 119, S. 368. — ¹¹¹⁾ Ciamician, Gazz. chim. 1886, p. 543; Ber. 1887, S. 220 R. — ¹¹²⁾ Ciamician, Ber. 1881, S. 1053. — ¹¹³⁾ Ciamician u. Silber, Ebend. 1884, S. 1437. — ¹¹⁴⁾ Ciamician, Wien. Acad. Ber. 1880, S. 494; Ber. 1880, S. 2235. — ¹¹⁵⁾ Ciamician u. Danesi, Gazz. chim. 1882, p. 28; Ber. 1882, S. 1082. — ¹¹⁶⁾ Ciamician u. Danesi, Gazz. chim. 1881, p. 330; Ber. 1882, S. 373. — ¹¹⁷⁾ Otto Fischer u. Hepp, Ber. 1886, S. 2256. — ¹¹⁸⁾ Kalle & Cie., Patent, Ber. 1887, S. 123 Referate. — ¹¹⁹⁾ Ciamician u. Magnaghi, Ebend. 1886, S. 103. — ¹²⁰⁾ Ciamician u. Silber, Ebend. 1886, S. 1708. — ¹²¹⁾ Ciamician u. Silber, Ber. 1886, S. 1408. — ¹²²⁾ Dennstedt u. Zimmermann, Ebend. 1888, S. 1478. — ¹²³⁾ Dennstedt u. Zimmermann, Ebend. 1888, S. 1554. — ¹²⁴⁾ Hollemann, Ebend. 1887, S. 3361. — ¹²⁵⁾ Kapf u. Paal, Ebend. 1888, S. 1491; 1888, S. 3053. — ¹²⁶⁾ Hollemann, Ebend. 1888, S. 2835, Fussnote. — ¹²⁷⁾ Hollemann, Ebend. 1887, Ref. S. 374. — ¹²⁸⁾ Ciamician u. Anderlini, Ebend. 1888, S. 2855. — ¹²⁹⁾ Magnanini, Ebend. 1888, S. 2864. — ¹³⁰⁾ Anderlini, Ebend. 1888, S. 2869. — ¹³¹⁾ de Varda, Ebend. 1888, S. 2871. — ¹³²⁾ Magnanini, Ebend. 1888, S. 2874.

Platinchlorid erzeugt in der kalten sauren Lösung des Pyrrols einen schwarzen Niederschlag. Beim Kochen mit Eisenchlorid zeigt die saure Lösung zuerst grüne, dann schwarze Färbung. Kupfersulfat liefert ein schwarzes Pulver; Kaliumdichromat erzeugt ebenfalls einen schwarzen Niederschlag. Salpetersäure oxydirt zu einem gelben Harz, schliesslich zu Oxalsäure.

Wird ein mit Salzsäure getränkter Fichtenspahn den Pyrroldämpfen ausgesetzt, so färbt sich derselbe sofort schön roth. Diese Reaction ist sehr empfindlich und charakteristisch und eignet sich zum Nachweis des Pyrrols^{1) 34)}; überhaupt alle Pyrrolerivate geben beim Kochen mit Mineralsäuren Dämpfe, welche einen Fichtenspahn röthen, und da die Doppelketone der Stellung $\text{CO}:\text{CO} = 1:4$ unter dem Einfluss von Ammoniak in Körper der Pyrrolreihe übergehen, lässt sich die Reaction zugleich als Nachweis für Ketone und zur Unterscheidung dieser Ketone von solchen mit anderer Carbonylstellung verwenden. Zur Ausführung empfiehlt sich folgendes Verfahren: Man löst eine kleine Probe der zu prüfenden Substanz in Eisessig, fügt eine Lösung von Ammoniak in überschüssiger Essigsäure hinzu, kocht das Gemisch etwa $\frac{1}{2}$ Minute lang, fügt sodann verdünnte Schwefelsäure zu und kocht nochmals, während man einen Fichtenspahn in die Dämpfe einführt³⁵⁾.

Pyrrol, in ätherischer Lösung mit Salzsäuregas behandelt, liefert ein krystallisirendes Salz einer neuen polymeren Base $(\text{C}_4\text{H}_5\text{N})_3$. Die Base selbst krystallisirt nicht, verkohlt schon bei relativ niedriger Temperatur, ebenso beim Erhitzen mit Jodmethyl und beim Kochen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat und zeigt sich Reductionsmitteln gegenüber beständig. — Das salzsaure Salz $\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{Cl}$ bildet farblose, am Licht bald grau bis braun werdende, derbe Krystalle, ist in Wasser und Alkohol löslich und liefert ein hellgelbes, krystallinisches, leicht zersetzliches Platindoppelsalz. Auch das Pikrat ist leicht zersetzlich. Mit chromsaurem, ferro- und ferricyanwasserstoffsäurem Kalium giebt das Chlorhydrat braune, amorphe Niederschläge, mit einer Jodkaliumlösung ein schwerer lösliches, krystallinisches, jodwasserstoffsäures Salz^{101) 122)}.

Silberoxyd liefert mit Pyrrol in geringer Menge eine flüchtige, krystallisirte Säure^{9) 30) 36)}. Natrium reagirt in der Kälte auf Pyrrol nicht; in der Wärme tritt schwache Gasentwicklung ein. Kalium reagirt sehr heftig unter Bildung von Pyrrolkalium³⁶⁾; diese Verbindung entsteht auch schon durch Erhitzen mit Kaliumhydroxyd^{6) 81)}. Zinkstaub und Essigsäure (1,06) liefern Pyrrolin $\text{C}_4\text{H}_7\text{N}$ ^{37) 38)}. Essigsäureanhydrid liefert mit Pyrrol verschiedene Acetylderivate^{39) 40) 41)}; ähnlich verhält sich Propionsäureanhydrid¹⁰⁶⁾, Benzoesäureanhydrid⁴²⁾; auch Phthalsäureanhydrid wirkt ein⁴³⁾.

Dem Thiophen ähnlich bildet Pyrrol bei Gegenwart von verdünnten Säuren leicht Farbstoffe mit Phenylglyoxylsäure, Benzil, Phenanthrenchinon, Alloxan. Die Farbstoffe sind indess unbeständiger wie die entsprechenden Thiophenderivate. Der Farbstoff aus Phenylglyoxylsäure und Pyrrol wird als gelber Niederschlag erhalten, der sich in Aether mit grüner, nach einiger Zeit in Tiefviolett übergehender Farbe löst. Isatin liefert mit Pyrrol ein stabileres Condensationsproduct in Form eines indigblauen, leicht zerreiblichen Pulvers, welches sich in Essigsäure mit tiefblauer Farbe löst; in Alkohol und Aether ist es schwer löslich; concentrirte Schwefelsäure nimmt es langsam mit dunkelblauer Farbe auf. In Alkali ist es löslich und durch Säuren fällbar⁴⁴⁾. Bei Gegenwart von Eisessig entsteht aus Pyrrol und Isatin ein blauer Farbstoff von der Zusammensetzung $\text{C}_{24}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{O}_8$ (?); in Eisessig, Phenol, siedendem Alkohol und concentrirter Schwefelsäure löslich. Die schwefelsaure Lösung wird nach einigen Stunden missfarbig und setzt ein schwarzes Pulver ab. Die essigsäure Lösung wird von Zinkstaub entfärbt⁴⁶⁾. Die Substanz aus Phenanthrenchinon ist braun und in Chloroform mit hübsch rothvioletter Farbe löslich. Die wässrige Lösung von Benzochinon giebt mit Pyrrol ohne Säurezusatz sogleich einen violetten, wasserlöslichen Farbstoff, der sich durch Aether extrahiren oder durch Kochsalz ausscheiden lässt, aber leicht veränderlich ist. Bei Gegenwart von verdünnter Schwefelsäure entsteht aus Chinon und Pyrrol ein dunkelgrüner Niederschlag, der in Aether unlöslich ist (Stickstoffgehalt 8,6 Proc., vielleicht $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{NO}$?)⁴⁶⁾.

Hydroxylamin reagirt in alkoholischer Lösung gegen Pyrrol bei Gegenwart von kohlensaurem Natrium unter Bildung einer weissen Krystallmasse von der Zusammensetzung $\text{C}_4\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2$ und dem Schmelzpunkt $175,5^\circ$ ⁴⁷⁾. Mit kohlensaurem Ammon und Wasser im verschlossenen Rohr auf 130° bis 140° erhitzt, wird aus Pyrrol α -Carbopyrrolsäure⁸⁾. Mit unterchlorigsaurem Natrium entstehen aus Pyrrol hauptsächlich gechlorte Pyrrole, Dichlormaleinsäure und Ammoniak⁴⁸⁾. Bei Anwendung einer concentrirteren Lösung von Natriumhypochlorit tritt die Bildung von Dichlormaleinsäure und von Tetrachlorpyrrol zurück und es erscheint Dichlor-essigsäure^{49) 50)}. Unterbromigsaures Kalium verwandelt das Pyrrol vorzugs-

weise in Dibrommaleinimid und geringe Mengen von Dibrommaleinsäure^{48) 49)}. Jod erzeugt aus Pyrrol, wenn Alkali zugegen, Tetraiodpyrrol^{49) 50)}. — Mit Chlorjod entsteht aus Pyrrol ein schwarzer, ganz unlöslicher Körper, der beim Behandeln mit Natronlauge das Pyrrol unverändert abscheidet, so lange derselbe noch frisch ist. Beim Liegen scheint er unter Verlust von etwas Jod sich zu polymerisiren; Zusammensetzung $C_4H_5N \cdot JCl$ ⁵¹⁾. — Chloroform, alkoholisches Kali, Aldehyd, Senföle und Schwefelkohlenstoff sind ohne Einwirkung auf Pyrrol; salpetrige Säure verharzt dasselbe³⁹⁾. — Bei Gegenwart von Chlorzink lässt sich Pyrrol mit Aldehyden und Ketonen condensiren⁵²⁾. Durch Erhitzen von Jodmethyl mit Pyrrol (in Form seiner Carbonsäure) entsteht Dihydrotetramethylpyridin $C_9H_{15}N$ ¹²⁸⁾.

Mit Säuren verbindet sich das Pyrrol nicht, wohl aber vermag es mit einigen Salzen Doppelverbindungen einzugehen.

Pyrrolquecksilberchlorid $C_4H_5N \cdot 2HgCl_2$ scheidet sich beim Vermischen alkoholischer Lösungen von Quecksilberchlorid und Pyrrol sogleich als weisses, etwas krystallinisches Pulver ab. In Wasser ist es unlöslich, in kaltem Alkohol nur wenig, in heissem reichlicher, aber unter theilweiser Zersetzung löslich. Säuren, Basen, Schwefelwasserstoff, Schwefelammonium, Jodkalium, Chlorammonium bewirken Zersetzung in Pyrrolroth³⁹⁾; auch überschüssiges Quecksilberchlorid wirkt zersetzend⁵⁾.

Pyrrolcadmiumchlorid $C_4H_5N \cdot 3CdCl_2$ entsteht aus den alkoholischen Lösungen der Componenten. Weisses, krystallinisches Pulver, in Wasser unlöslich, in Salzsäure leicht löslich. Zersetzt sich für sich und beim Erhitzen mit Wasser oder Alkohol sehr leicht⁵⁾.

Constitution des Pyrrols. Für Pyrrol wurde zuerst von Schiff^{53) 54)} und nachher auch von Limpricht⁵⁴⁾ die Formel $C_4H_5NH_2$ aufgestellt, wiewohl Wichelhaus⁵⁵⁾ vor Limpricht's Arbeit bereits nachgewiesen hatte, dass das Pyrrol keine Amidogruppe enthalten könne. Später stellten Baeyer und Emmerling⁵⁶⁾ und Schiff⁵³⁾ die Formeln

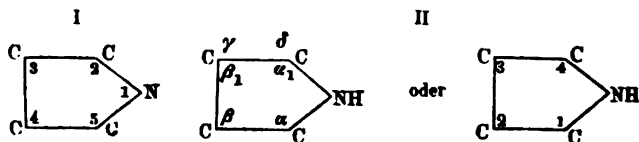


auf, die Ersteren die Formel I, um die nahen Beziehungen zwischen Pyrrol und Indol, der Letztere die Formel II, um diejenigen zwischen Pyrrol und den Verbindungen der Schleimsäurereihe zum Ausdruck zu bringen (s. auch Dewar⁵⁷⁾). Die Formel II hätte, vorausgesetzt, dass das eintretende Kohlenstoffatom die Parastellung einnimmt, am einfachsten den Uebergang des Pyrrols in Pyridinderivate erklärt^{58) 59) 60)}, während der innere Zusammenhang zwischen Indol und Pyrrol, der immer mehr zum Vorschein kam⁶¹⁾, zur Formel I drängte. Seit aber Weidel⁶²⁾ nachgewiesen hat, dass das aus Pyrrol entstehende Brompyridin kein Para-, sondern ein Metaderivat ist, und nachdem Ciamician u. Silber zu den metasubstituirten Halogenpyridinen noch ein m-Phenylpyridin^{63) 64)} (aus Pyrrol mittelst Benzalchlorid und Natriumalkoholat) gesellen, ist wohl kein Zweifel, dass das fünfte Kohlenstoffatom bei der Pyridinbildung in Metastellung zum Stickstoff tritt. Damit ist aber der einzige Grund, welcher für die Schiff'sche Formel sprach, beseitigt⁵⁶⁾ und die Formel I um so wahrscheinlicher.

Substitutionsproducte des Pyrrols *).

Pyrrolkalium C_4H_4NK ⁸⁶⁾. Zur Darstellung grösserer Mengen Pyrrolkaliums verwenden Ciamician und Dennstedt⁶⁵⁾ den zwischen 120° und 135°

*) Zur Nomenclatur in der Pyrrolreihe möge Folgendes Erwähnung finden. Nach dem Vorschlage von Knorr (Ann. Chem. 236, S. 292, Fussnote), welcher sich an die von Baeyer gemachten Vorschläge „zur chemischen Nomenclatur“ (Ber. 1884, S. 960) anschliesst, werden die Stellungen der Substituenten mit den Zahlen 1 bis 5 im Sinne folgenden Schemas (I) bezeichnet. Dennstedt (Ber. 1886, S. 2187) empfiehlt, den Namen



der Pyrrolderivate ein „N“, resp. ein „C“ vorauszusetzen, je nachdem ein mit Stickstoff verbundenes oder ein anderes Wasserstoffatom vertreten ist. Wenn die relative Stellung

übergehenden Theil des Thieröls. Auf das bis 100° erwärmte Oel lässt man Kaliumkugeln fallen. Es verwandelt sich zunächst unter Wasserstoffentwicklung in eine voluminöse, schön blau gefärbte Masse, welche auf der Oberfläche schwimmt und dann in das farblose krystallinische Pyrrolkalium. Wenn keine Einwirkung mehr erfolgt, filtrirt man und wäscht mit Aether; zweckmässig leitet man während der ganzen Dauer der Einwirkung einen Strom Wasserstoffgas durch den Kolben⁶⁵⁾. — Farblose Krystalle. Zerfällt mit Wasser in Kalihydrat und Pyrrol. Giebt, mit Jodmethyl im zugeschmolzenen Rohr erhitzt, Methylpyrrol⁴⁸⁾, mit Aethyljodid Aethylpyrrol³⁶⁾, mit Allylbromid Allylpyrrol²⁶⁾. Chloroform wirkt sehr heftig auf Pyrrolkalium ein unter Bildung von Isochlorpyridin⁶⁸⁾ $C_4H_4NK + CHCl_3 = C_4H_4NCHCl_2 + KCl$; $C_4H_4NCHCl_2 = HCl + C_5H_4ClN$, ebenso Bromoform unter Bildung von Brompyridin⁶⁸⁾ ⁶⁴⁾. Dieselben Halogenpyridine entstehen aus Pyrrol selbst bei Einwirkung von Chloroform und Bromoform bei Gegenwart von Natrium- oder Kaliumalkoholat⁶⁶⁾, in analoger Weise entsteht aus Pyrrol durch Einwirkung von Benzalchlorid in Gegenwart von Natriumalkoholat m-Phenylpyridin⁶³⁾. Tetrachlorkohlenstoff wirkt weniger heftig unter Bildung desselben Chlorpyridins wie mit Chloroform; auch Chloral und Trichloressigsäureäther geben dasselbe Chlorpyridin⁶⁷⁾. Methylenchlorid wirkt auf Pyrrolkalium nicht ein⁶⁸⁾, wohl aber lassen sich aus Methylenjodid und Pyrrol, wenn Natriumalkoholat zugegen ist, durch fünfstündiges Erhitzen im verschlossenen Rohr geringe Mengen Pyridin erhalten⁶⁹⁾.

Bei 200° bis 220° liefert Pyrrolkalium mit Kohlensäure Carbopyrrolsäure $C_5H_5NO_2$. Gechlorte und gebromte Essigsäure reagirt ebenfalls gegen Pyrrolkalium; desgleichen Brom⁶⁸⁾; Jod in ätherischer Lösung liefert Tetrajodpyrrol²⁶⁾; Chloracetyl verwandelt Pyrrolkalium in flüssiges Acetylpyrrol⁴⁰⁾. Chlorcyan liefert eine Substanz von der Zusammensetzung des

Cyanpyrrol, Tetrolcyanamid*) $C_4H_4N.CN$ ²⁷⁾. Dünne Nadeln vom Schmelzpunkt 210°, oberhalb 300° ohne Zersetzung flüchtig. Unlöslich in Wasser, fast unlöslich in kaltem und wenig löslich in siedendem Alkohol. Salzsäure und Salpetersäure sind ohne Einwirkung; durch concentrirte Schwefelsäure tritt Braunfärbung, beim Erwärmen Schwärzung ein. Wässrige Kalilauge verändert die Substanz nicht, durch alkoholische Kalilösung erhält man Pyrrol und wahrscheinlich Cyanursäure, mit ganz concentrirter alkoholischer Kalilösung oder festem Kali entsteht Pyrrol, Kohlensäure und Ammoniak. Nach der Entstehung und dem hohen Schmelzpunkt ist es wahrscheinlich, dass die Substanz nicht die Zusammensetzung $C_4H_4N.CN$ hat, sondern dass dieselbe als ein Polymeres, vielleicht als Tetrolcyanuramid oder Tetrolmelamin $(C_5H_4N_2)_3$ angesehen werden muss.

Chlorkohlensäureäther zersetzt Pyrrolkalium in ätherischer Lösung unter Bildung von Chlorkalium in

Tetrolurethan*) $C_4H_4N.CO.O C_2H_5$ ²⁶⁾ ⁶⁹⁾. Dasselbe bildet eine farblose, stark lichtbrechende, ölige Flüssigkeit vom Siedepunkt 180° bei 770 mm Druck, ist schwerer als Wasser, darin unlöslich, ertheilt demselben aber seinen angenehmen, an zusammengesetzte Aether erinnernden Geruch. Chlorwasserstoffsäure wirkt verharzend, Alkalien und Baryt wirken zersetzend beim Kochen unter Bildung von Pyrrol, Alkohol und Carbonat. Durch Einwirkung von Ammoniak auf Tetrolurethan bei 130° entstehen Harnstoff, Alkohol und Pyrrol, bei 110° entsteht Monotetrolharnstoff, Pyrrolcarbamid $C_4H_4N.CO.NH_2$ ²⁶⁾ ⁶⁹⁾. — Farblose Krystalle vom Schmelzp. 165° bis 166°. Flüchtig und sublimirbar, Krystallsystem: monoklin, $a : b : c = 1,25152 : 1 : 0,792196$; $\beta = 89^\circ 33'$. Beobachtete Formen und Combinationen (100), (001), (110), (121), (121). Winkel $100 : 001, 89^\circ 33'$; $121 : 100, 71^\circ 7'$; $121 : 001, 59^\circ 30'$; $110 : 100, 50^\circ 52'$; $110 : 121, 34^\circ 22'$; $110 : 001, 89^\circ 50'$; $121 : 121, 38^\circ 3'$; $121 : 121, 59^\circ 28'$. Spaltbarkeit leicht und vollkommen nach (100). Auf der Fläche (100) ist die Interferenzfigur mit stark geneigter Dispersion sichtbar. Es hat viel Aehnlichkeit in krystallographischer Hinsicht mit dem

Ditetrolharnstoff, Carbonylpyrrol $(C_4H_4N)_2CO$ ⁶⁹⁾. Derselbe entsteht durch Einwirkung von Chlorkohlenoxyd auf Pyrrolkalium. Grosse, weisse Krystalle des monoklinen Systems: $a : b : c = 1,168836 : 1 : 0,718899$, $\beta = 87^\circ 10'$. Beobachtete Formen und Combinationen: (110), (100), (001), (011), (111), (111), (201). Winkel: $100 : 001, 87^\circ 10'$; $110 : 010, 40^\circ 35'$; $111 : 110, 45^\circ 38'$; $111 : 001, 42^\circ 34'$;

des substituierenden Radicals zum Stickstoff schon bekannt ist, oder wenn der Imidwasserstoff gleichzeitig vertreten, also der Name schon mit einem „N“ versehen ist, genügt die Angabe α, β, γ oder 1, 2, 3 (II).

*) Mit dem Namen „Tetrol“ wird der Rest C_4H_4 bezeichnet²⁶⁾.

111 : 100, $61^{\circ} 38'$; 111 : 010, $59^{\circ} 5' 30''$; 111 : 011, $26^{\circ} 2'$; 011 : 111, $27^{\circ} 7'$; 111 : 001, $44^{\circ} 22'$; 201 : 100, $40^{\circ} 7'$; 201 : 110, $60^{\circ} 13'$; 201 : 011, $60^{\circ} 30'$; 011 : 001, $35^{\circ} 45'$. Der Habitus der Krystalle ist sehr veränderlich. Schmelzpunkt 62° bis 63° ; schon bei gewöhnlicher Temperatur etwas flüchtig und siedet unzersetzt gegen 238° . Leicht löslich in Alkohol und Aether, weniger leicht in Petroläther, unlöslich in Wasser. Giebt mit Silbernitrat in alkoholischer Lösung zuerst Fällung, dann einen Spiegel. Durch Erhitzen mit Salzsäure entstehen braune Flocken eines harzartigen Körpers, siedende Kalilauge zerlegt das Carbonylpyrrol in Pyrrol und Kohlensäure. Beim Erhitzen auf 250° entstehen zwei isomere Verbindungen, nämlich Pyrrylpyrrol und

Dipyrrolketon, Pyron (C_4H_3NH)₂CO⁷⁷⁾. Dieses letztere bildet sich auch schon neben Ditetrolharnstoff aus Pyrrolkalium und Chlorkohlenoxyd in ätherischer Lösung⁶⁹⁾. Concentrisch gruppirte Nadeln aus Benzol; grössere Krystalle aus Aether. Krystallsystem: trimetrisch, $a : b : c = 2,53109 : 1 : 2,90144$. Beobachtete Formen und Combinationen (110) (101) (102). Winkel $101 : 101$, $82^{\circ} 12'$; $110 : 110$, $43^{\circ} 7'$; $110 : 101$, $73^{\circ} 51'$; $110 : 102$, $79^{\circ} 25'$; $102 : 101$, $19^{\circ} 3'$. Spitze Bisectrix normal zu (100). Ebene der optischen Axen parallel zu (100). Das Dipyrrolketon hat in krystallographischer Hinsicht manche Aehnlichkeit mit dem Pyrrylmethylketon, dagegen keinerlei Analogie mit dem Carbonylpyrrol.

Schmelzpunkt 160° ; wird von siedender Kalilauge nicht verändert.

Pyrrrolalloxan, Pyrrylmesoxylharnstoff $C_4H_3NH.CO.CO.CO.NH.CO.NH_2$ ^{119) 120)}. Pyrrol giebt mit Alloxan behandelt einen Farbstoff⁴⁴⁾. Derselbe entsteht nicht, wenn jede Spur Säure vermieden oder in mit Soda schwach alkalisch gemachter Lösung gearbeitet wird. Dann bildet sich ausschliesslich Pyrrrolalloxan. 5 g Pyrrol (1 Mol.) werden zu einer Lösung von 1 Mol. Alloxan in 100 ccm warmem Wasser gesetzt, nachdem man mit einigen Tropfen Sodalösung alkalisch gemacht hatte. Das Pyrrol löst sich leicht auf. Die Flüssigkeit färbt sich nur schwach rosa. Beim Abkühlen erscheinen völlig weisse Blättchen. — Kleine Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Unlöslich in Aether, Benzol und Petroläther, wenig löslich in Aethyl- und Methylalkohol und in kaltem Wasser, leichter löslich in heissem Wasser. Schmilzt nicht beim Erhitzen, sondern zersetzt sich unter Zurücklassung einer schwer verbrennlichen Kohle. Wird beim Kochen mit Wasser und mit Säuren unter Bildung eines schmutzig violetten bis schwarzen amorphen Körpers und in Pyrrol zersetzt.

Silberverbindung $C_8H_5N_3O_4Ag_2$ fällt beim Versetzen der verdünnten ammoniakalischen Lösung mit Silbernitrat als weisser Niederschlag, der sich am Licht rasch gelbbraun färbt und beim Erhitzen verpufft.

Das Pyrrrolalloxan wird schon von kaltem Alkali zersetzt. Dabei entsteht neben Ammoniak eine Verbindung, das Pyrrylmesoxylamid $C_4H_3NH.CO.CO.CO.NH_2$, in Form weisser Blättchen, welche leicht löslich in Wasser, warmem Alkohol und Essigäther, weniger löslich in Aether und fast unlöslich in Benzol und Petroläther sind. Schmilzt beim Erhitzen nicht, sondern zersetzt sich und hinterlässt dabei Kohle. Hat deutlich saure Reaction; löst sich in Alkalien und fällt aus solchen Lösungen durch Säuren wieder. Diese Fällung wird sehr leicht gefärbt, besonders bei Anwendung von Salzsäure. Färbt sich beim Kochen mit Wasser zuerst gelb, dann roth. Die farblosen Blättchen verwandeln sich dabei allmählig in eine amorphe, lebhaft scharlachroth gefärbte Masse, die nach einiger Zeit sich bräunt. Zersetzt sich überhaupt leicht. Beim Schmelzen mit Kali entsteht Carbopyrrolsäure.

Silberverbindung $C_7H_5AgN_3O_8$, weisse Fällung.

Methylverbindung $C_7H_5(CH_3)N_3O_3$. Aus der Silberverbindung mit Jodmethyl. — Weisse Blättchen. Löslich in Wasser, Alkohol und warmem Essigäther, völlig unlöslich in Aether und Petroläther. Die wässrige Lösung besitzt keine saure Reaction, färbt sich auch bei längerem Kochen nicht. Unlöslich in Alkalien, reducirt Silberlösung. Auf dem Platinblech erhitzt, sublimirt sie zum Theil und schmilzt unter theilweiser Zersetzung zwischen 160° und 170° .

Halogensubstitutionsproducte des Pyrrols.

Tetrabrompyrrol¹¹⁸⁾ entsteht aus Pyrrol und Pyrrolcarbonsäuren mittelst Brom in alkoholischer Lösung.

Tetrachlorpyrrol C_4Cl_4NH entsteht aus dem Perchlorid des Perchlorpyrrols durch Zinkstaub und Eisessig⁷⁰⁾, durch Einwirkung einer nicht zu concentrirten Lösung von unterchlorigsaurem Natrium auf Pyrrol^{48) 49)}, aus dem Perchlorid des Dichlormaleinimids durch Reduction mit Zinkstaub und Essigsäure

oder Salzsäure⁷¹⁾, ferner durch Behandeln von Pyrrrol und Pyrrrolcarbonsäuren mit Chlor in alkoholischer Lösung¹¹⁸⁾. — Farblose, seideglänzende Blättchen (aus Petroläther) von charakteristischem Geruch. Schmilzt bei 110° unter Zersetzung. Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether, wenig in Wasser. Sehr flüchtig. Leicht veränderlich, verwandelt sich in wenigen Tagen in eine kohlige Masse. Zeigt schwach saure Eigenschaften; die Lösungen röthen Lackmuspapier. Löst sich leicht in Alkalien und lässt sich durch Säuren wieder fällen. Die ammoniakalische Lösung liefert mit Silbernitrat eine weisse Fällung. Kochende Salzsäure, Natriumamalgam und kochende Kalilauge mit Zinkstaub sind ohne Einwirkung; nur äusserst concentrirte Lauge mit Zinkstaub gemeinsam wirkt ein unter Bildung von nicht näher untersuchten Substanzen⁷¹⁾. Salpetersäure oxydirt das Tetra-chlorpyrrrol vollständig. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich mit intensiv rothbrauner Farbe; auf Zusatz einiger Tropfen Wasser wird die Lösung schön violett; ein Ueberschuss von Wasser erzeugt eine grüne Fällung oder Färbung, die sich in Kalihydrat mit intensiv orangegelber Farbe löst. Diese Reaction ist äusserst empfindlich.

Tetraiodpyrrrol, Jodol $C_4H_2(NH)$ entsteht bei Einwirkung von Jod auf Pyrrrolkalium in ätherischer Lösung⁹⁰⁾, oder bei Zugabe einer Jodjodkaliumlösung zu einer Auflösung von Pyrrrol in mit wenig Aetzkali versetztem Wasser⁴⁹⁾. Neuerdings wurde die Darstellung des „Jodol“ genannten Tetraiodpyrrrols, das als Antisepticum Verwendung findet und dem Jodoform in physiologischer Hinsicht ähnelt, patentirt^{73) 75) 111)}. — Schöne, glänzende, abgeplattete, lange Prismen, manchmal auch quadratische Blättchen oder Tafeln von gelbbrauner Farbe. Löslich in Aether, Eisessig, heissem, weniger in kaltem Alkohol (100 Thle. 90 proc. Alkohols lösen bei 15° 5,8 Thle. Jodol¹¹¹⁾), wenig löslich in heissem Benzol, Toluol, fast unlöslich in Wasser (1 Thl. in 5000 Thln. Wasser¹¹¹⁾) und Petroläther. Es ist etwas flüchtig. Seine concentrirte alkoholische Lösung, etwas erwärmt, zeigt einen dem Tetra-chlorpyrrrol ähnlichen Geruch. Am Licht färbt es sich dunkler. Nicht ganz reines Jodol zersetzt sich leicht. Reines Tetraiodpyrrrol wird durch kochendes Wasser nicht verändert. Durch Essigsäureanhydrid, durch Kalium oder Natrium in Toluollösung tritt Zersetzung ein. Mit alkoholischem Kali entsteht ein krystallinisches Kalisalz, dessen Lösung durch Säuren, selbst durch Kohlensäure, in Tetraiodpyrrrol wieder zersetzt wird. Die alkoholische Lösung giebt mit Silbernitrat eine weisse Fällung, die sich sofort schwärzt. Mit alkoholischer Quecksilberchloridlösung kommt eine grüne Färbung zum Vorschein. Concentrirte Schwefelsäure verändert das Tetraiodpyrrrol allmählig. Bei gelindem Erwärmen färbt sich die Schwefelsäure mehr und mehr dunkelgrün, während sich Jod abscheidet; bei weiterem Erhitzen wird die Lösung vorübergehend schmutzig violett. Durch Reduction mit Kalihydrat und Zinkstaub geht das Jodpyrrrol in Pyrrrol über²⁴⁾. Mit salpetriger Säure entstehen Nitroproducte¹⁰²⁾.

Nitroderivate des Pyrrrols.

Dinitropyrrrol $C_4H_2(NO_2)_2NH$ ⁴¹⁾ entsteht beim Nitriren des ψ -Acetylpyrrrols und ist in dem alkalischen Extract enthalten, ferner neben Dinitropyrrylmethylketon beim weiteren Nitriren des α -Mononitroacetylpyrrrols $[C_4H_2NO_2 \cdot COCH_3 \cdot NH + HNO_2 = C_4H_2(NO_2)_2NH + C_2H_4O_2]$, und auch durch Nitriren von Carbopyrrrolsäure⁷⁴⁾. — Grosse, gelbbraune, im absolut reinen Zustande fast farblose Prismen. Krystallsystem⁴¹⁾: trimetrisch, $a : b = 0,44123 : 1$. Formen: (110) (001) (100) p, q, r . Spaltbarkeit leicht und vollständig parallel zu (001). Ebene der optischen Axen parallel zu (010). Spitze Bisectrix normal zu (100). Schmelzpunkt 152°; löslich in Aether, Alkohol, Essigsäure, in heissem Benzol und Toluol; auch in heissem Wasser mit intensiver Gelbfärbung; krystallisirt daraus beim Erkalten in grossen, gelben Blättern. Salzsäure und Schwefelsäure lösen das Dinitropyrrrol ohne Zersetzung.

Das Dinitropyrrrol zeigt das Verhalten einer Säure, denn es löst sich sowohl in ätzenden, wie in kohlensaurigen Alkalien unter Bildung von Salzen. Die wässrige Lösung mit Silbernitrat und etwas Ammoniak versetzt, liefert eine gelatinöse gelbe Fällung, welche, aus heissem Wasser umkrystallisirt, aus mikroskopischen Nadeln besteht, die lebhaft verpuffen. — Dinitropyrrrolbarium $[C_4H_2(NO_2)_2N]_2Ba$. Aus Dinitropyrrrol und Bariumcarbonat. Beim Abdampfen der Lösung im Vacuum entstehen gelbe Nadeln. Auf dem Platinblech verpufft das Salz unter Zurücklassung eines Ringes von Kohle.

Ein zweites Dinitropyrrrol $C_4H_2(NO_2)_2NH$ (?) entsteht wahrscheinlich neben dem eben beschriebenen bei der Nitrirung von Carbopyrrrolsäure. Glänzende

Nadeln. Schmilzt bei 173° (?) ⁷⁴⁾ unter Zersetzung. In Wasser mit saurer Reaction löslich, auch in Aether, Alkohol und heissem Benzol.

Dibromdinitropyrrol $C_4Br_2(NO_2)_2NH$ ¹⁰⁹⁾ entsteht aus Dibrommononitro-

C-acetylpyrrol durch Salpeter-Schwefelsäure und aus Dibrompyrroldicarbonsäure ¹⁰⁷⁾ — Grosse, gelbe Blätter, die 1 Mol. Wasser enthalten. Schmilzt bei ungefähr 165° unter starker Gasentwicklung und Zersetzung. Leicht löslich in heissem Wasser, Aether, Alkohol, Essigäther und Benzol. Löst sich in kohlensauen Alkalien unter Kohlensäureentwicklung mit intensiv gelber Farbe.

Das Natriumsalz bildet lange, gelbe Nadeln, die Kaliumverbindung ist auch in heissem Wasser wenig löslich.

Liefert beim Erhitzen für sich oder mit concentrirter Schwefelsäure Dibrommaleinimid und Stickoxyd.

Acetylderivate des Pyrrols.

Essigsäureanhydrid liefert mit Pyrrol drei Verbindungen: Acetylpyrrol, ψ -Acetylpyrrol*) und Di- ψ -acetylpyrrol.

N-Acetylpyrrol $C_4H_4N.C_2H_3O$ ⁴⁰⁾ ⁴²⁾. Bei sechsstündigem Erwärmen eines Gemenges von 5 Thln. Pyrrol mit 30 Thln. Essigsäureanhydrid und 6 Thln. Natriumacetat im Oelbad werden zwei acetylierte Pyrrole erhalten. Das Reactionsproduct wird unter vermindertem Luftdruck aus dem Wasserbade destillirt. Der Rückstand wird nach dem Versetzen mit Wasser im Dampfstrom destillirt, bis sich im Destillate beim Abkühlen Krystalle ansetzen. Im Rückstande befindet sich ψ -Acetylpyrrol. Das im Destillat enthaltene Oel wird vom Wasser getrennt, mit Chlorcalcium getrocknet und mehrmals fractionirt. In reichlicherer Ausbeute wird die Verbindung erhalten, wenn man auf 30 g gepulvertes Pyrrolkalium, welches in 250 ccm absolutem Aether vertheilt ist, die berechnete Menge mit 50 ccm Aether verdünntem Chloracetyl tropfen lässt. Der Aether wird abdestillirt, der Rückstand mit Wasserdampf destillirt und, wie angegeben, behandelt. Um das Acetylpyrrol frei von seinen Isomeren zu erhalten, muss es wiederholt mit Wasserdampf destillirt werden ⁷⁵⁾. — Acetylpyrrol entsteht auch beim Erhitzen von Carbopyrrolsäure mit Essigsäureanhydrid neben Pyrocoll ⁷⁶⁾. Flüssigkeit vom Siedepunkt 181° bis 182° ⁷⁵⁾ und von charakteristischem Geruch; fast unlöslich in Wasser, löslich in Aether. Giebt mit einer wässrigen Lösung von Quecksilberchlorid einen weissen Niederschlag. In einer Lösung von salpetersaurem Silber löst sich Acetylpyrrol auf; nach einiger Zeit erfolgt Reduction. Die Dämpfe röthen einen mit Salzsäure getränkten Fichtenspahn. Salzsäure wirkt verharzend. In Kalilauge unlöslich; beim Erwärmen damit tritt Spaltung ein in Essigsäure und Pyrrol. Deshalb kommt dem Acetylpyrrol die Formel eines wahren Acetylproductes zu ⁴⁰⁾. Bei weiterem Erhitzen mit Essigsäureanhydrid entsteht nicht Diacetylpyrrol, sondern Diacetylpseudoacetylpyrrol ⁷⁶⁾; beim Erhitzen für sich auf 100° lagert sich Acetylpyrrol in ψ -Acetylpyrrol um ⁷⁷⁾.

Ein Dibromacetylpyrrol $C_4H_4Br_2N.C_2H_3O$, also ein Additionsproduct, beschreibt Schiff ³⁹⁾, wurde aber von Ciamician und Dennstedt ⁴⁰⁾ auf dem von Schiff angegebenen Wege nicht erhalten.

ψ -Acetylpyrrol, Pyrrolmethylketon $C_4H_5(CO.CH_3)NH$. Der bei Darstellung von Acetylpyrrol bleibende Rückstand besteht aus einem schweren schwarzen Oel. Man löst in siedendem Wasser, kocht einige Zeit mit Thierkohle und filtrirt. Beim Erkalten krystallisirt das ψ -Acetylpyrrol aus ⁴⁰⁾. Den gleichen Körper hielt Schiff für das wirkliche Acetylpyrrol ³⁹⁾. — In geringer Menge entsteht Pyrrolmethylketon auch bei der Behandlung von Pyrrolkalium mit Chloracetyl ⁴⁰⁾, dann auch durch Erhitzen von Acetylpyrrol im geschlossenen Rohr auf 250° bis 280° ⁷⁷⁾, ferner durch Destillation des acetylcarbopyrrolsauren Kaliums mit kohlensaurem Kali ⁷⁸⁾. Ferner entsteht der Körper aus Pyrrol durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid und Chlorzink ¹⁰⁰⁾. — Schöne farblose Nadeln von ausgezeichnetem Krystallisationsvermögen. Krystallsystem ⁷⁷⁾: monoklin, $a : b : c = 2,91833 : 1 : 3,01735$; $(100) : (001) = 79^\circ 41'$; $(111) : (001) = 89^\circ 18' 34''$; $(111) : (100) = 68^\circ 48'$; $(111) : (111) = 50^\circ 30'$. Schmelzpunkt 90°. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Siedep. 220° (nicht corr.) ⁴⁰⁾, Dampfdichte 3,83 (ber. 3,76) ⁴³⁾. Leicht löslich in Wasser, wie in Alkohol und Aether. Absorbirt direct Brom. Wird von Kalium nicht angegriffen ³⁹⁾. In Kalilauge leichter löslich als in Wasser, aber nicht spaltbar in Essigsäure und Pyrrol. Beim längeren Kochen der alkalischen Lösung wird eine feste Masse erhalten (Kaliumverbindung?) ⁴⁰⁾; beim

*) ψ = pseudo.

Schmelzen mit Aetzkali bildet sich Carboxypyrrolsäure⁷⁵⁾. Mit ammoniakalischer Silberlösung entsteht ein weisses, krystallinisches Silbersalz $C_4H_3(C_2H_5O)NAg$. Essigsäureanhydrid wirkt bei weiterem Erhitzen auf ψ -Acetylpyrrol ein, desgl. Hydroxylamin und Phenylhydrazin. Mit unterchlorigsaurem Natrium entstehen dieselben Producte wie aus Pyrrol selbst⁴⁹⁾. Kaliumpermanganat oxydirt zu Pyrrolcarbonsäure^{40) 43)}.

Monobrom- ψ -acetylpyrrol, Monobrompyrrylmethylketon C_6H_5BrNO ⁴⁰⁾. Bildet sich neben etwas Dibrompseudoacetylpyrrol, wenn zu einer Lösung von 10 g ψ -Acetylpyrrol 14 g Brom (in Eisessig gelöst) gesetzt werden. — Lange, farblose, abgeplattete Nadeln. Schmelzpunkt 107° bis 108°. In wässrigem Kali löslich; durch Säuren aus dieser Lösung fällbar.

Dibrom- ψ -acetylpyrrol, Dibrompyrrylmethylketon $C_6H_5Br_2NO$ ⁴⁰⁾, aus ψ -Acetylpyrrol und 2 Mol. Brom; schwierig von einem höher bromirten Product frei zu erhalten. — Weisses Nadeln, bei 143° bis 144° schmelzend. Löst sich in Kalilauge und lässt sich durch Säuren aus dieser Lösung fällen.

Tribrom- ψ -acetylpyrrol, Tribrompyrrylmethylketon $C_6H_5Br_3NO$ ^{40) 49)}. Bildet sich bei der Einwirkung von Bromdämpfen auf eine Lösung von 2 g ψ -Acetylpyrrol in 250 g Wasser. — Seideglänzende Nadeln vom Schmelzpunkt 179°. Leicht löslich in Aether, löslich in heissem Alkohol, heisser Essigsäure und in wässrigen Alkalien, fast unlöslich in Wasser. Liefert bei der Oxydation mit Salpetersäure Dibrommaleinimid^{102) 107)}. Geht beim Kochen seiner Eisessiglösung mit Brom über in

Pentabrom- ψ -acetylpyrrol $C_6H_5Br_5NO$ ^{40) 49)}. Dasselbe wird auch aus ψ -Acetylpyrrol mit der berechneten Menge Brom erhalten. — Farblose, bei 200° schmelzende Nadeln.

Dibrom- α -mononitro-C-acetylpyrrol $C_4H_3(NO_2)(COCH_3)NH$ ^{103) 107)} entsteht aus gebromtem Pyrrylendimethylketon durch Behandeln mit Salpetersäure in der Kälte. — Lange Nadeln vom Schmelzpunkt 206°. Löslich in Alkohol, Aether, Essigäther, heisser Essigsäure, Benzol, unlöslich in Petroläther und Schwefelkohlenstoff. In siedendem Wasser sehr schwer löslich; die Lösung ist gelb gefärbt. In Aetz- und kohlensaurigen Alkalien mit intensiv gelber Farbe leicht löslich.

Dibrom- β -nitro- α -acetylpyrrol $C_4H_3(NO_2)(COCH_3)NH$ ¹⁰⁷⁾. Nadeln. Schmelzpunkt 175°. Löslich in Aether, Essigäther, warmem Alkohol, Eisessig; wenig löslich in warmem Wasser und Schwefelkohlenstoff, unlöslich in Petroläther.

Nitro- ψ -acetylpyrrole^{41) 69) 75)}. Beim Eintragen von kleinen Portionen ψ -Acetylpyrrol in auf -18° abgekühlte rauchende Salpetersäure entstehen vier Nitroproducte. Das Nitrirungsproduct wird auf Eis gegossen. Dabei scheiden sich Krystalle ab. Aus der Flüssigkeit nimmt Aether alle gebildeten Producte auf. Die ätherische Lösung wird mit einer concentrirten Sodalösung geschüttelt, und zwar so lange, bis sich letztere nur mehr schwach färbt. Aus der alkalischen Lösung lassen sich drei Körper isoliren. Alsdann enthält die ätherische Lösung nur das

α -Nitro- ψ -acetylpyrrol (α -Nitropyrrylmethylketon) $C_4H_3(NO_2)(C_2H_5O)NH$. Zur völligen Reinigung wird dasselbe mit einer verdünnten Lösung von Chromsäure in Essigsäure gekocht. Krystallsystem⁴¹⁾: triklin, $a : b : c = 0,729865 : 1 : 0,598890$. Formen: (100), (001), (010), (011), (112), (101), (132), (110), (110). Spaltbarkeit parallel zu (001) $\alpha = 53^\circ 55'$, $\beta = 44^\circ 15'$, $\gamma = 67^\circ 40'$, $\xi = 85^\circ 44' 28''$, $\eta = 131^\circ 12' 38''$, $\zeta = 119^\circ 23' 30''$. Schmelzpunkt 197°. Löslich in Aether, Benzol, Chloroform, warmer Essigsäure, heissem Weingeist. Beim Erkalten krystallisirt es daraus in kleinen, gelben Nadeln. In Wasser nur wenig löslich; krystallisirt daraus in kleinen Krystallen. Kochende Salzsäure und kalte rauchende Schwefelsäure verändern die Substanz nicht. Die Verbindung löst sich unter starker Gelbfärbung in Kalilauge, in Ammoniak, beim Kochen auch in kohlensaurem Natrium. Beim Abkühlen dieser Lösung fällt das Nitropyrrylmethylketon wieder unverändert aus.

Silbersalz $C_4H_3(C_2H_5O)(NO_2)NAg$ fällt aus der wässrigen Lösung auf Zugabe von Silbernitrat und etwas Ammoniak aus. Verpufft leicht beim Erhitzen auf dem Platinblech und lässt einen Ring Kohle zurück. Das α -Nitropyrrylmethylketon lässt sich leicht reduciren, durch Oxydationsmittel dagegen nicht in die entsprechende Carboxetonsäure oder in Nitrocarboxypyrrolsäure überführen. Brom verwandelt es glatt in Dibrommaleinimid vom Siedepunkt 225°.

β -Nitro- ψ -acetylpyrrol, β -Nitropyrrylmethylketon ist von den bei der Nitrirung des ψ -Acetylpyrrols entstehenden vier Producten das in Benzol am

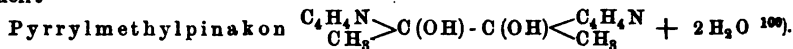
leichtesten lösliche. Wird durch Sublimation und Umkrystallisiren aus heissem Wasser gereinigt. Lange Nadeln aus Wasser; Schmelzpunkt 156°. Sehr leicht löslich in Aether, Alkohol und warmem Benzol. Hat im Gegensatz zur α -Verbindung ausgesprochen sauren Charakter; löst sich schon in kalten Aetz- und kohlen-sauren Alkalien und kann dieser Lösung durch Aether nicht entzogen werden. Beim Abdampfen der alkalischen Lösung bleiben gelbe Nadeln des Kaliumsalzes. Silbernitrat und Ammoniak erzeugen eine gelbe Fällung.

Dinitro- ψ -acetylpyrrol, Dinitropyrrylmethylketon
 $C_4H(NO_2)_2(C_2H_3O)NH + H_2O$. Bildet sich vorzugsweise bei Anwendung einer Salpetersäure von geringer Concentration ¹⁰⁷⁾. Kleine, gelbe Nadelchen, aus heissem Wasser. Schmelzpunkt 106° bis 107°. Leicht löslich in Aether, Alkohol und heissem Benzol. Mit gelber Farbe in Alkalien löslich. Das Kalisalz bildet kleine, gelbe Nadelchen, das Silbersalz einen flockigen, gelben Niederschlag. Bei 100° oder bei längerem Liegen im Vacuum über Schwefelsäure verliert die Verbindung ihr Krystallwasser und schmilzt alsdann bei 114°.

ψ -Acetylpyrrolsulfosäure, Pyrrolmethylketonsulfosäure
 $C_4H_2(C_2H_3O)(SO_3H)NH$ ⁷⁶⁾. Durch Eintragen von 5 g ψ -Acetylpyrrol in 50 g rauchende, durch Wasser gekühlte Schwefelsäure (1,88 spec. Gew.), Neutralisation mit kohlen-saurem Baryt, Behandeln der Bariumsalzlösung mit Kaliumcarbonat und Umkrystallisiren des Kaliumsalzes gelangt man zu schönen, langen, farblosen Nadeln des pyrrolmethylketonsulfosauren Kaliums. Die freie Sulfosäure, aus dem Bleisalz dargestellt, scheint unbeständig zu sein, zersetzt sich schon beim Eindampfen der wässerigen Lösung oder im Vacuum.

Aus ψ -Acetylpyrrol (4 g) lässt sich durch Erhitzen mit 3 g Hydroxylaminchlorhydrat in methylalkoholischer Lösung unter Zusatz von 4 g Natriumcarbonat das Pyrrolmethylacetoxim ⁴³⁾ ⁴³⁾ $C_4H_3[C(NOH)CH_3]NH$ in kleinen, weissen, am Licht grau werdenden Nadeln vom Schmelzpunkt 145° bis 146° erhalten. Verdünnte Salzsäure spaltet die Verbindung in ihre Componenten.

Mit Phenylhydrazin entsteht aus ψ -Acetylpyrrol eine Verbindung in Form eines weissen, bald schmutzigrün sich färbenden Pulvers. Schmelzpunkt 146° bis 147°. Reichlich löslich in Alkohol, sehr leicht in Benzol, in siedendem Wasser unter Zersetzung wenig löslich; scheidet sich aus Wasser beim Erkalten in Flocken ab. Verdünnte Salzsäure spaltet die Verbindung beim Kochen in ihre beiden Bestandtheile ⁴³⁾. Das ψ -Acetylpyrrol (C-Acetylpyrrol) liefert mit Natriumamalgam reducirt



Wohl ausgebildete, glasglänzende Krystalle, monosymmetrisch, $a : b : c = 5029 : 1 : 0,3984$; $\beta = 64^\circ 44'$. Beobachtete Formen: $b = \infty R$ (010), $c = 0P$ (001), $m = \infty P$ (110), $p = +$ (111). — Kleine, glänzende Krystalle von prismatischem Habitus, deren Flächen zwar verhältnissmässig gut spiegeln, aber insofern unvollkommen ausgebildet sind, als die parallelen Flächenpaare der Prismenzone häufig 2° bis 3° gegen einander geneigt erscheinen:

	Beobachtet		Beobachtet
$b : m = 010 : 110 =$	$65^\circ 32'$	$b : p = 010 : \bar{1}11 =$	$69^\circ 31'$
$c : m = 001 : 110 =$	$67^\circ 8'$	$m : p = 110 : \bar{1}11 =$	$100^\circ 14'$
$c : p = 001 : \bar{1}11 =$	$50^\circ 28'$		

Spaltbarkeit nicht beobachtet.

Das Pyrrolmethylpinakon ist in kaltem Wasser unlöslich, in heissem schwer, in Alkohol, Benzol und Petroläther leicht löslich. Die wasserhaltigen Krystalle schmelzen bei 98° und gehen schon im Exsiccator in die wasserfreien, bei 120° schmelzenden über.

Neben dem Pyrrolmethylketon entsteht aus dem ψ -Acetylpyrrol bei der Reduction noch ein dickflüssiges, nicht erstarrendes, gelbes Liquidum, das unter theilweiser Zersetzung bei 290° bis 300° siedet und wahrscheinlich den Pyrrolmethylalkohol $C_4H_4N.CH(OH).CH_3$ repräsentirt. Derselbe bräunt sich an der Luft rasch ¹⁰⁰⁾.

Di- ψ -Acetylpyrrol, Pyrrolendimethylketon, O-Diacetylpyrrol
 $C_4H_2(C_2H_3O)_2NH$. Entsteht durch Erhitzen des ψ -Acetylpyrrols (3 Thle.) mit

Essigsäureanhydrid (10 bis 15 Thln.) auf 230° bis 250° im zugeschmolzenen Rohr ⁴³⁾ ⁴³⁾ und des Acetylpyrrols mit derselben Menge Essigsäureanhydrid auf 290° bis 300° ⁷⁶⁾. Zu seiner Darstellung wird Pyrrol mit der 10fachen Menge Essigsäureanhydrid während 6 Stunden auf 240° bis 260° erhitzt ⁴¹⁾ ⁷⁸⁾. — Farblose Nadeln. Schmelzpunkt 161° bis 162°. Sublimirbar. In heissem Wasser und in Aether lös-

lich⁴³⁾. Mit siedender Kalilauge entsteht eine Kaliumverbindung, welche in Aether unlöslich ist, durch Säuren und Wasser leicht zersetzt wird. Mit Silbernitrat und etwas Ammoniak entsteht ein weisses, pulveriges, in kochendem Wasser unlösliches, in Ammoniak lösliches Silbersalz $C_4H_2NAg(CO \cdot CH_3)_2$, das sich mit Wasser gekocht schwärzt⁴³⁾. Kaliumpermanganat oxydirt zu Carbopyrrolglyoxylsäure⁷⁸⁾; daher stehen die beiden Acetylgruppen in α -Stellung¹⁰²⁾; rauchende Salpetersäure wirkt nitrend.

Mononitrodi- ψ -acetylpyrrol, Mononitropyrrolendimethylketon^{41) 74)} entsteht beim Eintragen von Di- ψ -Acetylpyrrol in überschüssige rauchende Salpetersäure, Schmelzpunkt 149^0 ; sublimirt in langen, weissen Nadeln. Leicht löslich in Aether, Alkohol und heissem Wasser mit saurer Reaction, in kohlensaurem Natron löslich und aus dieser Lösung mit Aether nicht extrahierbar.

Dibromdi-C-acetylpyrrol $C_4Br_2(COCH_3)_2NH$ entsteht durch Einwirkung von dampfförmigem Brom auf eine wässrige warme Lösung von 2 g Pyrrolendimethyldiketon in circa 700 ccm Wasser unter beständigem Umschütteln. — Weiss, bei 171^0 bis 172^0 schmelzende Nadeln. Unlöslich in Wasser, wenig löslich in kaltem, mehr in heissem Alkohol, löslich in Aether und in kohlensauren Alkalien. Liefert bei der Oxydation mit Salpetersäure Dibrommaleinimid und zwar glatt und schon bei niedriger Temperatur; daher stehen die beiden Bromatome in β -, die beiden Acetylgruppen in α -Stellung¹⁰⁷⁾.

In analoger Weise wie mit Essigsäureanhydrid liefert Pyrrol auch mit Propionsäureanhydrid drei verschiedene Verbindungen¹⁰⁶⁾.

N-Propionylpyrrol $C_4H_4N \cdot CO \cdot C_2H_5$ entsteht bei sechsstündigem Erhitzen von 34 g Pyrrol mit 200 g Propionsäureanhydrid und 40 g geschmolzenem Natriumpropionat. — Schwer flüssiges, gelbliches, am Licht und an der Luft dunkler werdendes Oel von einem dem N-Acetylpyrrol ähnlichen Geruch und dem Siedepunkt 192^0 bis 194^0 . Wird durch kochendes Kali in Pyrrol und Propionat gespalten.

C-Propionylpyrrol $C_4H_5(COC_2H_5)NH$ bildet sich gleichzeitig mit dem eben beschriebenen. — Farblose Krystallnadeln, die bei 52^0 schmelzen und bei 222^0 bis 225^0 unzersetzt destilliren. Wird von kochendem Kali unverändert gelöst, nicht zersetzt. Die heisse wässrige Lösung lässt auf Zugabe einer concentrirten Silbernitratlösung und einiger Tropfen Ammoniak ein weisses krystallinisches Silbersalz $C_4H_5(COC_2H_5)N \cdot Ag$ fallen.

Di-C-Propionylpyrrol $C_4H_5(COC_2H_5)_2NH$ entsteht durch Erhitzen von 5 g Pyrrol mit 50 g Propionsäureanhydrid während 6 Stunden im geschlossenen Rohr auf 260^0 . — Schöne, glänzende, farblose Krystallnadeln (durch Sublimation). Schmelzpunkt 116^0 bis 117^0 .

Bei Einwirkung von Benzoessäureanhydrid auf Pyrrol wurde bis jetzt nur

ψ -Benzoylpyrrol, Pyrrolphenylketon $C_4H_3(CO \cdot C_6H_5)NH$ ^{42) 43)} erhalten. Man erhitzt ein Gemisch von 10 g Pyrrol, 35 g Benzoessäureanhydrid und 10 g trockenem benzoësauren Natrium 8 Stunden im Oelbad auf 200 bis 240^0 . Die nahezu fest gewordene, fast schwarze Masse wird mit siedendem Wasser behandelt, mit Soda neutralisirt und mit Dampf destillirt. Wenn im Destillat kleine Nadeln erscheinen, wird die Destillation unterbrochen. Der Rückstand wird mehrmals mit kochendem Wasser extrahirt. Die dunkel gefärbten Nadeln des Rohproductes werden wiederholt aus Alkohol umkrystallisirt. — Kleine, weisse Nadelchen oder Blättchen; Schmelzpunkt 77^0 bis 78^0 . Wenig löslich in siedendem, fast unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol. Kochende Kalilauge ist ohne Einwirkung. Aus der alkoholischen Lösung ist mit salpetersaurem Silber und etwas Ammoniak, wenn auch schwierig, ein Silbersalz $C_4H_3(CO \cdot C_6H_5)N \cdot Ag$ zu erhalten, welches sich bald bräunt und leicht zersetzt.

ψ -Cinnamylpyrrol, Pyrrolcinnamylketon $C_4H_3(CO \cdot CH=CH \cdot C_6H_5)NH$ ⁴³⁾. Entsteht durch $\frac{1}{4}$ stündiges Kochen von gleichen Theilen Benzaldehyd und ψ -Acetylpyrrol mit verdünntem Kalihydrat. Beim Erkalten erstarrt das gebildete Oel zu einer krystallinischen, gelb gefärbten Masse, welche filtrirt und mit Wasser gewaschen wird. — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzpunkt 141^0 bis 142^0 . In Wasser völlig unlöslich, in siedendem Alkohol nur wenig löslich. Liefert in alkoholischer Lösung ein Silbersalz $C_4H_3O \cdot N \cdot Ag$ in gelben Nadeln.

Bei Einwirkung von 1 Mol. Brom bildet sich wahrscheinlich ein Gemenge von Monobrom- und Dibrom- ψ -cinnamylketon.

Di- ψ -cinnamylpyrrol, Pyrrolcinnamylketon $C_4H_2(CO \cdot CH=CH \cdot C_6H_5)_2NH$ ⁴³⁾. Entsteht durch Erwärmen von 3 g ψ -Acetylpyrrol mit 4,3 g

Benzaldehyd in alkalischer Lösung. — Hellgelbe, kleine, abgeplattete Nadeln oder leichte Blättchen, aus Eisessig. Schmelzpunkt 238° bis 240° . Wenig löslich, selbst in siedendem Alkohol, leichter in Eisessig. In concentrirter Schwefelsäure mit intensiv violetter Farbe löslich. Giesst man diese Lösung in Wasser, so scheiden sich weisse Flocken ab. Ueber den Schmelzpunkt erhitzt, findet Zersetzung unter Entwicklung von Benzaldehyddämpfen statt.

Pyrrolenphtalid $C_{12}H_7NO_2$ ⁴³⁾. Pyrrol mit Phtalsäureanhydrid allein in Reaction gebracht, führt zu unerquicklichen Produkten. Dagegen entsteht bei fünfständigem Erhitzen von 5 g Pyrrol mit 11 g Phtalsäureanhydrid und 15 g Eisessig im zugeschmolzenen Rohr auf 180° bis 190° ein Anhydrid, dem Ciamician u. Dennstedt die Formel $C_6H_4 \begin{smallmatrix} CO \\ \diagup \diagdown \\ C(C_4H_5N) \end{smallmatrix} O$ zuschreiben. — Sehr feine, seidenglänzende Nadeln von sattgelber Farbe, Schmelzpunkt 240° bis 241° . Unlöslich in Wasser, wenig löslich in Alkohol und ziemlich löslich in Essigsäure und Aether. Flüchtig, sublimirt in langen, gelben Nadeln. Scheint ein durch Silber vertretbares Wasserstoffatom nicht zu enthalten. Liefert mit Brom in alkalischer Lösung Tetrabrompyrrol und Phtalsäure ¹³⁰⁾. Wird durch Reduction in Pyrrolenhydrophthalid übergeführt ¹⁰⁰⁾ ¹²³⁾. Zeigt die Eigenschaften eines Anhydrids. In kalter Kalilauge unlöslich, wohl aber löslich beim Kochen. Beim Abkühlen scheiden sich weisse Blättchen aus, wahrscheinlich das Kalisalz der

o-Pyrrolenoxymethylbenzoësäure, Pyrrolenphenylcarbinol-o-carbonsäure ⁴³⁾ $C_6H_4 \begin{smallmatrix} COOH \\ \diagup \diagdown \\ CO-C_4H_5NH \end{smallmatrix}$. Wird aus der alkalischen Lösung nach dem Ansäuern durch Aetherextraction gewonnen. Weisse Krystalle. Schmilzt unter Zersetzung zwischen 174° und 184° . Leicht löslich in Alkohol und Aether, wenig in Wasser, unlöslich in siedendem Benzol und Toluol. Geht leicht in das Anhydrid über und zwar beim Schmelzen und auch schon beim Eindampfen der Lösung auf dem Wasserbade, namentlich wenn etwas Ammoniak zugegen ist.

Silbersalz $C_{12}H_5NO_3Ag$, weisses, krystallinisches, schweres Pulver, durch Fällen. Das Kalisalz liefert mit kohlensaurem Kali, trocken destillirt, Pyrrol und Benzol ¹³⁰⁾.

Methylester $C_{12}H_5NO_3CH_3$. Aus der Säure mit Methylalkohol und Salzsäuregas, besser aus dem Silbersalz mit Jodmethyl. Schmelzpunkt 104° bis 105° . Gut ausgebildete Krystalle bei Verdunstung einer Benzollösung. Krystallsystem: monoklin, $a : b : c = 1,40305 : 1 : 1,01758$; $\eta = \frac{1}{2} X : \frac{1}{2} Z = 107^{\circ} 14' 2''$. Formen und Combinationen (100) $\infty P \infty$, (001) OP , (101) $P \infty$, (110) ∞P . Winkel $001 : 100 = 72^{\circ} 47' 40''$, $110 : \bar{1}10 = 73^{\circ} 28' 36''$, $001 : \bar{1}01 = 41^{\circ} 34'$, $110 : 001 = 79^{\circ} 54'$, $\bar{1}01 : \bar{1}10 = 76^{\circ} 7'$. Vollkommene Spaltbarkeit parallel (001). Leicht löslich in Alkohol und Benzol, fast unlöslich in Wasser; verwandelt sich wie die freie Säure leicht in das Anhydrid besonders bei Gegenwart von Ammoniak.

Weder das Pyrrolenphtalid noch die Pyrrolenoxymethylbenzoësäure reagirt gegen Hydroxylamin.

Dibrompyrrolenphtalid $C_6H_4 \begin{smallmatrix} C(C_4HBr_2N) \\ CO \end{smallmatrix} O$ ¹³⁰⁾. Aus Pyrrolenphtalid und Brom in Eisessiglösung. — Kleine, gelbe, seidenglänzende Nadeln. Schmelzpunkt 199° . Schwer löslich in siedendem Alkohol und in Aether, unlöslich in Wasser. In concentrirter Schwefelsäure mit lebhaft rother Farbe löslich. Liefert bei der Oxydation mit Brom in alkalischer Lösung Phtalsäure.

Mononitropyrrolenphtalid $C_6H_4 \begin{smallmatrix} C[C_4H_2(NO_2)N] \\ CO \end{smallmatrix} O$ ¹³⁰⁾. Durch Auflösen von Pyrrolenphtalid in concentrirter Salpetersäure. Nadelchen (aus Alkohol). Giebt mit Brom in alkalischer Lösung Phtalsäure.

Pyrrolenhydrophthalid $C_6H_4 \begin{smallmatrix} CH(OH) \\ \diagup \diagdown \\ C(C_4H_5N) \end{smallmatrix} O$ ¹⁰⁰⁾ ¹²³⁾ entsteht durch Reduction des Pyrrolenphtalids mittelst Natriumamalgam. Derbe Nadeln (aus verdünntem Alkohol), die wie die Lösung schon nach kurzer Zeit eine röthliche oder grünliche Färbung annehmen. Schmelzpunkt 118° . Krystallsystem: hexagonal, rhomboëdrisch, tetartoëdrisch; $a : c = 1 : 0,8491$. Formen: $m = (10\bar{1}0)$ und $S = K : \pi$ (2133). Winkel: $m : m = 10\bar{1}0 : 01\bar{1}0 = 60^{\circ}$; $s : s = 2133 : 3213 = 76^{\circ} 46'$; $s : m = 2133 : 1010 = 48^{\circ} 54'$; $s : m = 2133 : 0110 = 64^{\circ} 4'$; $s : m = 2133 : 1100 = 77^{\circ}$. — Unlöslich in kaltem Wasser, löslich in heissem Wasser, in Alkohol, Aether und den übrigen gebräuchlichen Lösungsmitteln. Im Gegensatz zum Pyrrolenphtalid liefert das Pyrrolenhydrophthalid in verdünnt alkoholischer Lösung ein allerdings leicht zersetzliches, krystallinisches Silbersalz.

Pyrrolcarbonsäuren, Carbopyrrolsäuren.

α -Carbopyrrolsäure $C_4H_5(COOH)NH$ entsteht aus dem α -Carbopyrrolamid

beim Kochen mit Barythydrat ⁷⁾ ⁷⁶⁾, aus Pyrocoll ¹²⁾ und Pyrrolylpyrrol durch Kalihydrat ⁷⁷⁾, aus Homopyrrolkalium durch Schmelzen mit Kali ¹¹²⁾, aus Pyrrolmesoxylamid durch Schmelzen mit Kali ¹²⁰⁾, ferner durch sechs- bis zehnstündiges Erhitzen von Pyrrol mit kohlensaurem Ammonium auf 130° bis 140° ⁸⁾, durch Erhitzen von Pyrrol mit Tetrachlorkohlenstoff und alkoholischer Kalilauge ¹¹³⁾, endlich neben β -Carbopyrrolsäure durch Einwirkung von Kohlensäure auf Pyrrolkalium ¹¹³⁾ ¹¹⁴⁾. Zur Darstellung eignet sich am besten folgendes Verfahren ⁸⁾: 2 g Pyrrol werden mit 8 g kohlensaurem Ammonium und 10 g Wasser während 6 bis 8 Stunden auf 130° bis 140° erhitzt, der Inhalt des Rohres wird in eine Retorte gefüllt und diese zur Verreibung des überschüssigen Ammoniumcarbonats und Pyrrols auf dem Wasserbad erhitzt. Die zurückbleibende Flüssigkeit wird genügend concentrirt, filtrirt und, wenn erkaltet, neutralisirt. Man schüttelt schnell mit Aether aus und krystallisirt den Aetherauszug mehrmals aus Alkohol um, s. auch ⁷⁶⁾. — Kleine, weisse Säulen, auch grosse, farblose Krystalle, beim Trocknen grau werdend, Krystallsystem: monoklin, vielleicht auch triklin, $a : b : c = 1,499 : 1 : 1,891$; $\beta = 112^\circ 50'$. Formen: a (100), c (001), d (201), m (110). Winkel: am $54^\circ 2'$, mm' $71^\circ 46'$, ac $67^\circ 21'$, ad $31^\circ 52'$, cd $80^\circ 50'$, cm $76^\circ 51'$, dm' $60^\circ 18'$. Schmilzt unter theilweiser Zersetzung bei $191,5^\circ$ ¹²⁾; in geschlossenen Röhrchen sublimirt Carbopyrrolsäure bei 190° in breiten, federartigen Krystallen; bei weiterem Erhitzen erfolgt Spaltung in Kohlendioxyd und Pyrrol ⁸⁾. Die Lösungen in Wasser und Alkohol reagieren sauer und scheiden beim Erwärmen mit Säuren Pyrrolroth ab ⁷⁾. Auch in Aether löslich. Geht durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid in Pyrocoll über ⁷⁶⁾. Liefert, mit Jodmethyl erhitzt, neben Carbopyrrolsäuremethylester ein Gemenge verschiedener Basen, darunter Dihydrotetramethylpyridin $C_6H_{12}N$ vorwaltend ¹²⁸⁾.

Ammoniumsalz $C_4H_5NH.CO_2NH_4$ bildet sich beim Lösen der Säure in Ammoniak und Verdunsten der Lösung über Schwefelsäure in Form weisser, krystallinischer Krusten, die aus mikroskopischen, anscheinend rhombischen, zugespitzten Prismen bestehen. Ziemlich leicht löslich in Wasser. Beim Liegen an der Luft wird das Salz gelbgrau ¹²⁾. — Silbersalz $C_4H_5NH.CO_2Ag$, kleine Nadeln, aus dem Bariumsalz durch Fällen mit Silbernitrat ⁸⁾. — Bariumsalz $(C_4H_4NO_2)_2Ba$, weisse, dünne, seidenglänzende, mit Wasser sich schwer benetzende, dünne, biegsame Blättchen. In Weingeist und Wasser löslich, entwickelt mit schmelzendem Kali Ammoniak, wird aber von concentrirter Kalilauge selbst beim Erhitzen nicht zersetzt ⁷⁾ ¹²⁾. — Calciumsalz $(C_4H_4NO_2)_2Ca$, kleine, weisse Schüppchen. Gibt bei der Destillation für sich oder mit ameisensaurem Kalk Pyrrol ⁸⁾. — Bleisalz $(C_4H_4NO_2)_2Pb$, kleine, weisse, allmählig rosafarbig werdende, perlmutterglänzende Krystalschuppen, schwer löslich in Wasser, leichter in Weingeist ⁷⁾.

α -Carbopyrrolsäureester. Methylester $C_4H_5NH.COOCH_3$ ⁸⁾ entsteht durch Erhitzen des Silbersalzes mit überschüssigem Jodmethyl. — Lange Nadeln oder grosse, abgeflachte Prismen vom Schmelzpunkt 73° ; leicht löslich in Alkohol und Aether, wenig in Petroläther und Wasser.

Aethylester $C_4H_5NH.CO_2C_2H_5$ ⁸⁾ bleibt lange flüssig, siedet zwischen 230° und 232° , wird durch Berühren mit dem Glasstab fest; schmilzt dann bei 39° . Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether, Petroläther und Benzol, wenig in Wasser.

Dibromcarbopyrrolsäure $C_4Br_2H.NH.CO_2H$ ⁷⁰⁾ entsteht beim Kochen des aus Pyrocoll und überschüssigem Brom erhaltenen amorphen Pulvers mit Kalilauge, bis Lösung erfolgt. — Kleine, leicht gelb gefärbte Tafeln, die sich in Alkohol und Aether leicht lösen und bei 105° zersetzen. Das Bariumsalz bildet glänzende Blättchen.

α -Tribromcarbopyrrolsäure $C_6Br_3H_2NO_2$ ⁸⁾. Durch Verseifen des Methylesters mit Kali. — Lange, um einen Punkt gruppirte Nadeln (aus Wasser); zersetzt sich bei 140° bis 150° , ohne zu schmelzen. Leicht löslich in Aether, Alkohol, Aceton, unlöslich in Petroläther, schwer löslich in siedendem Wasser. Die siedende Lösung besitzt einen an Tetrachlorpyrrolcarbonsäure erinnernden Geruch.

Methylester $C_6Br_3H_4NO_2$ ⁸⁾ entsteht bei Einwirkung dampfförmigen Broms auf eine heisse Lösung des Pyrrolcarbonsäuremethylesters. — Lange, feine Nadeln (aus Alkohol), bei 209° bis 210° schmelzend. Leicht löslich in Aether und heissem Alkohol, wenig löslich in Petroläther und Benzol, fast unlöslich in Wasser, selbst

in siedendem. Giebt, in rauchende Salpetersäure eingetragen, leicht Dibrommaleinimid ¹⁰⁷⁾:

α -Trichlorcarboxypyrrolsäure $C_3Cl_3H_2NO_2 + H_2O$ ¹¹⁵⁾ entsteht aus Perchlorpyrocoll durch Kochen mit Natronhydrat. — Feine Nadeln, die sich, ohne zu schmelzen, bei 150° zersetzen. In kaltem Wasser schwer, in heissem leichter löslich, auch in Alkohol und Aether löslich. Eisenlösung wird roth gefärbt. Das Silbersalz ist leicht löslich. Bleisalz schwer löslich. Bariumsals $(C_3Cl_3HNO_2)_2Ba + H_2O$, löslich in Wasser und Alkohol.

Mononitrocarboxypyrrolsäure $C_3H_4N_2O_4 + H_2O$ ¹¹⁶⁾, aus Dinitropyrocoll mittelst Natronlauge. Bei 144° bis 146° schmelzend. In Wasser, Alkohol und Aether lösliche Krystalle. Eisenchlorid bewirkt Gelbfärbung der Lösung. Die Salze sind gelb und verpuffen beim Erhitzen. — Ammoniumsals $C_3H_4(NO_2)_2N(COONH_4)$ bildet gelbe, ziemlich leicht lösliche Prismen oder Schuppen; Bariumsals orangefarbene Schuppen.

N-Acetyl- α -carboxypyrrolsäure ⁷⁶⁾ bildet sich wahrscheinlich beim Kochen von Carboxypyrrolsäure mit Essigsäureanhydrid als öliges Product, konnte aber nicht isolirt werden.

C- oder ψ -Acetyl- α -Carboxypyrrolsäure, Pyrrolmethylketoncarbonsäure $C_4H_2(CO_2H)(COCH_3)NH$ ⁸⁾. Entsteht durch Verseifen des Esters mittelst überschüssiger Kalilauge. Kleine, glasglänzende Blättchen vom Schmelzpunkt 186°; sublimirt bei gelindem Erhitzen nach dem Schmelzen; bei raschem Erhitzen erfolgt Zersetzung. Löslich in Wasser, Aether, Alkohol und Aceton, wenig in siedendem Benzol und Toluol, unlöslich in Petroläther. Mit Kaliumcarbonat destillirt, liefert die Substanz ψ -Acetylpyrrol ⁷⁸⁾. Die wässrige Lösung der Säure wird durch Eisenchlorid gelbbraun gefällt. — Silbersalz $C_7H_6NO_3Ag$, durch Fällen der Ammoniumsalzlösung mit Silbernitrat; wenig löslich in Wasser. — Bleisalz, glänzende Nadeln, durch Fällung mit essigsaurem Blei. — Calciumsals $(C_7H_6NO_3)_2Ca + 7H_2O$; durch Sättigen der wässrigen Säurelösung mit Kalkmilch. Farblose, luftbeständige Prismen; verlieren das Krystallwasser beim Liegen über Schwefelsäure; durch langsame Verdunstungen werden wohl ausgebildete Krystalle erhalten. Krystallsystem: triklin, $a : b : c = 1,55785 : \text{unbestimmt} : 1$. Beobachtete Formen: (100), (001), (010), ($\bar{1}01$), ($\bar{5}04$). Combinationen: (100) (001) (010) ($\bar{1}01$) ($\bar{5}04$), (100) (001) (010) ($\bar{1}01$). Winkel: $001 : 010 = 78^\circ 56'$; $001 : 100 = 59^\circ 35'$; $100 : 010 = 98^\circ 10'$; $001 : \bar{1}01 = 81^\circ 25'$; $\bar{1}01 : 010 = 72^\circ 22'$; $\bar{1}00 : \bar{5}04 = 72^\circ 10'$. Spaltbarkeit unendlich, obwohl einige Krystalle eine Bruchfläche auf der Zone (100 : 001) zeigen.

Methylester $C_6H_8NO_3$ entsteht durch Erhitzen des Carboxypyrrolsäuremethylesters mit Essigsäureanhydrid während 6 Stunden auf 250° bis 260°. — Lange, glänzende Nadeln. Schmelzpunkt 113°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und auch in heissem Wasser. Enthält noch die Imidogruppe, da Salze entstehen. Bei der Oxydation bildet sich Pyrrolketondicarbonsäure ⁷⁶⁾.

β -Dibrom- α -acetyl- α -carboxypyrrolsäure. Der Methylester $C_4Br_2(COCH_3)(COOCH_3)NH$ ¹⁰⁷⁾ entsteht durch Einwirkung von Bromdämpfen auf eine warme wässrige Lösung des Acetylcarboxypyrrolsäureesters. Liefert mit Salpetersäure kein Dibrommaleinimid, sondern zwei krystallisirte Substanzen.

α -Carboxypyrrollessigsäureanhydrid $C_4H_3NH.CO.O.COCH_3$ ⁸⁾ (?) bildet sich neben etwas Carboxypyrrolsäure durch Einwirkung von Acetylchlorid auf carboxypyrrolsaures Silber. — Farblose, bei 75° schmelzende Schüppchen; löst sich leicht in Wasser, beim Kochen zersetzt sich die wässrige Lösung in Essigsäure und Carboxypyrrolsäure. Dieselbe Spaltung erfolgt langsam auch schon in der Kälte. Beim Erhitzen über den Schmelzpunkt erfolgt Zerfall in Essigsäure und Pyrocoll.

α -Carboxypyrrolamid $C_4H_3NH.CONH_2$ entsteht neben Pyrrol bei der Destillation von schleimsaurem Ammonium ⁷⁾, dagegen nicht aus zuckersaurem Ammonium ¹⁵⁾, ferner durch Erhitzen von Pyrocoll mit alkoholischem Ammoniak auf 100° ¹²⁾. — Farblose, glänzende, süß schmeckende Blättchen (aus Alkohol, Tafeln (aus Wasser). Krystallsystem: monoklin, $a : b : c = 1,457 : 1 : 1,909$; $\beta = 108^\circ 57'$. Formen: (001), (110), (201), ($\bar{1}01$), (301), (401). Winkel: $mm' : 108^\circ 3'$, $cd : 41^\circ 0'$, $ce : 38^\circ 48'$, $cg : 79^\circ 6'$, $cf : 87^\circ 1'$, $de : 80^\circ 15'$, $df : 51^\circ 50'$, $ef : 48^\circ 49'$, $em : 79^\circ 0'$, $dm : 59^\circ 34'$. Schmelzpunkt 176,5° (corr.); leicht löslich in Alkohol und Aether, schwer in Wasser. Wird durch Barythydrat in Kohlensäure und α -Carboxypyrrolsäure gespalten.

Pyrrolylpyrrol $C_4H_3NH.CO.C_4H_4N$ ⁷⁷⁾. Entsteht durch Erhitzen des isomeren Carboxylpyrrols auf 250° neben dem isomeren Dipyrrolylketon. Feine, seidenglänzende Nadeln vom Schmelzpunkt 62° bis 63°. Mit Wasserdämpfen nicht

flüchtig. Wird durch Kochen mit Kalilauge in α -Carbopyrrolsäure und Pyrrol gespalten. Giebt einen gelben Silberniederschlag, der wahrscheinlich der Formel $\text{CO} < \begin{smallmatrix} \text{NC}_4\text{H}_4 \\ \text{C}_4\text{H}_3\text{N} \end{smallmatrix} \text{Ag}$ entspricht.

Pyrocoll $\text{C}_4\text{H}_3\text{N} < \begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \text{CO} \end{smallmatrix} > \text{NC}_4\text{H}_3$ bildet sich bei der trocknen Destillation des Leims und synthetisch neben etwas Acetylpyrrol beim Destilliren von Essigsäureanhydrid mit Carbopyrrolsäure⁷⁶⁾. Zur Darstellung wird Gelatine in einer Retorte allmählig bis zur dunklen Rothgluth erhitzt. Es entweichen hierbei Ammoniakdämpfe und brennbare Gase, und es destillirt zuerst eine wässrige, dann eine ölige, schliesslich eine braungelb gefärbte, dicke Masse. Diese letztere schliesst kleine, glänzende Krystallblättchen ein, die man durch Behandeln mit kaltem Alkohol von dem sie umgebenden Theer reinigt, und dann bis zum Verschwinden der alkalischen Reaction wäscht. Man krystallisirt dann das Pyrocoll aus Eisessig um, sublimirt im Kohlensäurestrom und krystallisirt das Sublimat unter Zuhilfenahme von Thierkohle aus Chloroform, schliesslich nochmals aus Eisessig um. — Fast farblose, perlmutterglänzende Blättchen. Krystallsystem: monoklin, $a : b : c = 2,3602 : 1 : 0,9485$; $\beta = 103^\circ 56'$. Formen: (100) (001) (110) (201). Winkel: $ac\ 76^\circ 10'$, $ad\ 59^\circ 55'$, $am\ 66^\circ 25'$, $mn'\ 47^\circ 10'$, $cm\ 84^\circ 21'$, $dm'\ 78^\circ 22'$. — Pyrocoll schmilzt im geschlossenen Röhrchen zwischen 288° bis 269° (uncorr.), sublimirt bei hoher Temperatur, ohne zu schmelzen. Dampfdichte zu 6,16 und 6,42 bestimmt (berechnet 6,44). Ganz unlöslich in kaltem und heissem Wasser, kaltem Alkohol; Aether, Benzol und Eisessig vermögen nur Spuren aufzunehmen, verhältnissmässig leicht nur in siedendem Chloroform, Alkohol, besonders aber Eisessig löslich. Concentrirte Schwefelsäure bewirkt Lösung ohne Zersetzung. Acetylchlorid, Jodmethyl und Essigsäureanhydrid sind selbst bei hoher Temperatur ohne Einwirkung. Durch kurzes Kochen mit Kali wird Pyrocoll in α -Carbopyrrolsäure übergeführt. Durch alkoholisches Ammoniak entsteht α -Carbopyrrolamid. Durch Destillation über Zinkstaub entsteht daraus wahrscheinlich Pyrrol¹²⁾.

Monobrompyrocoll $\text{C}_{10}\text{H}_5\text{BrN}_2\text{O}_2$ ¹¹⁶⁾. Durch Bromirung von Pyrocoll bei 120° im zugeschmolzenen Rohre. Schwach gelbe, fast farblose, perlmutterglänzende Schüppchen. Schmelzpunkt 190° bis 192° . Leicht löslich in Aether und Eisessig.

Dibrompyrocoll $\text{C}_{10}\text{H}_4\text{Br}_2\text{N}_2\text{O}_2$ ¹¹⁵⁾. Entsteht neben Monobrompyrocoll. Ist schwerer flüchtig. Gelbe, schwere Blättchen, kaum löslich in Aether. Schmelzpunkt 288° bis 290° .

Tetrabrompyrocoll $\text{C}_{10}\text{H}_2\text{Br}_4\text{N}_2\text{O}_2$ ¹¹⁵⁾, aus Pyrocoll mit überschüssigem Brom. — Kleine, gelbe Nadeln. Ganz unlöslich in Alkohol, Aether, Toluol, Chloroform, spurenweise löslich in siedendem Eisessig. Zersetzt sich allmählig bei 250° .

Perchlorpyrocoll $\text{C}_{10}\text{Cl}_6\text{N}_2\text{O}_2$ ¹¹⁵⁾ verdankt seine Entstehung der Behandlung des Pyrocolls mit der 12fachen Menge Phosphorpentachlorid bei 220° . Krystallisirt in gelben Blättchen. Ueber 320° unter Zersetzung schmelzbar. In kaltem Eisessig und Aether fast unlöslich. Geht durch Kochen mit Natronlauge in Trichlorcarbopyrrolsäure über. Neben Perchlorpyrocoll bildet sich aus Pyrocoll noch eine Substanz $\text{C}_{10}\text{Cl}_{10}\text{N}_2\text{O}$, welche in farblosen, in Eisessig und Aether löslichen Nadeln des triklinen Systems krystallisirt. Schmelzpunkt 195° bis 197° . Durch Erhitzen mit der vierfachen Menge Phosphorpentachlorid auf 250° während 5 Stunden entsteht aus Perchlorpyrocoll

Perchlorpyrocollper-(octo)chlorid $\text{C}_{10}\text{Cl}_8(\text{Cl}_8)\text{N}_2\text{O}_2$ ^{115) 70)}. In Aether lösliche, würfelförmige Krystalle vom Schmelzpunkt 146° bis $147,5^\circ$; sublimirt sehr leicht bei wenig über 100° ⁷⁰⁾. Durch Kochen mit Natronlauge entsteht neben Ammoniak eine zerfliessliche Säure. Durch Essigsäure und Zinkstaub entsteht Tetrachlorpyrrol. Durch Erhitzen mit Wasser auf 130° tritt Zersetzung ein in Ammoniak, Kohlensäure, Salzsäure und α -Dichloracrylsäure. Mit Essigsäure erhitzt, entsteht neben Salzsäure ein Körper $\text{C}_4\text{Cl}_2\text{NH}$, der wahrscheinlich Dichlormaleinimid ist.

Dinitropyrocoll $\text{C}_{10}\text{H}_4(\text{NO}_2)_2\text{N}_2\text{O}_2$ ¹¹⁵⁾. Aus Pyrocoll durch Auflösen in kalter rauchender Salpetersäure und darauf folgendes Erwärmen auf dem Wasserbade. — Gelbe, mikroskopische Prismen oder Tafeln, sehr wenig löslich in Wasser, Alkohol und Aether, leicht in heissem Eisessig. Zersetzt sich beim Erhitzen. Durch Natronhydrat entsteht Nitrocarbopyrrolsäure.

β -Carbopyrrolsäure $\text{C}_4\text{H}_3(\text{CO}_2\text{H})\text{NH}$. Entsteht neben der α -Säure beim Verschmelzen des Homopyrrolkaliums mit Kali¹¹²⁾, durch Einwirkung von Kohlensäure auf Pyrocollkalium bei 200° bis 220° ^{79) 80)} und wahrscheinlich auch durch Erhitzen von Pyrrol mit kohlensaurem Ammonium auf mehr als 140° ⁸⁾. Die Trennung von der isomeren α -Säure geschieht mit Hülfe der Bleisalze. — Feine

Nadeln. Schmilzt im verschlossenen Röhrchen bei 161° bis 162° unter partieller Zersetzung. Die β -Carbopyrrolsäure ist weit weniger beständig als die isomere α -Säure, denn sie zerfällt schon beim Liegen an der Luft, rascher beim Kochen mit Wasser und glatt beim Sublimiren in Kohlensäure und Pyrrol.

Bariumsalz $(C_5H_4N O_2)_2Ba$, krystallisiert in dicken, glänzenden Nadeln.

Durch Schmelzen von Isopropylpyrrol mit Kali entsteht eine Carbopyrrolsäure, deren Eigenschaften nicht vollkommen mit denen der β -Carbopyrrolsäure übereinstimmen, die aber doch wahrscheinlich identisch mit derselben ist. Schmelzpunkt 166° .

Methylester bildet lange, dünne, seideglänzende Nadeln oder Blättchen vom Schmelzpunkt 129° ¹⁰¹⁾ ¹⁰⁷⁾.

Pyrrylcarbonsäure (Pyrrylglyoxylsäure, Pyrrolcarboketonsäure) $C_4H_3(CO \cdot CO_2H)NH + H_2O$ ⁴³⁾ ¹⁰¹⁾. Die Säure bildet sich durch Oxydation des ψ -Acetylpyrrols mit Kaliumpermanganat ⁴⁰⁾. Gelb gefärbte Nadeln (aus Benzol), die unter Zersetzung bei 74° bis 76° schmelzen. Die entwässerte Säure krystallisiert in intensiv citrongelben, sehr feinen Nadeln, welche gegen 113° bis 115° sich zersetzen, ohne einen bestimmten Schmelzpunkt zu zeigen und, mit Wasser in Berührung, sofort weiss werden. Sie ist wenig löslich in kaltem Wasser, leichter in warmem mit hellgelber Farbe. Die Lösung giebt mit Eisenchlorid eine intensive Rothfärbung, mit Bleiacetat keine Fällung. Beim Erwärmen mit Kalk entsteht wahrscheinlich Pyrrol (Fichtenspahnreaction). Mit Salzsäure erwärmt, bildet sich eine Lösung von intensiv carminrother Farbe, welche der einer Eosinlösung ähnlich ist. Durch Zusatz einer Base wird die Lösung gelbgrün. Diese Reaction ist äusserst charakteristisch.

Silbersalz $C_4H_3(CO \cdot COOAg)NH$. — Lange, farblose Nadeln, in siedendem Wasser löslich.

Methylester $C_4H_3(CO \cdot COOCH_3)NH$ ⁴³⁾. Aus dem Silbersalz mit Jodmethyl bei 100° . Farblose oder leicht gelb gefärbte Tafeln (aus Aether), dem Carbopyrrolcarbonsäureester ähnlich riechend. — Schmelzpunkt 70° bis 72° . Siedepunkt 285° . Zersetzt sich beim Siedepunkt. Sehr leicht löslich in Aether, Benzol und siedendem Alkohol, wenig löslich in Wasser und unlöslich in Petroläther. Die wässrige Lösung, mit Ammoniak und Silbernitrat versetzt, giebt einen gelben Niederschlag, der sich beim Erwärmen schwärzt. Mit Salzsäure zeigt der Ester dieselbe Reaction wie die freie Säure. — Krystallsystem ⁴³⁾: monoklin, $\eta = +X: +Z = 92^{\circ} 15' 10''$; $a:b:c = 1,16058:1:1,47454$. Formen: $\infty R \infty (100) + P \infty (101) \cap P (001) \infty P (110) - 2P 2 (121)$. Combination: (100), (101), (001), (110), (110). Winkel: $100:101 = 37^{\circ} 20' 20''$; $101:001 = 50^{\circ} 24' 30''$; $101:110 = 58^{\circ} 43' 15''$; $100:110 = 49^{\circ} 12' 54''$; $110:001 = 88^{\circ} 40'$; $121:110 = 24^{\circ} 56'$; $121:100 = 68^{\circ} 38'$; $121:001 = 73^{\circ} 30'$; $121:110 = 64^{\circ} 37'$. Auf der Fläche (001) wird ein hyperbolisches Interferenzbild beobachtet; hieraus folgt (010) Ebene der optischen Axen und geneigte Dispersion. Vollkommen spaltbar nach der Fläche (100).

Carbopyrrylglyoxylsäure, Pyrrolketondicarbonsäure $C_4H_2(CO_2H)_2$ ^a $(CO \cdot CO_2H)NH$ ⁷⁸⁾. Wie durch Oxydation des ψ -Acetylpyrrols Pyrrolcarboketonsäure entsteht, so bildet sich aus dem C-Diacetylpyrrol durch Oxydation mit Kaliumpermanganat eine zweibasische Säure, die Carbopyrrylglyoxylsäure; ferner entsteht sie durch Oxydation von ψ -Acetyl- α -Carbopyrrolsäure ⁷⁸⁾ und von Methylpyrrylmethylketon ¹²¹⁾. Schwierig rein herzustellen; leicht löslich in Alkohol, Aether, Methylalkohol, Aceton und heissem Wasser, fast unlöslich in Benzol, Petroläther, Toluol, Schwefelkohlenstoff und Chloroform.

Silbersalz $C_7H_3N O_5 Ag$. — Kanariengelber Niederschlag.

Methylester $C_7H_3N O_5 CH_3$. — Lange, farblose, gefederte Nadeln, Schmelzpunkt 144° bis 145° . In heissem Alkohol ziemlich leicht, wenig löslich in Aether und Essigäther; schwer löslich in Benzol, Toluol und Petroläther. Löslichkeit in Benzol 0,63 bis 0,64 Proc. bei 22° .

Durch weitere Oxydation mittelst schmelzenden Kalis liefert die Pyrrolketondicarbonsäure

Pyrroldicarbonsäure $C_4H_2(CO_2H)_2$ ^a $α'$ NH ⁷⁸⁾. Warzenförmige, weisse Krusten oder farblose, zu kugeligen Aggregaten vereinigte Nadeln (aus wasserhaltigem Weingeist). Schwärzt sich erst gegen 260° und zersetzt sich in Pyrrol und Kohlendioxyd. Sublimirt fast unverändert. Löslich in Aether, Aceton, heissem Alkohol und heissem Wasser, unlöslich in Essigäther, Chloroform, Benzol und Petroläther.

Die Alkali- und alkalischen Erdsalze sind in Wasser löslich. — Bariumsalz, farblose, glänzende Nadeln, schwer löslich in Wasser; die wässrige Lösung zeigt

folgendes Verhalten gegen Metallsalzlösungen: Essigsäures Blei, weisser flockiger Niederschlag. Eisenchlorid, Anfangs eine tief rothbraune Färbung, nach einiger Zeit rothbraune Fällung. Essigsäures Kupfer, Anfangs lichtgrüne Färbung, dann lichtgraugrüne Fällung. Silbersalz $C_4H_3Ag_2NO_4$, weisser, käsiger Niederschlag.

Die wässrige Ammoniumsallzölösung verhält sich gegen Blei- und Kupferacetat wie die freie Säure und giebt ausserdem mit Eisenchlorid rostbraunen Niederschlag; Chlorcalcium nach einiger Zeit kleine, weisse Nadelchen; Chlorzink nach einiger Zeit flache, farblose Prismen; Chlorcadmium sofort weisse Fällung; Chlorkobalt nach einiger Zeit kleine, sternförmig gruppirte, rosenrothe Nadelchen; Nickelnitrat keine Reaction. Quecksilberchlorid nach kurzer Zeit farblose, dicke Gallerte; Goldchlorid gelbe, amorphe Fällung nach längerem Stehen.

Pyrroldicarbonsäuredimethyläther $C_6H_2(CH_3)_2NO_4$, aus dem Silbersalz mit Jodmethyl in ätherischer Lösung. Lange Nadeln, Schmelzpunkt 132° . Leicht löslich in Aether, Alkohol, Benzol und siedendem Wasser.

Methylestersäure $C_4H_2(CO_2H)(CO_2CH_3)NH$ bildet sich neben dem neutralen Aether und lässt sich mittelst Sodalösung trennen ¹⁰⁷⁾. Schmelzpunkt 243° .

Diäthyläther. Lange, farblose, bei 82° schmelzende Nadeln.

Dibrompyrroldicarbonsäure $C_4Br_2(CO_2H)_2NH$ ¹⁰⁷⁾ entsteht durch Kochen des Dimethyläthers mit verdünntem Kali. — Weisse Nadeln. Unlöslich in Wasser, schmelzen unter Zersetzung bei sehr hoher Temperatur. Liefert mit rauchender Salpetersäure $\alpha'\alpha'$ -Dinitro- $\beta\beta'$ -dibrompyrrol, welches leicht in Dibrommaleinimid übergeht. Daher stehen die beiden Bromatome in der β -, die zwei Carbopyrrylgruppen in der α -Stellung.

Methyläther $C_4Br_2(CO_2CH_3)_2NH$ ¹⁰⁷⁾. Durch Behandeln der wässrigen Lösung des Pyrroldicarbonsäuremethylesters mit Bromdämpfen. — Lange, weisse Nadeln. Schmelzp. 225° . Leicht löslich in Aether, fast ganz unlöslich in Wasser. Der Methyläther liefert im Gegensatz zur freien Säure mit rauchender Salpetersäure kein Dibrommaleinimid, sondern eine Substanz $C_4H_4BrNO_4$, die vielleicht als Methyläther der Bromisonitrosoformyllessigsäure aufzufassen ist. Dieselbe bildet eine weisse, krystallinische, bei 168° bis 171° schmelzende Masse. Löslich in Aether, Alkohol und heissem Benzol, ziemlich wenig löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Petroläther. Die Lösungen röthen blaues Lackmuspapier. Löst sich in Alkalien und deren kohlen-sauren Salzen (unter Kohlensäureentwicklung). Mit Silbernitrat entsteht in der ammoniakalischen Lösung eine weisse Fällung. Mit Wasser oder in alkalischer Lösung gekocht, erfolgt sofort Zersetzung.

Homologe des Pyrrols und deren Derivate.

Methylpyrrol, N-Methylpyrrol $C_4H_4N.CH_3$. Entsteht neben Dimethylcarbopyrrolamid und Trimethylcarbopyrrolamid bei der Destillation von schleimsaurem Methylamin ¹⁴⁾, dann durch Einwirkung von Jodmethyl auf Pyrrolkalium ⁴³⁾. — Farblose Flüssigkeit. Siedepunkt 112° bis 113° ¹⁴⁾, 114° bis 115° (Quecksilberfaden im Dampf) bei $747,5$ mm ⁴³⁾. Specif. Gew. $0,9203$ bei 10° . Der Geruch ist dem des Pyrrols ähnlich, aber doch verschieden. Verändert sich am Licht und an der Luft. Bei der Einwirkung von Jodmethyl entstehen zuerst methyilirte N-Methylpyrrole, sodann eine Base $C_{10}H_{17}N$ ¹²⁸⁾.

N-Methyltetrabrompyrrol $C_4Br_4N.CH_3$ ¹³¹⁾ entsteht durch Digestion von Tetrabrompyrrol mit Kali und Jodmethyl. — Farblose, lange Nadeln (aus Petroläther). Schmilzt bei 154° bis 155° zu einer intensiv blauen Flüssigkeit. Liefert mit Salpetersäure Dibrommaleinmethyylimid.

ψ -Acetyl-N-methylpyrrol, C-Acetyl-N-methylpyrrol $C_4H_3(CO.CH_3)N.CH_3$ ⁴³⁾. Entsteht bei 10- bis 12stündigem Erhitzen von 10 g Methylpyrrol mit 70 g Essigsäureanhydrid und 12 g Natriumacetat. — Flüssigkeit vom Siedepunkt 200° bis 202° . Geruch dem des ψ -Acetylpyrrols ähnlich. Wenig löslich in Wasser. Verändert sich mit Silbernitrat nicht; setzt man indess etwas Ammoniak zu und erwärmt, so erhält man einen Silber-spiegel. Gegen Kalilauge beständig. Zeigt die Fichtenspahnreaction. Durch Oxydation mit übermangansäurem Kali entsteht

N-Methylpyrrolglyoxylsäure $C_4H_3(CO.CO_2H)N.CH_3$ ¹³¹⁾. Lichtgelbe Nadeln, die bei 141° bis $142,5^\circ$ unter Zersetzung schmelzen. In Wasser, Benzol und Aether wenig löslich. Liefert beim Erhitzen unter Kohlensäureentwicklung ein nach bitteren Mandeln riechendes Oel.

Silbersalz $C_4H_3(CO.CO_2Ag)NCH_3$. Weisser Niederschlag.

Liefert mit Brom, selbst wenn dies im Ueberschuss vorhanden, nur

Dibrom-N-Methylpyrrolglyoxylsäure $C_4Br_2H(CO.CO_2H)N.CH_3$ ¹³¹⁾.

Schwefelgelbe, kleine Prismen, die unter Aufblähen bei 160° schmelzen. Da dieser Körper bei der Oxydation mit Salpetersäure Dibrommaleinmethylimid liefert und vom ψ -Acetyl-N-Methylpyrrol derivirt, muss dieses die Acetylgruppe in α -Stellung enthalten.

ψ -Diacetyl-N-methylpyrrol, C-Diacetyl-N-methylpyrrol $C_4H_2(COCH_3)_2NCH_3$ ¹⁰⁹). Bildet sich bei achtstündigem Erhitzen von 1 Thl. α (?)

Methylpyrrol mit 10 Thln. Acetanhydrid auf 250°. — Farblose, bei 133° bis 134° schmelzende Nadeln. Leicht löslich in heissem Wasser, Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform. — Liefert mit Silber keine Verbindung.

Methylpyrrolalloxan $C_9H_9N_3O_4$ ¹²⁰). Aus Methylpyrrol und Alloxan. Weisse Blättchen, wenig löslich in kaltem Wasser, mässig in Alkohol, auch in warmem, in heissem Wasser ziemlich leicht löslich mit saurer Reaction. Zersetzt sich beim Kochen mit Wasser. Die Lösung wird grün, schliesslich gelbbraun; dabei entsteht etwas Methylpyrrol.

N-Methylcarbopyrrolsäure $C_4H_3(COOH)NCH_3$ ¹⁴). Entsteht durch Erhitzen des Dimethylcarbopyrrolamids (Methylpyrrolcarbonsäuremethylamids) mit alkoholischem Kali. Schmelzpunkt 135°. — Das Silbersalz ist schwer löslich.

Dimethylcarbopyrrolamid $C_4H_3(CONHCH_3)NCH_3$ ¹⁴). Bildet sich bei der trocknen Destillation von schleimsaurem Methylamin neben Methylpyrrol. — Glänzende Schuppen oder massive Prismen. Schmelzpunkt 89° bis 90°. Mit Wasserdämpfen flüchtig, leichter in Wasser löslich, wie das entsprechende Aethyl-derivat. Gibt mit Brom eine krystallisirte Verbindung $C_7H_8Br_2N_2O_2$, die bei 204° bis 205° schmilzt⁶⁵).

Homopyrrole, C-Methylpyrrole $C_4H_3(CH_3)NH$ ¹² 30) 80). Aus dem von Pyridinbasen befreiten, bei 140° bis 150° siedenden Antheil des Thieröls lässt sich mittelst Kaliums oder einfacher mit Hülfe von Aetzkali⁸¹) ein Gemenge zweier Methylpyrrole isoliren. Zu deren Trennung verwandelt man das Gemisch durch Kalium und Kohlensäure in Homocarbopyrrolsäuren und destillirt deren leichter trennbare Kalksalze mit gelöschem Kalk¹¹²). α -Homopyrrol siedet unter 750 mm Druck bei 147° bis 148°, β -Homopyrrol: Siedepunkt 142° bis 143° bei 742,7 mm. Die Homopyrrole riechen chloroformartig, verändern sich rascher als Pyrrol an der Luft, sind aber widerstandsfähiger gegen Säuren. Mit Salzsäure im zugeschmolzenen Rohr erhitzt, werden dieselben wahrscheinlich in Pyridinderivate (Dihydropyridine) verwandelt³²). Mit Quecksilberchlorid geben sie eine weisse, käsig Verbindung. Mit Kalium entstehen Verbindungen, dem Pyrrolkalium ähnlich, welche bei 200°, mit Kohlendioxyd behandelt, Carbonsäuren liefern. Chloroform wirkt auf die Kaliumverbindungen unter Bildung von Chlorpicolinen C_6H_6ClN ein⁵⁸). Durch Kaliumpermanganat oder Chromsäure in Eisessig wird das Gemenge der Methylpyrrole in Kohlensäure, Ammoniak, Wasser und Essigsäure gespalten⁷⁹). Beim Schmelzen mit Aetzkali entstehen α - und β -Pyrrolcarbonsäure.

Durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid und essigsäurem Natrium entstehen zwei Producte:

Acetylhomopyrrol, N-Acetylhomopyrrol $C_4H_3(CH_3)NC_2H_3O$ ¹²¹). — Oel vom Siedepunkt 196° bis 197°; mit Wasserdämpfen flüchtig. Fast unlöslich in Wasser, wird durch kaustische Alkalien leicht verseift; giebt keine Silberverbindung. Der Geruch erinnert an Bittermandelöl und ist deutlich verschieden von dem des Acetylpyrrols.

ψ -Acetylhomopyrrol, C-Acetylmethylpyrrol, Methylpyrrolmethylketon $C_4H_3(CH_3)(C_2H_3O)NH$ ¹²¹). Kleine, weisse Nadeln. Schmelzpunkt 85° bis 86°. Siedepunkt 240°. Leicht löslich in Aether, Alkohol, Benzol, Toluol, Petroläther, Schwefelkohlenstoff, Aceton und Chloroform. Schmilzt unter siedendem Wasser zu einem Oel, das sich allmählig auflöst. Wird durch kochende Kalilauge nicht zersetzt.

Silberverbindung $C_4H_3(CH_3)(C_2H_3O)NAg$. Durch Füllen der wässrigen Lösung mit Silbernitrat unter Zusatz von etwas Ammoniak. Weisser Niederschlag.

Dibrom- α -acetyl- α -methylpyrrol $C_4Br_2(CH_3)(COCH_3)NH$ ¹⁰² 107). Bildet sich beim Bromiren des C-Acetyl-C-Methylpyrrols in Schwefelkohlenstoff. — Lange, weisse, seidglänzende Nadeln. Schmelzpunkt 161° bis 162°. Löslich in Aether, Alkohol, Schwefelkohlenstoff und Chloroform, wenig löslich in siedendem Wasser, fast unlöslich in kaltem. Gibt mit Salpetersäure 1,50 ein öliges Nitroproduct, bei längerer Einwirkung Dibrommaleinimid¹⁰⁷).

Homocarbopyrrolsäuren $C_4H_3(OH)(CO_2H)NH$ ¹¹² 79). Entstehen beim Er-

hitzen der Kaliumverbindungen des rohen Homopyrrols im Kohlensäurestrom auf 180° bis 200°. Das Gemenge der beiden Säuren wird durch die Bleisalze getrennt. Durch Erhitzen der Kalksalze entstehen die Homopyrrole.

α -Säure bildet farblose Blättchen (aus Wasser). Schmelzpunkt 169,5°. Das Bleisalz ist leicht löslich.

β -Säure. — Farblose Krystallkrusten (aus Aether). Schmelzpunkt 142,4°. Zersetzt sich theilweise schon beim Kochen oder Eindampfen der wässerigen Lösung. Das Bleisalz ist schwer löslich.

Durch Einwirkung von Phtalsäureanhydrid auf die C-Methylpyrrole entstehen anhydridartige Verbindungen⁹⁹⁾ von der Zusammensetzung $C_{13}H_9NO_8$. Die Substanz aus dem zwischen 142° und 145° siedenden C-Methylpyrrol bildet schön citrongelbe, gefiederte Krystallnadeln, die bei 205° erweichen und bei 215° zu einer braunen Flüssigkeit geschmolzen sind. Unlöslich in kaltem Wasser, leicht in heissem Alkohol, ziemlich leicht in Eisessig und Aether. Aus der Lösung in Kalilauge fällt durch Salzsäure die freie Säure $C_{13}H_{11}NO_3$ in schön ausgebildeten, glasglänzenden, farblosen Krystallen, die sich bei 150° bräunen und bei 159° zu einer bei höherem Erhitzen sich völlig zersetzenden Flüssigkeit schmelzen. Die Säure verwandelt sich leicht in ihr Anhydrid. — Das Silbersalz $C_{13}H_{10}NO_3Ag$ ist ein weisses, krystallinisches, ammoniaklösliches Pulver.

Die Substanz $C_{13}H_9NO_3$, aus dem bei 147° bis 148° siedenden C-Methylpyrrol, krystallisiert in gelben Nadeln, die bei 151° erweichen und bei 157° zu einer dunklen Flüssigkeit schmelzen. Die freie Säure bildet farblose Krystalle, welche bei 170° bis 172° zu einer dunkelroth bis schwarz gefärbten Flüssigkeit schmelzen und, um einige Grad höher erhitzt, sich zersetzen. — Das Silbersalz lässt sich durch Fällung als weisses Krystallpulver erhalten.

Oxymethylpyrrol ist wahrscheinlich in dem Einwirkungsproducte von essigsaurem Ammonium auf Lävulinsäure resp. Lävulinsäureester enthalten⁸¹⁾ (Fussnote).

α - δ -Dimethylpyrrol, 2,5-Dimethylpyrrol *)

$$\begin{array}{c} HC = C \cdot CH_3 \\ | \\ >NH. \text{ Ist im animalischen} \\ HC = C \cdot CH_3 \end{array}$$

Theer enthalten⁸⁰⁾, entsteht bei der trocknen Destillation der Gelatine¹²⁾, beim Schmelzen der Dimethylpyrrolmono- und der Dimethylpyrroldicarbonsäure⁸²⁾, beim einstündigen Erhitzen von Acetylacetone mit alkoholischem Ammoniak im Einschmelzrohr auf 150°⁸³⁾. — Fast farblose, beissend riechende Flüssigkeit. Siedepunkt 165° (bei 743 mm), mit Wasserdämpfen sehr leicht flüchtig, färbt sich an der Luft bald roth und verharzt. Gegen Säuren ziemlich beständig⁸²⁾. Mit Salzsäuregas in ätherischer Lösung behandelt, giebt das Dimethylpyrrol das Chlorhydrat einer öligen Base¹⁰¹⁾. In Alkali unlöslich, in Wasser wenig, in Säuren etwas mehr, in Aether und Alkohol leicht löslich; die wässerigen Lösungen färben sich an der Luft roth und trüben sich durch Alkali⁸²⁾. Giebt mit Quecksilberchlorid einen weissen, flockigen Niederschlag, mit Bromwasser eine weisse, bald gelb werdende Fällung. Eisenchlorid und salpetrige Säure färben die Lösung braunroth. Ein mit Salzsäure durchtränkter Fichtenspahn wird, in die Dämpfe gehalten, roth⁸³⁾. Eine Lösung von Phenanthrenchinon in Eisessig, der eine Spur Dimethylpyrrol zugesetzt ist, färbt sich bei vorsichtigem Zusatz von Schwefelsäure carminroth, welche Farbe beim Erwärmen in Braunroth umschlägt; Isatin und Benzoylameisensäure geben ebenfalls Farbenreactionen⁸²⁾⁸³⁾. Die Kaliumverbindung stellt ein weisses, am Licht allmählich sich bräunendes Pulver dar, aus welchem durch Wasser das Dimethylpyrrol wieder abgeschieden wird⁸³⁾.

N-Acetyldimethylpyrrol bildet ein dickliches, Anfangs farbloses Liquidum, nicht ganz unlöslich in Wasser. Von zartem, bittermandelartigem Geruch. Färbt sich bald dunkel und verharzt nach einiger Zeit. Durch kochende Kalilauge wird die Verbindung in ihre Componenten zerlegt. Erstarrt bei -20° noch nicht⁸⁰⁾. Hat keinen einheitlichen Siedepunkt (260° bis 280°)⁸²⁾; reducirt Silberlösung nicht.

C-Acetyldimethylpyrrol, ψ -Acetyldimethylpyrrol. Entsteht wahrscheinlich neben dem eben beschriebenen N-Acetyldimethylpyrrol in Form bei 83° bis 85° schmelzender Krystallnadeln⁸²⁾.

(2,5)-Dimethylpyrrolmonocarbonsäure $C_4H(CH_3)_2(CO_2H)NH$ ⁸²⁾. Entsteht durch Kochen ihres Esters mit wässrigem Alkali. — Feine Nadelchen. Zersetzt sich beim Erhitzen auf 210° bis 213° oder bei der Behandlung mit Säuren unter Kohlensäureabspaltung in (2,5)-Dimethylpyrrol.

*) Die im Nachfolgenden zur Verwendung kommenden griechischen Buchstaben entsprechen der Dennstedt'schen⁸⁰⁾, die Zahlen der Knorr'schen⁸³⁾ Nomenclatur.

Ammoniumsalz entsteht beim Auflösen der Säure in Ammoniak. — Silber-
salz, weisser, flockiger Niederschlag, in Silbernitrat löslich, giebt beim Kochen
einen Silberspiegel. — Bleisalz, mikrokrySTALLINISCHER Niederschlag, löslich in
überschüssiger Bleisalzlösung.

Eisenchlorid liefert eine dunkel kirschrothe Färbung.

Ester $C_4H(CH_3)_2(CO_2C_2H_5)NH^{82}$. Entsteht aus der Dimethylpyrroldicarbon-
estersäure durch Erhitzen. — Flache Prismen. Schmelzpunkt 117° bis 118° . Siede-
punkt 290° bei 731 mm, unlöslich in Wasser, Alkali und verdünnten Säuren, lös-
lich in Alkohol und Aether. Verflüchtigt sich mit Wasserdämpfen.

(2,5)-Dimethylpyrrol-(3,4)-dicarbonsäure $C_4(CH_3)_2(CO_2H)_2NH^{82}$.
Aus dem Ester durch Verseifung. — Concentrisch gruppirte, flache Nadelchen (aus
Alkohol), lange, feine Nadeln (aus sehr verdünntem Alkohol). Schmilzt bei
 250° bis 251° unter Zerfall in Kohlensäure und Dimethylpyrrol. Dieselbe Zer-
legung erfolgt mit Säuren. Die Dämpfe färben einen mit Salzsäure befeuchteten
Fichtenspahn tief kirschroth. Durch Kochen mit Wasser entsteht Pyrrolroth.
Scheint bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung Pyrrol-
tetracarbonsäure zu geben.

Die Dimethylpyrroldicarbonsäure bildet zwei Reihen von Salzen. Die sauren
Salze sind leicht erhältlich durch Auflösen der Säure in Ammoniak, Kochen bis
zum Verschwinden des Ammoniakgeruchs und Umsetzung des entstandenen sauren
Ammoniumsalzes mit anderen Salzen. Die Salze der Alkalien und die der alkalischen
Erden sind wasserlöslich. Das Kobaltsalz krystallisiert in Büscheln haarförmiger
Nadelchen, das Nickelsalz in strahlenförmig gruppirten Nadeln, das Bleisalz in
schräg gekreuzten Nadeln, aus viel heissem Wasser in derben Prismen. Das
Kupfersalz $Cu(C_4H_3NO_4)_2 \cdot 3H_2O$ bildet feine, grüne Nadelchen. Das Silbersalz
ist weiss und mikrokrySTALLINISCH und zerfällt beim Erhitzen unter Bildung eines
Silberspiegels. Eisenchlorid erzeugt keine Fällung, sondern eine tiefrothe Färbung.
Das Bariumsalz besteht aus kleinen Nadeln.

Der (2,5)-Dimethylpyrrol-(3,4)-dicarbonsäureester $C_4(CH_3)_2(CO_2C_2H_5)_2NH^{84} 82$
bildet sich aus dem Diacetbernsteinsäureester mittelst Ammoniak. —
Eisblumenartig gebildete Krystalle oder lange Spiesse (aus Eisessig). Schmelzpunkt
 $99^\circ 82$; geringe Verunreinigungen drücken denselben bedeutend herab. In Wasser,
verdünnten Säuren und in Alkali nahezu unlöslich, leicht löslich in Alkohol und
Chloroform, schwer in Aether. Besitzt sowohl schwach saure, wie schwach
basische Eigenschaften; denn er löst sich in starker Säure, bildet Platindoppelsalz
und auch Kaliumsalz.

Chloroplatinat $(C_{12}H_{17}NO_4 \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$, derbe, orangerothe Krystalle; zer-
setzt sich bei 160° unter Schwärzung und Gasentwicklung.

Kaliumsalz $C_{12}H_{16}KNO_4$ entsteht bei Einwirkung von Kalium oder Aetzkali
auf eine ätherische Lösung des Esters oder durch Vermischen gleicher Moleküle
des Esters und Kalihydrat in concentrirt alkoholischer Lösung. — Verfilzte, haar-
feine Nadeln, zersetzt sich bei 260° und mit Wasser. Säurechloride wirken heftig
darauf ein.

(2,5)-Dimethylpyrroldicarbonestersäure $C_4(CH_3)_2(CO_2H)(CO_2C_2H_5)NH^{82}$.
Wird durch Verseifung des Esters erhalten. — Feine, moosartig ver-
zweigte Krystallgruppen. Schmilzt bei 227° unter Kohlensäureentwicklung, ver-
wandelt sich dabei in den Ester der Monocarbonsäure des (2,5)-Dimethylpyrrols.
Durch Kochen mit Kali entsteht die Dicarbonsäure des Dimethylpyrrols. Leicht
löslich in Alkali und Sodalösung, wird durch Säuren, auch durch Essigsäure und
Kohlensäure aus der alkalischen Lösung gefällt.

Das Ammoniumsalz wird durch Kochen unter Ammoniakabgabe zerlegt. Das
Kupfer-, Kobalt- und Nickelsalz krystallisiert in haarförmig verfilzten Nadeln;
das Silbersalz zerfällt in der Wärme unter Abscheidung von metallischem Silber.

(2,5)-Dimethylpyrrol-(3)-carbon-(4)-essigsäure

$HN(CH_3)_2C_4 \begin{cases} CH_2 \cdot CO_2H^{85} \\ CO_2H \end{cases}$. Bildet sich beim Kochen ihres Esters mit wässriger
Natronlauge. — Feine Prismen, die sich bei Gegenwart von Mineralsäuren leicht
violett färben, bei 196° schmelzen und dabei in Kohlendioxyd und ein rothes Oel
zerfallen.

Der Ester entsteht aus Diacetglutarsäureester mit essigsaurem Ammon. —
Glänzende Blättchen vom Schmelzpunkt 109° bis 110° ; unlöslich in Wasser, Alkali,
verdünnten Säuren, leicht löslich in Alkohol, Chloroform, Benzol und Aether. Die
Löslichkeit nimmt mit dem Grade der Reinheit des Esters ab.

(2,5)-Dimethylpyrrol-(3,4)-dicarbon-(1)-essigsäure $C_4(CH_3)_2(CO_2H)_2N$.

$CH_2 \cdot CO_2H^{86}$. Der Dicarbonsäureester dieser Säure wird aus Glyocoll und

Diacetbernsteinsäureester erhalten. — Krystalle, die sich bei 214° in Kohlensäure und eine ölige Substanz zersetzen, die wahrscheinlich als (2,5)-Dimethylpyrrol-

$$\text{HC}=\text{C}-\text{CH}_3$$

(1)-essigsäure $\left| \begin{array}{l} \text{HC}=\text{C}-\text{CH}_3 \\ \text{HC}=\text{C}-\text{CH}_3 \end{array} \right. > \text{N}-\text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ anzusprechen ist.

Neutrales Kaliumsalz $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{K}_3\text{NO}_6$. Mikrokristallinisches Pulver.

Saures Silbersalz $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{Ag}_3\text{NO}_6$. Weisser, mikrokristallinischer Niederschlag.

(2,5)-Dimethylpyrrol-(3,4)-dicarbonsäureester-(1)-essigsäure $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{NO}_6$, aus gleichen Molekülen Glycocol und Diacetbernsteinsäureester, repräsentirt wohl ausgebildete, tafelförmige Krystalle. Schmelzp. 169°. Besitzt ausgesprochen sauren Charakter, ist leicht löslich in Alkalien, Alkohol und Aether, unlöslich in Wasser und verdünnten Mineralsäuren.

Bleisalz $(\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{NO}_6)_2\text{Pb}$, deutlich erkennbare Prismen.

$\left| \begin{array}{l} \text{HC}=\text{C}-\text{CH}_3 \\ \text{CH}_2-\text{C}=\text{CH} \end{array} \right. > \text{NH}^{80)87}$. Bildet sich bei der Verseifung des

Dimethylpyrroldicarbonsäureesters mit alkoholischem Kali bei 150° bis 160°, bei der Destillation seiner Mono- und Dicarbonsäure und bei der Behandlung dieser Säuren oder deren Ester mit warmer concentrirter Schwefelsäure, ferner aus (2,4)-Dimethylpyrrol-(3,5)-dicarbonsäureanilid, aus (2,4)-Dimethylpyrrol-(3)-carbonsäureanilid-(5)-carbonester und endlich aus (2,4)-Dimethylpyrrol-(3)-carbonsäureester-(5)-carbonsäureanilid beim Erwärmen mit Schwefelsäure. Am bequemsten ist die Darstellung aus dem (2,4)-Dimethylpyrroldicarbonsäureester mit Hilfe von Schwefelsäure. — In frischem Zustande farblose Flüssigkeit vom Siedepunkt 171° (corr.), färbt sich bei Luftzutritt bald roth und verwandelt sich in eine rothe, amorphe Masse. Unterscheidet sich von seinem Isomeren durch seine hellblaue Fluorescenz und durch den charakteristischen, süsslichen, chloroformartigen, daneben beissenden Geruch. Wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Aether und Benzol. Mit Wasserdämpfen aus alkalischen Lösungen leicht, aus sauren schwer flüchtig; besitzt sowohl schwach sauren, wie schwach basischen Charakter. Säuren führen das Dimethylpyrrol beim längeren Kochen in Pyrrolroth über. Die wässrige Lösung färbt sich, mit Eisenchlorid erhitzt, kirschroth. Quecksilberchlorid liefert eine käsige Doppelverbindung. Die Kaliumverbindung stellt eine lockere, weisse Masse dar.

2,4($\alpha\beta'$)-Dimethyl-5(α')-acetylpyrrol. α -Dimethylpyrrolmethylketon $\text{C}_4(\text{CH}_3)_2\text{H}(\text{COCH}_3)\text{NH}^{129)132}$. Entsteht bei der trocknen Destillation

der Dimethylacetylcarboxypyrrolsäure und beim Erhitzen der Dimethylpyrrolmonocarbonsäure mit Essigsäureanhydrid. Blättchen oder kleine Prismen. Schmelzp. 122° bis 123°. Ziemlich leicht löslich in siedendem, weniger in kaltem Wasser, leicht in Alkohol, Aether, Benzol, Essigsäure, Essigester und Chloroform, schwer in kaltem, leicht in heissem Petroläther. Sublimirt schon bei 100° und ist mit Wasserdämpfen leicht flüchtig. Der angenehme Geruch der Dämpfe erinnert an Pyrrolmethylketon. Wird von siedender Kalilauge nicht zersetzt, liefert ein Phenylhydrazon, dagegen keine Silberverbindung. Eine ammoniakalische Silberlösung wird weiss gefällt und leicht zersetzt. Durch Kochen mit Salzsäure entsteht eine gelbe Lösung, die Dimethylpyrrol enthält (Ähnlichkeit mit den c-Acetylinolen). Krystallsystem: monoklin. $a:b:c = 0,40214:1:0,84692$; $\beta = 78^\circ 16'$. Beobachtete Formen: $\infty P(110)$, $\infty P 2(120)$, $P \infty (011)$, $\frac{2}{3} P \infty (023)$. Beobachtete Combinationen: $(110)(011) \cdot (110)(120)(011) \cdot (110)(120)(011)(023)$. Winkel: $011:011 = 79^\circ 20'$, $n = 5.110:110 = 42^\circ 59'$, $n = 13.110:011 = 67^\circ 42'$, $n = 10.110:120 = 16^\circ 45'$, $n = 15.110:011 = 85^\circ 25'$, $n = 8.120:011 = 58^\circ 35'$, $n = 3.120:011 = 74^\circ 37'$, $n = 1.023:011 = 68^\circ 54'$, $n = 1.110:023 = 88^\circ 45'$, $n = 1$. Spaltbarkeit nicht beobachtet. Auf (110) sehr kleine Auslöschungsschiefe gegen Z.

2,4($\alpha\beta'$)-Dimethyl-5(α')-Acetylpyrrol-3(β)-monocarbonsäure $\text{C}_4(\text{CH}_3)_2(\text{COCH}_3)(\text{COOH})\text{NH}^{129)}$. Aus dem Ester. — Lange, glänzende Nadeln

(aus Essigsäure), Krystallwärrchen (aus Alkohol). Schmilzt bei 152° bis 158° unter Zersetzung und Bildung von Dimethylacetylpyrrol. Fast unlöslich, selbst in siedendem Wasser, leichter löslich in heissem Alkohol, wenig in Aether, Chloroform, Petroläther, Benzol, Essigäther und Aceton. In Essigsäure leicht in der Wärme, weniger in der Kälte löslich. Die neutrale wässrige Lösung des Ammonsalzes giebt mit Bleizucker eine im Ueberschuss des Fällungsmittels lösliche Fällung,

mit Kupferacetat einen im Ueberschuss des Fällungsmittels löslichen grünen Niederschlag, mit Eisenchlorid rothgelbe Fällung, mit Kobaltchlorid lichtrothen Niederschlag, mit Quecksilberchlorid weisse Fällung.

Mit Isatin und concentrirter Schwefelsäure giebt die Säure in der Wärme eine grüne Färbung.

$\alpha\beta'$ -Dimethyl- α' -acetylpyrrolmonocarbonsäureäthylester $C_4(CH_3)_2(COCH_3)(CO_2C_2H_5)NH^{129}$. — Aus 2,4-Dimethylpyrrolcarbonestersäure

mittelst Essigsäureanhydrid im zugeschmolzenen Rohr bei 200° während 5 bis 6 Stunden. — Lange, fadenförmige Nadeln (aus Wasser). Schmilzt bei 142° bis 143°. Ziemlich leicht löslich in siedendem Wasser, sehr leicht in Alkohol, Aether, Essigsäure, Essigester, Benzol, Chloroform und Aceton, schwer in Petroläther. Wird beim Kochen mit Kali verseift.

(2,4)-Dimethylpyrrol-(3)-monocarbonsäure $C_4H(CH_3)_2(CO_2H)NH^{87}$.

Wird durch mehrstündiges Kochen des Esters mit Alkalilauge erhalten; fällt in Form krystallinischer Flocken aus der Salzlösung mit einer Mineralsäure. Schmilzt bei 183° und zerfällt dabei in Kohlensäure und (2,4)-Dimethylpyrrol.

Der Ester $C_4H(CH_3)_2(CO_2C_2H_5)NH$ destillirt beim Erhitzen der (2,4)-Dimethylpyrrol-(?)-dicarbonestersäure über ihren Schmelzpunkt als helles Oel vom Siedepunkt 291° (corr.), das bald zu Krystallen vom Schmelzpunkt 75° bis 76° erstarrt. Etwas löslich in heissem Wasser, leicht in Alkohol und Aether, schwer flüchtig mit Wasserdämpfen.

(2,4)-Dimethylpyrrol-(3,5)-dicarbonsäure $C_4(CH_3)_2(CO_2H)_2NH^{87,90}$.

Aus dem Aethylester durch Verseifung mit wässriger Natronlauge. Krystallinische Flocken, die sich bei Anwesenheit von Säure rasch roth färben und beim Erwärmen damit Zersetzung erleiden. Geht beim Erhitzen auf 260°, ohne zu schmelzen, glatt in Dimethylpyrrol unter Kohlensäureentwicklung über; ebenso zersetzt sie sich mit Säuren. Liefert zwei Reihen von Salzen, neutrale und saure, meist amorphe Niederschläge.

Die Silbersalze scheiden beim Kochen der ammoniakalischen Lösungen metallisches Silber ab.

Der Ester $C_4(CH_3)_2(CO_2C_2H_5)_2NH^{87,90}$ entsteht neben Ammoniak resp.

Methylamin aus Paramidoacetessigester und Methylamidoacetessigester, wenn dieselben in Gegenwart von Nitrosoacetessigester reducirt werden. Darstellung: 7 Thle. Acetessigester werden in starker Essigsäure gelöst und 2 Thle. Natriumnitrit ($\frac{1}{2}$ Aeq.) in concentrirter Lösung unter guter Kühlung eingetragen. Dieses Gemisch, welches Acetessigester und Nitrosoacetessigester in äquivalenten Mengen enthält, wird unter guter Kühlung allmähig mit etwa 25 Thln. Zinkstaub versetzt und die Reaction schliesslich durch Aufkochen vollendet. Das Filtrat des Zinkstaubs lässt beim Abkühlen und Verdünnen mit Wasser feine, verfilzte Nadelchen des Esters fallen. Schmelzpunkt 134° bis 135°. Unlöslich in Wasser, Säuren und Alkalien, ziemlich leicht löslich in Alkohol, Chloroform, Benzol, Toluol und Eisessig, schwer in Aether und Ligroin. Der Ester besitzt schwach saure Eigenschaften, liefert in concentrirter alkoholischer Lösung auf Zusatz von alkoholischem Kalihydrat oder bei Einwirkung von Kalium auf eine ätherische Lösung ein Kalisalz $C_{12}H_{16}KNO_4$. Basische Eigenschaften zeigt der Ester nicht; er ist unlöslich in concentrirter Salzsäure und zeigt zum Unterschied von dem isomeren (2,5)-Dimethylpyrrol-(3,4)-dicarbonsäureester die Fichtenspahnreaction erst, wenn er zuvor mit concentrirter Schwefelsäure erwärmt wurde.

(2,4)-Dimethylpyrrol-(3,5)-dicarbonestersäure $C_4(CH_3)_2(CO_2H)(CO_2C_2H_5)NH^{87,90}$. Aus dem Dicarbonsäureester beim Erhitzen mit alkoholischem Kali, bis

eine Probe mit Wasser verdünnt keine Trübung mehr liefert. Dabei entsteht in geringer Menge ein in Alkohol schwer lösliches Kalisalz. Der grösste Theil befindet sich in Lösung und wird durch Säure gefällt. — Schneeweisse Krystalldrusen. Aus heisser Essigsäure in Nadelflocken, aus Alkohol in prächtigen Nadeln. Schmilzt unter Kohlensäureentwicklung bei 202°, zerfällt in (2,4)-Dimethylpyrrol-(3)-monocarbonsäureester. In der Dimethylpyrrol-dicarbonestersäure befindet sich die Estergruppe in 3(β)-, die Carboxylgruppe in 5(α')-Stellung¹²⁹. Nahezu unlöslich in Wasser. Blei- und Silbersalz sind weisse, amorphe Niederschläge.

Die Theorie lässt zwei isomere (2,4)-Dimethylpyrrol-dicarbonestersäuren zu, und wahrscheinlich gehört das oben erwähnte schwer lösliche Kalisalz der isomeren Säure zu. Es lässt sich daraus mit Hilfe des Bleisalzes und Zerlegen desselben

über. Dasselbe, mit Wasserdämpfen nur spurenweise flüchtig, zeigt die Fichtenspahnreaction in ausgezeichneter Weise. Die (2,4)-Dimethylpyrrol-(3)-carbonsäure wurde bis jetzt noch nicht daraus dargestellt⁸⁷⁾.

Der Ester (2,4)-Dimethylpyrrol-(3)-carbonsäureanilid-(5)-carbonsäureester $C_4(CH_3)_2(CO.NHC_6H_5)(CO_2C_2H_5)NH$ entsteht aus Acetessiganilid und

Nitrosoacetessigester bei der Reduction mit Zinkstaub in eisessigsaurer Lösung. Schmelzp. 216°. Unlöslich in Wasser, Säuren und Alkalien, löslich in heissem Alkohol und Eisessig; giebt mit concentrirter Schwefelsäure leicht (2,4)-Dimethylpyrrol. Isomer mit diesem Ester ist die Verbindung (2,4)-Dimethylpyrrol-(3)-carbonsäureester-(5)-carbonsäureanilid $C_4(CH_3)_2(CO_2C_2H_5)(CONHC_6H_5)NH$,⁸⁷⁾

welcher bei der Reduction äquivalenter Mengen Nitrosoacetessiganilid und Acetessigester in Form hübscher Nadelchen (aus Alkohol) entsteht und bei 180° schmilzt.

(2,4)-Dimethylpyrrol-(3,5)-dicarbonsäureanilid $C_4(CH_3)_2(CONHC_6H_5)_2NH$ ⁸⁷⁾ entsteht durch Reduction von Acetessiganilid und Nitrosoacetessiganilid.

Aus Alkohol in feinen Nadelballen. Schmelzpunkt 255° (nicht constant). Giebt, mit Schwefelsäure digerirt, (2,4)-Dimethylpyrrol.

Ein Dimethylpyrrol, Methylhomopyrrol erwähnt Ciamician⁷⁹⁾. Dasselbe entsteht aus Homopyrrolkalium durch Einwirkung von Jodmethyl.

(1)-Oxy-(2,5)-dimethylpyrrol $C_4H_2(CH_3)_2N(OH)$ ⁸⁸⁾ bildet sich beim Erhitzen der Carbonsäure auf 140°. Schweres, dickflüssiges Oel; lässt sich durch Destillation

nicht reinigen. Zeigt die Reactionen der Pyrrolhomologen (Fichtenspahnreaction) und einige des Hydroxylamins. Kochende Säuren verwandeln das Oxydimethylpyrrol in eine pyrrolrothartige Substanz. Schwer löslich in Wasser und Säuren, leicht in Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol und auch in wässrigen Alkalien (Unterschied von den Homologen des Pyrrols). Quecksilberchlorid erzeugt einen käsigen Niederschlag. Ammoniakalische Silberlösung wird schon in der Kälte, Fehling'sche Lösung beim Kochen reducirt.

(1)-Oxy-(2,5)-dimethylpyrrol-(3)-carbonsäure $C_4H(CH_3)_2(CO_2H)$ ⁸⁸⁾ wird durch mehrstündiges Kochen des Dicarbonsäureesters mit über-

schüssiger Natronlauge erhalten. Feine Nadelchen, beim Fällen aus der Salzlösung; derbe Krystalle aus Wasser. Zersetzungspunkt 136°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Wasser. Zersetzt sich durch Kochen mit Wasser. Die Salze sind nicht charakteristisch mit Ausnahme des Silbersalzes, das schon in der Kälte rasch unter Abscheidung metallischen Silbers zerfällt.

Der Ester $C_4H(CH_3)_2(CO_2C_2H_5)N(OH)$ bildet sich beim Erhitzen der Dicarbonsäure auf 190° als dickes, schweres, selbst beim Destilliren unter vermindertem Druck zersetzliches Oel. Wird durch kochendes Alkali in die Säure übergeführt.

(1)-Oxy-(2,5)-dimethylpyrrol-(3,4)-dicarbonsäure^{82) 88)} wurde bis jetzt nicht im freien Zustande erhalten.

Der Ester $C_4(CH_3)_2(CO_2C_2H_5)_2N(OH)$ entsteht aus 12 Thln. Hydroxylaminchlorhydrat und 24 Thln. essigsaurer Natrium, wenn dieselben mit 30 Thln. Diacetybernsteinsäureester in essigsaurer Lösung erhitzt werden. — Prächtige, derbe Krystalle, bei 98° bis 100° schmelzend. Löslich in Alkohol und Aether, unlöslich in Säuren, leicht löslich in verdünntem Alkali. Die Alkalisalze werden aus der wässrigen Lösung durch starke Laugen als weisse Niederschläge gefällt.

Kaliumsalz $C_{12}H_{16}K O_5 N$, weiss; die Salze der Schwermetalle sind meist flockige, unschöne Niederschläge. Kupfersulfat liefert eine braunrothe, rasch weiss werdende Fällung. Das Silbersalz erscheint in weissen Flocken, die sich in der Wärme unter Silberabgabe zersetzen.

Beim Kochen mit Säuren zersetzt sich der Ester (Fichtenspahnreaction). Beim Verseifen geht derselbe in Estersäure und Monocarbonsäure über.

Bei der Darstellung des Esters bildet sich in geringer Menge eine Säure, welche bei 193°, ohne zu schmelzen, verpufft, aus Wasser und Alkohol krystallisirt und 14,2 bis 14,3 Proc. Stickstoff enthält. Ihre Natur harrt noch der Aufklärung.

(1)-Oxy-(2,5)-dimethylpyrrol-(3,4)-dicarbonestersäure⁸⁸⁾ $C_4(CH_3)_2CO_2H.CO_2C_2H_5.N(OH)$. Beim Stehen einer alkalischen Lösung des Oxydimethyl-

dicarbonsäureesters in der Kälte oder bei gelindem Erwärmen neben ganz geringen

Mengen Dicarbonsäure, besser beim Kochen des Esters mit überschüssigem alkoholischem Kali, bis eine Probe auf Wasserzusatz keine Ausscheidung an Ester mehr giebt. — Hübsche, moosartig verzweigte Nadeln, beim Füllen derbe, glänzende Krystalle aus Alkohol. Zersetzungspunkt 185° .

Aethylpyrrol, *N*-Aethylpyrrol $C_4H_4NC_2H_5$. Entsteht aus Pyrrolkalinm und Jodäthyl⁸⁶⁾⁶⁵⁾, durch Destillation von schleimsaurem Aethylamin neben Diäthylcarbopyrrolamid und Triäthylcarbopyrrolamid⁹¹⁾¹⁴⁾, beim Erhitzen des zuckersauren Aethylamins¹⁵⁾ und beim Ueberleiten der Dämpfe von Aethylsuccinimid über auf 350° erhitzten Zinkstaub¹⁸⁾. — Farblose, dem Pyrrol ähnlich riechende Flüssigkeit. Siedep. 131° . Spec. Gew. 0,9042 bei 10° , 0,8881 bei 16° . Wenig löslich in Wasser und verdünnten Säuren, leichter in concentrirter Salzsäure, Essigsäure und Salpetersäure; mit Alkohol und Aether mischbar. Schwefelsäure giebt eine dunkel gefärbte Lösung, die mit Kaliumbichromat tiefschwarz wird. Die Dämpfe färben einen mit Salzsäure befeuchteten Fichtenspahn intensiv hochroth. Quecksilberchlorid erzeugt in der alkoholischen Lösung eine weisse Fällung; die alkoholische Lösung giebt mit Platinchlorid eine dunkle Färbung, aber keinen Niederschlag (Unterschied vom Pyrrol). Kalium ist ohne Einwirkung. Salpetersäure verwandelt das Aethylpyrrol in ein Oel, das die Fichtenspahnreaction nicht mehr zeigt. Brom verwandelt das Aethylpyrrol in Tetrabromäthylpyrrol. Durch anhaltendes Kochen mit Salzsäure entsteht Aethylamin und eine Base der Zusammensetzung $C_{16}H_{24}N_2O_2$ ⁶⁶⁾. Diese, von hellbrauner bis beinahe schwarzer Farbe, ist fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether und in Säuren. Schmelzpunkt 165° bis 170° . Die Base wird aus den Salzlösungen durch kleine Mengen von Salpetersäure oder Nitraten in Form eines flockigen, braunen Pulvers gefällt. Brom und Chlorwasser, Zinn- und Quecksilbersalze haben dieselbe Wirkung. Das salzsaure Salz bildet blutrothe Blättchen.

Tetrabrom-*N*-Aethylpyrrol $C_4Br_4NC_2H_5$ ⁶⁶⁾¹⁴⁾ bildet sich beim Schütteln von Aethylpyrrol mit Bromwasser. Farblose, glänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzpunkt 90° . Unlöslich in Wasser, löslich in heissem Alkohol. Zersetzt sich über 100° .

N-Aethylcarbopyrrolsäure $C_4H_3(CO_2H)NC_2H_5$ ¹⁴⁾. — Feine, seidenartige Nadeln vom Schmelzpunkt 78° . Mit Wasserdämpfen leicht flüchtig; zersetzt sich leicht in Kohlensäure und Aethylpyrrol beim Erhitzen über 100° und durch Kochen mit Säuren. Eisenchlorid erzeugt rothe Färbung. Die Alkali- und Erdalkalisalze sind leicht löslich in Wasser. Das Silbersalz $C_4H_3(CO_2Ag)NC_2H_5$ bildet glänzende Nadeln, die sich beim Erhitzen unter schwachem Verpuffen zersetzen.

Diäthylcarbopyrrolamid $C_4H_3(CONH.C_2H_5)NC_2H_5$ ¹⁴⁾ bildet sich neben Aethylpyrrol durch Destillation von schleimsaurem Aethylamin. Prismen (aus Wasser), Schmelzpunkt 143° bis 144° , Siedepunkt 269° bis 270° , luftbeständig. Wird bei längerem Stehen mit Barythydrat, wässrigem oder alkoholischem Kali nur wenig angegriffen. Leicht löslich in starken Säuren, jedoch durch Wasser daraus wieder fällbar. Mit alkoholischem Kali auf 120° bis 130° erhitzt, entsteht Aethylamin und Aethylcarbopyrrolsäure. Mit Bromwasser entstehen zwei Producte; ein Tribromderivat $C_9H_{11}Br_3N_2O$, welches in Wasser unlöslich, in Alkohol, Aether und Eisessig leicht löslich ist, bei 120° bis 121° unter theilweiser Zersetzung schmilzt, und ein Körper $C_9H_{13}Br_2N_2O_3$. Harte, durchsichtige Krystalle, die bei 197° unter Zersetzung schmelzen; löslich in Wasser und Alkohol, ebenso in Alkalien, und daraus durch Säuren fällbar. Liefert, mit Kali gekocht, Aethylamin, Bromwasserstoff, Oxalsäure⁶⁶⁾.

N-Aethylpyrrolidicarbonsäure $C_4H_2(CO_2H)_2NC_2H_5$ ¹⁴⁾, aus dem Amid erhältlich. — Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Zersetzt sich bei 250° , ohne zu schmelzen, in Aethylpyrrol und Kohlensäure. Auch durch concentrirte Säuren in der Kälte oder durch verdünnte in der Wärme erfolgt Zersetzung.

Silbersalz $C_4H_2(CO_2Ag)_2NC_2H_5$, vollkommen unlöslich in Wasser.

Triäthylcarbopyrrolamid $C_4H_2(CONH.C_2H_5)_2N.C_2H_5$ ¹⁴⁾. Durch Destillation von schleimsaurem Aethylamin. — Nadeln, bei 226° bis 230° schmelzend, sublimirt unverändert. Völlig unlöslich in Wasser. Wird von Kalilauge oder alkoholischem Kali beim Kochen nicht angegriffen. Mit Natronkalk entsteht Aethylamin und Aethylpyrrol. Mit alkoholischem Kali bei 130° erfolgt Verseifung.

C-Aethylpyrrol $C_4H_3(C_2H_5)NH$ (?)³²⁾ wurde durch Einwirkung von Paraldehyd auf Pyrrol bei Gegenwart von Chlorzink erhalten. Farbloses (wenn frisch destillirt) Oel vom Siedepunkt 163° bis 165° und pyrrolartigem, etwas beissendem Geruch. Färbt sich am Licht und an der Luft bald braun bis schwarz. Giebt mit Quecksilberchlorid einen weissen, krystallinischen, in concentrirter Salpetersäure löslichen Niederschlag. Durch Erhitzen mit Salzsäure im zugeschmolzenen Rohr

auf 120° bis 140° entsteht eine Pyridinbase, deren Platinsalz $(C_6H_9N \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$ rothe Nadeln bildet, in Wasser leicht löslich ist und aus der wässrigen Lösung durch Alkohol-Aether als hellgelb gefärbtes, krystallinisches Salz fällt. — Durch Essigsäureanhydrid entstehen aus C-Aethylpyrrol zwei Producte³²⁾.

N-Acetyläthylpyrrol $C_4H_5(C_2H_5)N \cdot C_2H_3O$. — Farbloses Oel. Siedepunkt 220° bis 230°. Färbt sich am Licht und an der Luft sehr schnell braun und verharzt. Durch kochende Kalilauge wird unter Rückbildung von Aethylpyrrol die Acetylgruppe abgespalten.

ψ -Acetyl-C-Aethylpyrrol, C-Acetyl-C-Aethylpyrrol $C_4H_2(C_2H_5)(C_2H_5O)NH$. Farblose Krystalle, Schmelzpunkt 47°, Siedepunkt 249° bis 250°. In Wasser und Alkohol löslich. Wird von kochendem Alkali nicht gespalten. In alkoholischer Lösung entsteht bei Anwesenheit von etwas Ammoniak eine Silberverbindung $C_4H_2(C_2H_5)(C_2H_5O)NAg$ als weisser, krystallinischer Niederschlag. Mit Benzaldehyd entsteht ein Condensationsproduct $C_4H_2(C_2H_5)NH \cdot CO \cdot CH = CH \cdot C_6H_5$ in gelben, langen Nadeln vom Schmelzpunkt 149° bis 150°. Dasselbe bildet eine voluminöse, gelbe Silberverbindung $C_4H_2(C_2H_5)NAg \cdot CO \cdot (CH_2)_6 \cdot C_6H_5$.

(1, 2, 5)-Trimethylpyrrol $C_4H_2(CH_3)_2N \cdot CH_3$ ⁸⁶⁾. Durch Erhitzen seiner Dicarbonsäure. Farbloses Oel. Siedepunkt 169° bei 746 mm, 173° (corr.). In Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol leicht, in Wasser schwer löslich. Mit Wasserdämpfen flüchtig; ertheilt denselben einen erfrischenden Fichtenharzgeruch. Die wässrige Lösung giebt mit Quecksilberchlorid käsige Fällung und wird durch Eisenchlorid tief kirschroth gefärbt.

Ciamician und Dennstedt⁹²⁾ erhielten aus dem Thieröl eine Fraction 180° bis 195°, in welcher sie ein Gemenge verschiedener Trimethylpyrrole $C_7H_{11}N$ vermutheten, deren Trennung aber nicht gelang. Es sind frisch destillirt farblose, stark und unangenehm pyrrolartig riechende Flüssigkeiten, die sich aber ausserordentlich leicht am Licht und an der Luft gelb und endlich schwarzbraun färben. Hinterlassen auf Papier Flecken, die nach einigen Minuten rothbraun werden. Wenig löslich in Wasser, leichter in concentrirten Mineralsäuren; aus diesen Lösungen werden sie durch Wasser und Alkalien gefällt. In Wasser suspendirt geben sie mit Quecksilberchlorid einen weissen, in Salzsäure löslichen Niederschlag. Die salzsaure Lösung reducirt Platinchlorid und giebt beim Kochen damit einen schwarzen Niederschlag. Die Dämpfe röthen einen mit Salzsäure getränkten Fichtenspahn. Kalium wirkt langsam ein. Die Kaliumverbindungen sind glasartig und braun gefärbt. Beim Abdampfen mit Salzsäure tritt Verharzung ein. Im zugeschmolzenen Rohr mit Salzsäure auf 120° erhitzt, entsteht durch Umlagerung eine dem Trimethylpyrrol isomere Base, wahrscheinlich Dihydrolutidin. Diese Verbindung ist ein Oel, bildet ein salzsaures und ein Platindoppelsalz, das bei 105° getrocknet dunkelgelb aussieht und die Zusammensetzung $C_7H_{11}N \cdot HCl$, $PtCl_4$ hat (s. Ber. 1886, S. 2197, Fussnote).

(1, 2, 5)-Trimethylpyrrol-(3, 4)-dicarbonsäure $C_4(CH_3)_2(CO_2H)_2N \cdot CH_3$ ^{86) 84)} wird durch Verseifung des Esters erhalten. Aus der Lösung des Kalisalzes durch heisse Essigsäure gefällt, krystallisirt dieselbe in feinen Nadeln. Zersetzungspunkt 258° bis 260°. — Bariumsalz $C_6H_5BaNO_4$, mikrokrySTALLINISCHER Niederschlag. — Saures Kobaltsalz $(C_6H_{10}NO_4)_2Co$ kann aus dem sauren Ammonsalz erhalten werden.

Der Ester $C_4(CH_3)_2(CO_2C_2H_5)_2NCH_3$ entsteht aus dem Diacetbernsteinsäureester mit Methylaminlösung in Form derber Krystalle (aus starker Essigsäure oder Aether-Ligroin). Schmelzpunkt 72°.

(2, 3, 5)-Trimethylpyrrol $C_4H(CH_3)_3NH$ ⁸¹⁾ entsteht wahrscheinlich durch Zersetzung der (2, 5)-Dimethyl-(3, 4)-carbonessigsäure beim Erhitzen.

C-Isopropylpyrrol $C_4H_3(C_3H_7)NH$ ¹⁰¹⁾ entsteht beim Behandeln von Pyrrol mit Aceton und Chlorzink. Im frisch destillirten Zustande farbloses, sich aber bald braun färbendes Oel von eigenthümlichem, beissendem Geruch und dem Siedepunkt 173° bis 175°. Zeigt die Fichtenspahnreaction und giebt mit Quecksilberchlorid einen weissen, käsigen Niederschlag. Liefert eine schön krystallisierende Kaliumverbindung. Durch Schmelzen mit Kali entsteht daraus eine neue Carbo-pyrrolsäure. Salzsäuregas verwandelt das Isopropylpyrrol in ätherischer Lösung in eine Base, die bei 280° bis 290° siedet, zu einer schönen, blätterigen Krystallmasse erstarrt und mit Salzsäure ein schön krystallisierendes Salz liefert.

N-Acetyl-C-Isopropylpyrrol $C_4H_3(C_3H_7)N \cdot C_2H_3O$ ¹⁰¹⁾. Gelblich gefärbtes Oel, das sich an der Luft rasch dunkler färbt. Siedepunkt zwischen 222° und 232°. Wird durch Kochen mit Kali in C-Isopropylpyrrol zurückverwandelt.

C-Acetyl-C-Isopropylpyrrol $C_4H_2(C_3H_7)(C_2H_5O)NH$. — Weisse, glänzende Krystallblättchen vom Schmelzpunkt 64° , Siedepunkt 251° . Krystallsystem: monosymmetrisch, $a:b:c = 1,7304:1:0,5009$, $\beta = 85^\circ 4'$. Beobachtete Formen: $c = (001)$, $m = (110)$, $p = (111)$, $t = (221)$ und $s = (101)$. Dünn tafelförmig nach der Basis; die Randflächen spiegeln mit Ausnahme des Hemidomas s (101) verhältnissmässig gut.

	Beobachtet:	Berechnet:
$c : m = 001 : 110 =$	$87^\circ 34'$	—
$m : m = 110 : 110 =$	$120^\circ 47'$	—
$c : p = 001 : 111 =$	$29^\circ 18'$	—
$c : t = 001 : 221 =$	$48^\circ 3'$	$48^\circ 5'$
$p : p = 111 : 111 =$	$50^\circ 25'$	$50^\circ 24'$
$t : t = 221 : 221 =$	ca. $80\frac{1}{2}^\circ$	$80^\circ 42'$
$p : m = 111 : 110 =$	ca. 78°	$77^\circ 37'$
$t : m = 221 : 110 =$	ca. 69°	$69^\circ 16'$

Spaltbarkeit nicht beobachtet. Optische Axenebene = Symmetrieebene. Durch die Basis gesehen tritt eine Axe im spitzen Winkel β scheinbar ca. 12° gegen die Normale zu dieser Fläche geneigt aus.

Durch Kochen mit Alkali wird die Verbindung nicht verändert. Durch Oxydation entstehen mindestens zwei verschiedene Säuren. Die eine krystallisirt in glänzenden, farblosen Krystallen, die bei 94° schmelzen und im Exsiccator blind werden, um dann bei 103° bis 104° zu schmelzen. Die andere, wahrscheinlich Dicarboxypyrrolsäure oder Dicarboxypyrrolyglyoxylsäure, giebt ein in röthlich gefärbten Warzen krystallisirendes Barium- und ein gelblichweisses Silbersalz.

Die Silberverbindung des C-Acetyl-C-Isopropylpyrrols $C_4H_2(C_3H_7)(C_2H_5O)NAg$ ist eine weisse, krystallinische Masse.

Durch Kochen von C-Acetyl-C-isopropylpyrrol mit der gleichen Menge Benzaldehyd entsteht

C-Isopropylcinnamylpyrrol $C_4H_2(C_3H_7)(CO.CH=C_6H_5)NH$ ¹⁰¹). Schöne, ausgebildete, glänzende, gelbe Krystalle. System: rhombisch, $a : b : c = 0,7002 : 1 : 0,3833$. Beobachtete Formen: $a = (100)$, $b = (010)$, $m = (110)$ und $p = (111)$. Tafelförmig nach dem Makropinakoid $m : m = 110 : 110$ $70^\circ -'$; $p : m = 111 : 110$ $56^\circ 15'$; $p : a = 111 : 100$ $62^\circ 43'$; $p : b = 111 : 010$ $71^\circ 30'$. Spaltbarkeit vollkommen nach dem Orthopinakoid a und nach dem Brachypinakoid b . Durch die beiden Pinakoide gesehen sind keine Axen im Gesichtsfeld eines Polarisationsinstrumentes zu erkennen.

Das eben beschriebene C-Isopropylpyrrol verdankt seine Entstehung der Einwirkung von Aceton auf Pyrrol bei Gegenwart von Chlorzink. Es sei hier bemerkt, dass ein ganz anderes Product sich bildet, wenn Aceton und Pyrrol ohne Chlorzink auf einander wirken. Beim Zusammenbringen von 1 Thl. Pyrrol mit 10 Thln. reinem Aceton und einem Tropfen Salzsäure tritt nach Baeyer ¹⁰²) unter Rothfärbung und Erwärmung eine Reaction ein, es scheiden sich beim Abkühlen farblose, gut ausgebildete Krystalle von der Zusammensetzung $C_{14}H_{18}N_2$ aus. Diese Verbindung ist identisch mit der, welche Dennstedt und Zimmermann ¹⁰³) durch Zusammenbringen von 50 g Aceton (Siedepunkt 56° bis 58°) mit 300 g Alkohol (96 Proc.) und 3 bis 4 ccm concentrirter Salzsäure erhalten und als $C_{14}H_{18}N_2$ auffassen. Schmelzpunkt 291° . Krystallsystem: tetragonal, $a : c = 1 : 0,8343$; beobachtete Formen: $m = \infty P$ (110), $p = P$ (111), $p' = 2P$ (221) und $p'' = 5P$ (551); $c : p = 001 : 111$ $49^\circ 43'$; $p : p = 111 : 111$ $65^\circ 30'$; $c : p' = 001 : 221$ $66^\circ 57'$; $c : p'' = 001 : 551$ $81^\circ 30'$. — Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, leicht in Aether, Chloroform und Aceton; unlöslich in Kalilauge und kalter Salzsäure; färbt sich, mit Salzsäure gekocht, roth. In Salpetersäure mit blutrother Farbe löslich. Mit Kalihydrat destillirt, entsteht eine Base von Nicotingeruch ¹⁰⁴). Acetylchlorid verursacht die Bildung eines rothen, amorphen Farbstoffes, der in Alkohol leicht, in heissem Wasser etwas schwerer löslich, Seide und Wolle schön orangeroth färbt. Essigsäureanhydrid und Natriumacetat wirken nicht ein. Silbernitrat liefert durch molekulare Anlagerung eine Verbindung $(C_{14}H_{18}N_2)_2 + AgNO_3$ in weissen, feinen Krystallnadeln. Eine Kaliumverbindung existirt nicht ¹⁰⁵).

In analoger Weise wie aus Pyrrol und Aceton entstehen auch Verbindungen aus Pyrrol mit Methyläthylketon und Diäthylketon. Die erstere $(C_{16}H_{22}N_2)_3 + 5 H_2O$ zusammengesetzt, bildet bei 80° schmelzende, glänzende, leicht durch Wasserverlust blind werdende Krystalle. 4 Mol. Krystallwasser entweichen über Schwefelsäure, das fünfte Molekül kann, da die Substanz schon bei 100° unter

Braunfärbung sich zersetzt, nicht ausgetrieben werden. Das in feinen Nadeln krystallisierende Silbersalz hat die Zusammensetzung $(C_6H_{22}N_2)_2 + AgNO_3$.

Die zweite, durch Diäthylketon entstehende Verbindung $C_{18}H_{26}N_2$ giebt das Krystallwasser völlig über Schwefelsäure ab, krystallisirt in Nadeln, die bei 208° bis 210° schmelzen und liefert die Silberverbindung $(C_{18}H_{26}N_2)_2 + AgNO_3$ in feinen Nadeln.

Durch Destillation der aus Aceton und Pyrrol erhältlichen Verbindung für sich bildet sich neben Pyrrol und C-Isopropylpyrrol ein bei 275° bis 285° nicht ganz unzersetzt siedendes, dunkelgelb gefärbtes Oel $C_{10}H_{13}N$, das an der Luft braun und dabei zähflüssig wird. Giebt mit Quecksilberchlorid einen weisslich-gelben Niederschlag, hat den Geruch höherer Pyrrole, liefert eine Kalium- und eine N-Acetylverbindung, welche letztere einen sehr hohen Siedepunkt zeigt, frisch destillirt von dunkelbrauner Farbe ist, charakteristischen Geruch besitzt und durch Kalilauge leicht gespalten wird. Die Zusammensetzung ist vielleicht $(CH_3)_2C=C_4NH=C(CH_3)_2$.

N-Allylpyrrol $C_4H_4N \cdot C_3H_5$ ²⁶⁾ wird aus Pyrrolkalium und Allylbromid erhalten. Farbloses bis schwach gelb gefärbtes Oel. Siedepunkt 105° bei 48 mm Druck. Lässt sich bei gewöhnlichem Druck nicht destilliren. Verändert sich leicht an der Luft unter Bräunung und theilweiser Verharzung. Der Geruch erinnert an den der Allylderivate. Das Allylpyrrol hat keine ausgesprochen alkalische Eigenschaften, ist fast unlöslich in Wasser, löst sich unter Rothfärbung in Salzsäure, ohne zu verharzen. Beim Verdünnen dieser Lösung mit Wasser erhält man einen flockigen, dem Pyrrolroth ähnlichen Niederschlag. Die salzsaure Lösung giebt mit Platinchlorid eine amorphe, gelbe, nach und nach schwarz werdende Fällung. Quecksilberchlorid ruft einen weissen Niederschlag hervor.

N-Iso-Amylpyrrol $C_4H_4N \cdot C_5H_{11}$ ¹⁴⁾ bildet sich neben Diamylcarbopyrrolamid bei der Destillation von schleimsaurem Amylanin. Flüssigkeit von angenehmem, aber intensivem Geruch. Siedepunkt 180° bis 184° . Specif. Gew. 0,8786 bei 10° .

Diisoamylcarbopyrrolamid $C_4H_3(CONHC_5H_{11})N \cdot C_5H_{11}$ ¹⁴⁾ bildet sich neben Amylpyrrol. Schmelzpunkt 77° . In Wasser nahezu unlösliche Prismen.

N-Phenylpyrrol $C_4H_4N \cdot C_6H_5$ entsteht neben einer Verbindung $C_{16}H_{14}N_2$ bei der trocknen Destillation von schleimsaurem Anilin⁹³⁾ und von zuckersaurem Anilin⁹⁴⁾, ferner aus Pyrrolkalium und Brombenzol¹¹⁷⁾. — Weiss, perlmutterglänzende, dünne Schuppen von campherartigem Geruch. Schmelzpunkt 62° . Wird an der Luft allmählig roth. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol. Wird von Säuren und Alkalien nicht angegriffen. Quecksilberchlorid giebt einen flockigen Niederschlag von der Formel $2C_{10}H_9N \cdot HgCl_2$; derselbe ist unlöslich in Benzol, etwas löslich in kochendem Wasser, löslich in Chloroform, Schwefelkohlenstoff und in siedendem Alkohol.

Amidophenylpyrrol entsteht wahrscheinlich bei der Reduction des Phenylpyrrolazobenzols¹¹⁷⁾.

N-p-Tolylpyrrol $C_4H_4N \cdot C_6H_4CH_3$ ⁹⁴⁾ entsteht neben einer Verbindung $C_{18}H_{18}N_2 = C_7H_7 \cdot N \begin{matrix} \text{CH}=\text{CH} \\ \text{CH}=\text{CH} \end{matrix} N \cdot C_7H_7$ (?) durch Destillation des schleimsauren Paratoluidins. Durch Einwirkung von Acetylchlorid bei 50° soll Tetracetyltolylpyrrol $C_4(CH_3CO)_4N \cdot C_7H_7$ in Form kleiner, strohgelber Blättchen entstehen. Mit Quecksilberchlorid entsteht eine Verbindung $2(C_4H_4N \cdot C_7H_7) \cdot HgCl_2$.

Benzylpyrrol bezeichnete Lichtenstein das eben beschriebene Tolylpyrrol; das wahre *N-Benzylpyrrol* $C_4H_4N \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ erhielten Ciamician u. Silber¹⁰⁵⁾ durch Einwirkung von Benzylchlorid auf Pyrrolkalium. Dasselbe ist bei gewöhnlicher Temperatur fest, schmilzt aber schon beim Berühren mit der Hand zu einer farblosen Flüssigkeit, die sich am Licht und an der Luft gelb färbt und den Siedepunkt 138° bis 139° bei 27 mm, 247° bis 249° bei 765 mm (uncorr.) zeigt. Der Geruch ist charakteristisch und eigenthümlich und liegt in der Mitte zwischen dem des Methyl- und dem des Phenylpyrrols. Fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Durch Essigsäureanhydrid entsteht im zugeschmolzenen Rohr bei 240°

N-Benzyl-C-diacetylpyrrol $C_4H_2(COCH_3)_2N \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ ¹⁰⁵⁾. Farblose Blättchen, bei 129° bis 130° schmelzend. Wenig löslich in Wasser, auch in heissem, unlöslich in Petroläther; löslich in Aether, Essigäther und Benzol. Die beiden Acetylgruppen nehmen nach Analogie mit dem Pyrrolendimethylketon wahrscheinlich die α -Stellungen ein.

(2)-Methyl-(5)-phenylpyrrol $C_4H_2(C_6H_5)(CH_3)NH$ entsteht bei einstündigem Erhitzen von Acetophenonacetone $C_6H_5.CO.CH_2.CH_2.CO.CH_3$ mit überschüssigem alkoholischen Ammoniak im zugeschmolzenen Rohr auf 150° . — Stark glänzende, weisse Blätter, die sich am Lichte roth färben. Schmelzpunkt 101° . Sublimirt unter theilweiser Verkohlung in prächtigen atlasglänzenden Blättern. Leicht löslich in Aether, Alkohol, Chloroform, Ligroin, Benzol und Eisessig. Die Dämpfe färben einen mit Salzsäure befeuchteten Fichtenspahn roth. Die Lösung in Eisessig mit einer Lösung von Isatin in Schwefelsäure erhitzt, liefert eine purpurrothe Flüssigkeit, aus welcher der Farbstoff durch Wasser ausgefällt wird. In heisser, rauchender Salzsäure und in Schwefelsäure ist das Methylphenylpyrrol unverändert löslich.

Die Kaliumverbindung entsteht durch Eintragen von Kalium in eine ätherische oder Benzollösung des Methylphenylpyrrols in Form weisser Flocken, welche durch Wasser zersetzt werden.

Durch Mischen alkoholischer Lösungen lässt sich auch eine leicht zersetzliche Pikrinsäureverbindung in dunkelrothen Krystallschuppen erhalten.

(2)-Methyl-(5)-phenylpyrrol-(4)-monocarbonsäure $C_4H(CH_3)(C_6H_5)(CO_2H)NH$ entsteht durch Verseifung ihres Esters mit alkoholischem Kali. Fällt

aus der Lösung des Kalisalzes durch Schwefelsäure aus. — Lange, flache, gelbe Nadeln, die sich bei 175° partiell zersetzen, bei 190° schmelzen. Leicht löslich in Eisessig, Benzol und heissem Alkohol. Durch Erhitzen lässt sich aus der Säure nicht das entsprechende Pyrrol darstellen, wie dies bei den trisubstituirten Pyrrolen der Fall ist. Dieses Verhalten steht im Einklang mit der Eigenschaft des Methylphenylpyrrols, unter Zersetzung zu sublimiren, ebenfalls vom Unterschied von den trisubstituirten Pyrrolen.

Der Ester $C_4H(CH_3)(C_6H_5)(CO_2C_2H_5)NH$ scheidet sich nach 24 Stunden

ab, wenn Acetophenonacetessigester $CH_3.CO.CH(CH_3).CO.C_6H_5$ mit überschüssigem, wässrigem Ammoniak übergossen wird. — Kleine, weisse Nadeln, aus Benzol-Ligroin. Hübsche, farblose Tafeln aus Alkohol. Schmelzpunkt 120° .

Von einem (1)-Methyl-(2,5)-diphenylpyrrol leitet sich die Methylpyrroldibenzoësäure $C_2H.C_6H_4.C \equiv CH - CH = C.C_6H_4.CO_2H$ ab, welche durch

Einwirkung von Methylamin auf Aethyldibenzoylcarbonsäure $(CO_2H.C_6H_4.CO.CH_2)_2$ erhalten wird, und zwar in Form prachtvoller, tiefgelber Blättchen, die bei 231° schmelzen und sich Lösungsmitteln gegenüber verhält, wie die

Aethylpyrroldibenzoësäure $CO_2H.C_6H_4.C \equiv CH - CH = C.C_6H_4.CO_2H$.

Dieselbe entsteht aus Aethyldibenzoylcarbonsäure durch Erhitzen mit einer wässrig-alkoholischen Aethylaminlösung im geschlossenen Rohr auf 100° . — Hellgelbe Blättchen vom Schmelzpunkt 220° . Unlöslich in Wasser und Chloroform, wenig löslich in Aether, Benzol und Schwefelkohlenstoff, leichter löslich in Alkohol, Nitrobenzol und Eisessig.

Das Silbersalz $C_{20}H_{15}Ag_2NO_3$ wird durch Fällen des Ammoniumsalzes mit Silbernitrat erhalten.

Der Ester wurde nicht im krystallisirten Zustande erhalten.

(1)-Essigsäure-(2)-methyl-(5)-phenylpyrrol-(3)-carbonsäure; N-Essigsäure- α -Methylphenylpyrrol- β -carbonsäure $C_4H(CH_3)(C_6H_5)(CO_2H)N.C_2H_3CO_2H$. Entsteht durch Kochen des Esters mit alkoholischem Kali. Schmilzt bei 152° unter Kohlensäureentwicklung. Weisse, kleine Nadeln. Wenig löslich in Wasser, Chloroform, Ligroin und Benzol, leicht in Alkohol und Aether. Zeigt die Fichtenspahnreaction erst nach längerem Erhitzen mit Salzsäure; die Laubenheimer'sche Reaction tritt sofort ein.

Der Ester $C_{16}H_{17}NO_4$ bildet sich aus Amidoessigsäure und Acetophenonacetessigester in feinen, weissen, bei 131° schmelzenden Nadeln, die sich in Wasser wenig, leicht dagegen in Aether, Alkohol, Benzol, Chloroform, Eisessig, ätzenden und kohlensaurigen Alkalien lösen. In Mineralsäuren erst beim Erwärmen unter Rothfärbung löslich. Zeigt sowohl die Laubenheimer'sche, wie die Fichtenspahnreaction in ausgezeichneter Weise.

Das Kaliumsalz bildet lange, in Alkohol mässig lösliche Nadeln. Silbernitrat erzeugt in der wässrigen Lösung des Ammonsalzes einen weissen, käsigen Niederschlag, die Kupferverbindung ist hellgrün, Blei- und Quecksilbersalze geben dicke, flockige, weisse, Mangan- und Zinkverbindungen ebenfalls weisse, Kobaltsalze blaue,

Eisenchlorid gelbe Niederschläge; die Salze der Erdalkalien liefern nur schwache Trübungen.

(1) - Benzoëssäure - (2) - methyl - (5) - phenylpyrrol - (3) - carbon-säure, N-m-Benzoëssäure- α -Methylphenylpyrrol- β -carbon-säure $C_6H_5(CH_3)(C_6H_5)(CO_2H)N.C_6H_5.CO_2H$ ⁹⁸). Entsteht durch halbständiges Kochen der Estersäure mit alkoholischem Kali. Farblose, zu Drusen gruppirte, bei 210° schmelzende Nadeln, die sich bei stärkerem Erhitzen unter Kohlensäure-entwicklung zersetzen. Die Säure ist in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, Wasser ausgenommen, leicht löslich und giebt die Laubenheimer'sche Reaction.

Der Ester $C_6H_5(CH_3)(C_6H_5)(CO_2C_2H_5)N.C_6H_5.CO_2H$ ⁹⁸) entsteht aus m-Amido-benzoëssäure und Acetophenonacetessigester. — Gelbe, feine Nadeln vom Schmelzpunkt 160°. Löslich in Aether, Alkohol, Eisessig, Benzol, Ligroin. Zeigt die Laubenheimer'sche Reaction.

Das Ammoniumsalz ist in Wasser mässig löslich und krystallisirt daraus in schillernden Blättchen. Barium-, Strontium-, Calcium- und Magnesiumsalze geben weisse, körnige, Quecksilber- und Bleisalze dichte, farblose, Kupfersalze grüne, Kobaltsalze violettrothe Fällungen. Zink- und Manganniederschläge sind farblos und gelatinös.

(1) - Azobenzol - (2) - methyl - (5) - phenylpyrrol - (3) - carbon-säure, N-Azo-benzol- α -methylphenylpyrrol- β -carbon-säure $C_6H_5(CH_3)(C_6H_5)(CO_2H)N.N_2.C_6H_5$ ⁹⁸) wird beim Verseifen ihres Esters erhalten. Gelbe, rothe Krystalle. Schmelzpunkt 195°. Bei weiterem Erhitzen entweicht Kohlensäure. In Aether, Alkohol und Benzol leicht löslich, schwer löslich dagegen in Ligroin und Eisessig, unlöslich in Wasser und concentrirter Salzsäure. Zeigt nur die Laubenheimer'sche Reaction.

Das Kaliumsalz bildet schöne, orangegelb gefärbte, in Alkohol und Wasser ziemlich schwer lösliche Blätter.

Der Ester $C_6H_5CH_2N_2O_2$ ⁹⁸) entsteht aus Amidoazobenzol und Acetophenon-acetessigester und bildet prächtige Krystalle von tieferer Farbe und dem Schmelzpunkt 123°. In Alkohol, Aether, Eisessig schwer, in Benzol und Ligroin leicht löslich. Wird von concentrirter Salzsäure nicht angegriffen. Giebt nur die Laubenheimer'sche Reaction.

(2,5) - Dimethyl - (1) - phenylpyrrol $C_4H_2(CH_3)_2N.C_6H_5$ ⁸⁶) wird bei der Destillation seiner Dicarbonsäure gewonnen. Schmelzpunkt 51° bis 52°. Siedepunkt 252° (corr.) bei 756 mm Druck. Ist dem Trimethylpyrrol ähnlich, mit Wasserdämpfen flüchtig, ertheilt dem Wasser Fichtenharzgeruch, liefert in wässriger Lösung mit Queck-silberchlorid einen käsigem Niederschlag. Fichtenspahnreaction ausgezeichnet. Eine Spur in eine Eisessiglösung von Phenanthrenchinon gebracht und vorsichtig mit concentrirter Schwefelsäure versetzt, giebt eine tief carminrothe, beim Erhitzen braunroth werdende Färbung.

(2,5) - Dimethyl - (1) - phenylpyrrol - (3,4) - dicarbonsäure $C_4(CH_3)_2(CO_2H)_2N.C_6H_5$ ⁸⁴). Weisses Pulver (bei 130°), spaltet sich bei 224° in Kohlensäure und Dimethylphenylpyrrol.

Neutrales Calciumsalz $C_{11}H_{11}CaNO_4$ krystallisirt in kleinen Krystallaggre-gaten, das saure Calciumsalz $(C_{11}H_{11}NO_4)_2Ca$ in Prismen ⁸⁶).

Der Ester $C_4(CH_3)_2(CO_2C_2H_5)_2N.C_6H_5$ ⁸⁴) bildet sich durch Einwirkung von Anilin auf Diacetbernsteinsäureester und ist Anfangs ein Oel, das unter 50 mm Druck bei 280° destillirt und nach einiger Zeit zu einer festen Krystallmasse vom Schmelzpunkt 37° bis 38° erstarrt.

(1,5) - Dimethyl - (2) - phenylpyrrol wurde bis jetzt noch nicht isolirt.

Der Ester der (1,5) - Dimethyl - (2) - phenylpyrrol - (4) - carbon-säure $C_4H(CH_3)(C_6H_5)(CO_2C_2H_5)N.CH_3$ ⁹⁸) entsteht aus Acetophenonacetessigester mit wässriger Methylaminlösung. — Farblose Blättchen, welche bei 90° erweichen, bei 112° schmelzen und sich leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol erweisen.

(2,5) - Dimethyl - (1) - phenylamidopyrrol $C_4H_2(CH_3)_2N.NH.C_6H_5$ ⁸²), aus der Dicarbonsäure. Besitzt ausserordentliches Krystallisationsvermögen. Schmelzp. 82°. Siedepunkt 176° bei 730 mm. Erinnert in allen Eigenschaften an das p-Tolyl-dimethylpyrrol. Färbt sich an der Luft roth, ist flüchtig mit Wasserdämpfen. Die Dämpfe besitzen bissenden Geruch und geben die Fichtenspahnreaction. In Wasser und Alkali ganz unlöslich, in concentrirten Säuren löslich und durch Wasser dann fällbar. Wird beim Kochen mit Säure nur sehr schwer in eine dem Pyrrol-roth ähnliche Masse verwandelt. Zeigt die Laubenheimer'sche Reaction.

(2,5) - Dimethyl - (1) - phenylamidopyrrol - (3,4) - dicarbonsäure $C_4(CH_3)_2(CO_2H)_2N.NH.C_6H_5$ ⁸⁴), zuerst unter der Bezeichnung Phenylidi-
2,5 3,4 1

methylpyridazindicarbonsäure beschrieben, wird durch Verseifung des Esters erhalten. Hübsche Nadeln. Zersetzungspunkt 220° .

Der Ester $C_8H_{22}N_2O_4$ bildet sich aus Phenylhydrazin und Acetbernsteinsäureester. Hübsche Prismen aus Ligroin. Schmelzpunkt 127° .

(2, 5) - Dimethyl - (1) - o - oxyphenylpyrrol, o - Dimethylpyrrylphenol $C_4H_2(CH_3)_2N \cdot C_6H_4OH$ ⁹⁷). Aus berechneten Mengen o - Amidophenol und Acetonylaceton. — Weisse, glänzende Blätter, die sich nach einiger Zeit roth färben. Schmelzpunkt 95° . Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Aether, Benzol, Essigsäure und heissem Ligroin; auch in concentrirten Mineralsäuren und ätzenden Alkalien löslich. Aus concentrirter Natronlauge scheidet sich das Natronsalz krystallisirt ab. Zeigt die Liebermann'sche Reaction nicht, wohl aber die Fichtenspahnreaction. Das Pikrat krystallisirt in rothbraunen Blättchen.

(2, 5) - Dimethyl - (1) - m - carbophenylpyrrol, m - Dimethylpyrrylbenzoësäure $C_4H_2(CH_3)_2N \cdot C_6H_4(COOH)$ ⁹⁷). Aus m - Amidobenzoësäure und Acetonylaceton.

Kleine, derbe Krystalle. Schmelzpunkt 134° bis 135° . Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Aether, Benzol, Ligroin. Lichtempfindlich. Giebt, mit Eisessig, Phenanthrenchinon und Schwefelsäure erwärmt, eine rothbraune Färbung. Zeigt deutlich die Fichtenspahnreaction. Die Alkalisalze sind in Wasser leicht löslich. Chlorbarium und Chlorcalcium geben in einer verdünnten Ammonsalzlösung nur schwache, flockige Niederschläge, Kupfer- und Nickelsalze hellgrüne, dichte, flockige Fällungen. Das Kobaltsalz ist rosenroth; das Eisenoxysalz ein röthlichgelber Niederschlag.

(2, 5) - Dimethyl - (1) - methylphenylamidopyrrol $C_4H_2(CH_3)_2N \cdot NHC_6H_4 \cdot CH_3$ ⁸⁶). Aus der Dicarbonsäure. Weisse, lichtempfindliche Masse vom Schmelzpunkt 41° . Siedepunkt ca. 300° bei 753 mm (corr. 310°). Gleicht in seinen Eigenschaften dem Dimethylphenylpyrrol und den Dimethylnaphthylpyrrolen. Mit Wasserdampf flüchtig, verleiht dem Wasser einen an Fichtenharz erinnernden Geruch; löst sich wenig in Wasser, leicht in Alkohol und Aether, bildet eine käsige Quecksilberchlorid-Doppelverbindung und zeigt die Laubenheimer'sche, wie die Fichtenspahnreaction in ausgezeichneter Weise.

(2, 5) - Dimethyl - (1) - methylphenylamido - (3, 4) - dicarbonsäure $C_4(CH_3)_2(CO_2H)_2N \cdot NH \cdot C_6H_4CH_3$ ⁸⁶), prismatische Nadeln. Zersetzungspunkt 231° .

Das neutrale Kalisalz bildet ein mikrokrySTALLINISCHES, in Alkohol unlösliches Pulver, das saure Silbersalz $C_{15}H_{15}AgNO_4$ einen weissen, flockigen Niederschlag.

Der Ester, aus Methylphenylhydrazin und Diacetbernsteinsäureester entstehend, wurde bis jetzt nur als nicht krystallisirendes Oel erhalten.

C - Diphenylpyrrol $C_4H_2(C_6H_5)_2NH$ ¹⁰⁵). Entsteht aus Diphenyläthylendike-

ton mit Ammoniak ¹²⁴), aus Diphenylpyrrolcarbonsäureäther mit alkoholischem Kali, aus der Diphenylpyrrolcarbonsäure selbst durch Destillation über Kalk, ausserdem durch Erhitzen des Diphenacyls mit Ammoniumacetat und Eisessig oder mit alkoholischem Ammoniak auf 150° bis 160° ¹²⁵), endlich aus Pyrroldibenzoësäure durch Destilliren über Kalk ¹⁰⁵). — Gelblichweisse, mikroskopische Nadeln vom Schmelzpunkt $143,5^{\circ}$ ¹⁰⁵). Atlasglänzende Blätter (aus Eisessig oder verdünntem Alkohol) vom Schmelzpunkt 143° ¹²⁵), $138,5^{\circ}$ ¹²⁶). Bei hoher Temperatur unter geringer Zersetzung flüchtig, unlöslich in Wasser und in Alkalien, sehr wenig löslich mit rosenrother Farbe in verdünnter Salzsäure, leicht löslich mit rother Farbe in concentrirter Schwefelsäure, aus welcher es sich beim Verdünnen mit Wasser wieder ausscheidet. Beim Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure entsteht eine rothbraune Flüssigkeit, beim starken Erhitzen wird dieselbe rothviolett mit prächtig blauer Fluorescenz; beim Eingiessen in Wasser entsteht alsdann eine klare, violette Flüssigkeit mit intensiv blauer Fluorescenz ¹²⁵). Es ist ferner leicht löslich in Alkohol, Benzol, Nitrobenzol und Eisessig, in letzterem ebenfalls mit rosenrother Farbe, die beim Stehen in Blau und schliesslich in ein schmutziges Grün übergeht. (Diese Farbenercheinungen rühren indess nur von einer Verunreinigung her.) Der Dampf färbt einen mit Salzsäure befeuchteten Fichtenspahn schmutzig dunkelroth. Reductionsversuche mit Zinkstaub und Essigsäure, sowie mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor führten nicht zu krystallisirten Körpern ¹⁰⁵).

α - Diphenylpyrrolcarbonsäure $C_4H(C_6H_5)_2(CO_2H)NH$ ¹²⁶). Das schon durch Wasser leicht zersetzliche Amid der Säure entsteht beim Uebergiessen von Phenacylbenzoylessigester mit alkoholischem Ammoniak. — Orangegefärbte Nadeln

neten Menge Acetophenonacetessigester und Allylamin beim Erhitzen im verschlossenen Rohr auf 130°. Die Säure fällt nach der Verseifung durch Schwefelsäure aus der Kalisalzlösung körnig krystallinisch. — Prächtig glänzende, kurze, an beiden Enden zugespitzte Prismen (aus Benzol). Schmelzpunkt 158°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Eisessig.

(2)-Methyl-(1,5)-diphenylpyrrol $C_4H_2(CH_3)(C_6H_5)_2N \cdot C_6H_5$ ⁸⁶) entsteht beim Erhitzen der Carbonsäure auf über 226° . Baumartig verästelte Krystalle, beim Destillieren mit Wasserdampf, womit sie schwer flüchtig sind, erhalten. Farblose, grosse Tafeln aus Benzol und Ligroin, worin sie leicht löslich sind. Schmelzpunkt 84° .

(2)-Methyl-(1,5)-diphenylpyrrol-(4)-carbonsäure $\text{C}_4\text{H}(\text{CH}_3)(\text{CO}_2\text{H})(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{N}$ $\cdot \text{C}_5\text{H}_6$ ⁹⁶). Aus der Salzlösung beim Fälln. in Form weisser, krystallinischer Flocken, aus Lösungsmitteln in kleinen Nadeln. Schmelzpunkt 226°. Leicht löslich in Eisessig und Benzol.

Der Ester $C_{20}H_{19}NO_2$ entsteht bei kurzem Kochen von 1,5 Thln. Anilin in Eisessig gelöst mit 1 Thl. Acetophenonaceton. Kleine, bei 100^0 schmelzende Prismen (aus Benzol-Ligroin); ziemlich schwer löslich in Eisessig und verdünntem Alkohol.

(2)-Methyl-(5)-phenyl-(1)-o-tolylpyrrol $C_4H_2(CH_3)(C_6H_5)N \cdot C_7H_7$,⁹⁶ destilliert als blau fluorescirendes, schwach gelb gefärbtes Öl bei 325^0 bis 328^0 , erstarrt blättrig, schmilzt bei 44^0 , ist in Alkohol, Aether, Benzol und Ligroin sehr leicht löslich und daher schwierig kristallinit zu erhalten.

(2) - Methyl-(5)-phenyl-(1)-o-tolylpyrrol-(4)-carbonsäure $C_4H(CH_3)(C_6H_5)(CO_2H)NC_7H_7$ ⁹⁶⁾. Aus dem nicht kristallisierenden Ester (aus Acetophenonacetessigester und o-Toluidin) durch Verseifung erhältlich. Kleine Prismen, aus Alkohol; Schmelzpunkt 199⁰. Ziemlich leicht löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, Wasser ausgenommen.

(2)-Methyl-(5)-phenyl-(1)-p-tolylpyrrol $C_4H_2(CH_3)(C_6H_5)NC_6H_4CH_3$ ⁹⁶. Bei seiner Bildung aus der Carbonsäure zunächst zähes Oel, bei mehr als 350° siedend. Erstarrt leicht. Feine, concentrisch gruppierte Nadeln aus Alkohol; Tafeln aus Ligroin; auch in Benzol löslich. Schmelzpunkt 91°.

(2) - Methyl- (5) - phenyl- (1) - p-tolylpyrrol- (3) - carbonsäure $C_6H(C_6H_5)(C_6H_5)(CO_2H)N \cdot C_6H_4CH_3$ ⁹⁹). Blättchen, ähnlich der Benzoesäure aus Eisessig. Schmelzpunkt 227°. In Alkohol, Aether, Benzol und Eisessig leicht löslich.

Der Ester $C_{21}H_{21}NO_2$ bildet Blätter (aus Eisessig) oder zugespitzte Säulen (aus Benzol-Ligroin). Schmelzpunkt 115° .

Di-p-tolylpyrrol $C_{18}H_{17}N$ (127). Aus Ditoluyläthan mit Ammoniak und Eisessig.

(1, 2, 5)-Triphenylpyrrol $C_4H_2(C_6H_5)_2N \cdot C_6H_5^{106}$ entsteht durch Destillation

der Phenylpyrroldibenzoësäure mit Aetzkalk oder in etwas günstigerer Ausbeute mit Bariumoxyd und beim Erhitzen der Triphenylpyrrolcarbonsäure über Kalk. — Farblose Nadeln vom Schmelzpunkt 231° (auch 226° und 229°), 228° bis 229°¹²⁵). Daneben entsteht vielleicht noch ein Isomeres¹²⁶). Fast unlöslich in Alkohol und Aether, schwer löslich in Eisessig und Benzol, sehr leicht löslich in Nitrobenzol und Chloroform.

α-Triphenylpyrrol-β-carbonsäure $C_6H(C_6H_5)_2(CO_2H)N.C_6H_5$ ¹²⁵). Das Kalisalz entsteht erst bei mehrstündigem Kochen des Esters mit alkoholischem Kali. — Weisse, zu Kügelchen vereinigte Nadeln (aus Eisessig). Schmelzpunkt 273°. Sublimirt fast unzersetzt. Schwer löslich in den üblichen Lösungsmitteln. Mit Schwefelsäure erhitzt, erhält man eine rothbraune Lösung. Zeigt gleich dem Ester die Fichtensapnreaction nicht.

Ester $C_4H(C_6H_5)_2(CO_2C_2H_5)N.C_6H_5$ ¹²⁹). Durch halbstündiges Kochen von Phenacylbenzoylessigester mit Anilin und Eisessig. — Feine, schwach gelb gefärbte Nadeln (aus Eisessig). Schmelzpunkt 169^0 bis 170^0 . Ziemlich schwer löslich in den meisten Lösungsmitteln.

$$\text{Phenylpyrroldibenzoësäure } \text{CO}_2\text{H} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \underset{\text{N C}_6\text{H}_5}{\text{C} = \text{CH} - \text{CH} = \text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{COOH}}^{105})$$

bildet sich durch Erhitzen von Aethylendibenzoylcarbonsäure mit Anilin. — Fast farblose Kryställchen vom Schmelzpunkt 295° (uncorr.); unlöslich in Wasser, Aether, Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, sehr wenig löslich in siedendem Alkohol und Eisessig, etwas leichter löslich in siedendem Nitrobenzol.

Das Silbersalz $C_{24}H_{15}Ag_2NO_4$ bildet einen weissen, voluminösen Niederschlag und liefert mit Jodäthyl den

Ester $C_{28}H_{20}NO_4$ in bei 122° schmelzenden, gelblichweissen, glänzenden Nadeln, die in allen Lösungsmitteln, ausser Wasser, leicht löslich sind.

N-p-Tolyl-C-diphenylpyrrol, (1)-Tolyl-(2,5)-diphenylpyrrol $C_4H_2(C_6H_5)_2N.C_6H_4CH_3^{105}$. Aus p-Tolylpyrroidibenzoësäure durch Destillation mit Baryt. Hellgelbe, zu Büscheln vereinigte Nadeln. Schmelzpunkt 201° . Sehr wenig löslich in Alkohol und Eisessig, mehr in Benzol, Aether und Schwefelkohlenstoff, leicht löslich in Nitrobenzol und Chloroform.

(2,5)-Dimethyl-(1)- α -naphthylpyrrol $C_4H_2(CH_3)_2N.C_{10}H_7^{86}$. Krystalle, Schmelzpunkt 123° . Siedepunkt 300° bei 757 mm, 310° bis 315° (corr.). Leicht löslich in Aether, Alkohol, Chloroform, unlöslich in Wasser. Mit Wasserdämpfen destillirt es schwieriger als das methylirte oder phenylirte Dimethylpyrrol. Zeigt die Fichtenspahn- und die Laubenheimer'sche Reaction sehr schön. Die Quecksilberchloridverbindung ist käsig.

(2,5)-Dimethyl-(1)- α -naphthylpyrrol-(3,4)-dicarbonsäure $C_4(CH_3)_2(CO_2H)_2N.C_{10}H_7^{86}$. Centimeterlange Nadeln. Zersetzungspunkt 244° .

Neutrales Kaliumsalz $C_{18}H_{13}K_2NO_4$ entsteht bei der Verseifung des Esters. Seideglänzendes Pulver, unlöslich in Alkohol.

Neutrales Bariumsalz $C_{18}H_{13}BaNO_4$, moosartige Krystallcomplexe.

Saures Silbersalz $C_{18}H_{13}AgNO_4$, aus dem sauren Ammonsalz als weisser, flockiger, beim Kochen krystallinisch werdender Niederschlag erhalten.

Der Ester $C_{22}H_{23}NO_4$ bildet Krystalle, die bei 91° bis 92° schmelzen, und entsteht aus Diacetbernsteinsäureester mit Naphtylamin.

(2,5)-Dimethyl-(1)- β -naphthylpyrrol $C_4H_2(CH_3)_2N.C_{10}H_7^{86}$. — Krystalle vom Schmelzpunkt 71° . Siedepunkt 330° bei 756 mm (341° corr.). Gleicht in allen Eigenschaften dem Phenylmethylpyrrol; löslich in Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol; unlöslich in Wasser und Alkalien. Wird von Säuren schwer verharzt. Fichtenspahn- und Laubenheimer'sche Reaction ausgezeichnet. Quecksilberchlorid liefert eine käsiges Doppelverbindung.

(2,5)-Dimethyl-(1)- β -naphthylpyrrol-(3,4)-dicarbonsäure $C_4(CH_3)_2(CO_2H)_2N.C_{10}H_7^{84,86}$. Zersetzungspunkt 260° . Schwer löslich in den meisten Lösungsmitteln.

Neutrales Bariumsalz $C_{18}H_{13}BaNO_4$, mikrokristallinisches Pulver. — Saures Bariumsalz $(C_{18}H_{13}NO_4)_2Ba$ bildet einen weissen, flockigen, nach kurzer Zeit krystallinisch werdenden Niederschlag.

Der Ester besteht aus hübschen Nadeln; Schmelzpunkt 124° . Verharzt grösstentheils beim Erhitzen mit 20proc. Salzsäure im Rohr auf 100° .

(2)-Methyl-(5)-phenyl-(1)- α -naphthylpyrrol $C_4H_2(CH_3)(C_6H_5)N.C_{10}H_7^{86}$. Zuerst dickflüssiges Oel, das über 360° siedet. Krystallisirt in Blättchen vom Schmelzpunkt 74° . Leicht löslich in Benzol, Ligroin und Alkohol.

(2)-Methyl-(5)-phenyl-(1)- α -naphthylpyrrol-(3)-carbonsäure $C_4H(CH_3)(C_6H_5)(CO_2H)N.C_{10}H_7$. Der ölige Ester wird durch Erhitzen von Acetophenonacetessigester mit α -Naphtylamin auf 130° erhalten. Die Säure bildet bei 244° schmelzende, in Alkohol, Benzol und Eisessig leicht lösliche Nadeln.

(2)-Methyl-(5)-phenyl-(1)- β -naphthylpyrrol $C_4H_2(CH_3)(C_6H_5)NC_{10}H_7^{86}$. Feine, weisse, concentrisch gruppirte Nadeln (aus Alkohol), Schmelzpunkt 52° . In Alkohol Benzol und Ligroin leicht löslich.

(2)-Methyl-(5)-phenyl-(1)- β -naphthylpyrrol-(3)-carbonsäure $C_4H(CH_3)(C_6H_5)(CO_2H)NC_{10}H_7$. — Kleine, weisse Nadeln vom Schmelzpunkt 249° . In Alkohol und Eisessig löslich. Das Kaliumsalz scheidet sich als eine voluminöse, aus mikroskopischen Nadeln bestehende Masse beim Verseifen des

Esters $C_{24}H_{21}NO_2$ ab. Hübsche, glitzernde Blättchen, die sich fettig anfühlen und bei 115° schmelzen. In Alkohol mässig löslich.

Aus den Diketonen, Acetonylacetone und Acetophenonacetessigester, entstehen durch Einwirkung gewisser Diamine Producte, die sich von einem

Dipyrrol

ableiten. Hierher gehören:

N-Aethylen- α -tetramethyldipyrrol $C_2H_4[N.C_4H_2(CH_3)_2]_2^{98}$. Entsteht aus Aethylen-diamin und Acetonylacetone. Weisses, perlmutterglänzende Blättchen. Schmilzt bei 125° bis 126° ; sublimirt bei vorsichtigem Erhitzen unzersetzt und ist

mit Wasserdämpfen flüchtig. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol und Ligroin. Mineralsäuren lösen langsam in der Kälte, rascher beim Erwärmen unter Rothfärbung. Zeigt die Fichtenspahnreaction mit carminrother, die Laubenheimer'sche Reaction mit Purpurfarbe. Das Platindoppelsalz ist von gelber Farbe.

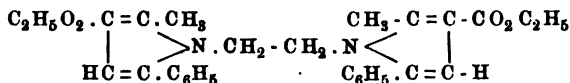
N-Trimethylen- α -tetramethyldipyrrol $C_8H_6[NC_4H_2(CH_2)_2]_2$ ⁹⁸⁾, aus Trimethylen-diamin und Acetonylaceton. Krystallinisch, schwach gelblich. Schmelzpunkt 76^0 bis 77^0 . Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Aether; concentrirte Mineralsäuren und auch Essigsäure lösen unter Rothfärbung. Zeigt die Laubenheimer'sche und die Fichtenspahnreaction. Die Platinverbindung ist gelb.

***N*-p-Diphenylen-*a*-tetramethyldipyrrol** (C_6H_5)₂[NC₄H₄(CH₃)₂]₂⁸⁶⁾. Aus Benzidin und Acetylaceton. Farblose Tafeln. Mässig leicht löslich in Aether, Alkohol, Benzol, Ligroin, leicht löslich in Chloroform. Sehr lichtempfindlich. Zersetzt sich in Lösung, namentlich beim Erwärmen sehr rasch. Bräunt sich bei 130° und zersetzt sich bei noch höherer Temperatur. Giebt die Laubenheimer'sche sowie die Fichtenspahnreaction.

N-Äthylen- α -dimethyldiphenyldipyrrol $\text{C}_2\text{H}_4 [\text{NC}_4\text{H}_2(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)]_2$ ist nicht näher untersucht. Entsteht aus

N-Aethylen- α -dimethyldiphenyldipyrrol- β -dicarbonsäure $C_2H_4[NC_4H(CH_3)(C_6H_5)(COOH)]_2$ ⁹⁶⁾. Wird durch Verseifen des Esters erhalten. Weiße Flocken, bei 181° schmelzend. Bei höherem Erhitzen spaltet sich Kohlensäure ab. In den meisten Lösungsmitteln unlöslich; in Alkohol, Eisessig und konzentrierter Salzsäure schwer löslich.

Der Ester $C_2H_4[N C_4H(CH_3)(C_6H_5)(CO_2C_2H_5)]_2$ entsteht aus Aethylendiamin und Acetophenonacetessigester und besitzt die Constitution



Prachtvoll schillernde Blättchen. Schmelzpunkt 197°. Destillirt bei höherer Temperatur als hellgelbes, krystallinisch erstarrendes Oel. Ist etwas lichtempfindlich. Löst sich leicht in Alkohol, Benzol, Chloroform und Eisessig, dagegen nicht in Wasser und Ligroin. Auch in Salzsäure nicht löslich, wohl aber in Salpetersäure und Schwefelsäure, woraus der Ester durch Wasser wieder gefällt werden kann. Zeigt die Fichtenspahnreaction nicht, wohl aber die Laubenheimer'sche Reaction.

N-m-Phenylen- α -dimethyldiphenyldipyrrol- β dicarbonsäureester $C_6H_5[N(C_6H_4(CH_3)(C_6H_5)(CO_2C_2H_5))_2]^{38)}$ entsteht aus m-Phenylendiamin und Acetophenontetracessiger. Feine, bei 185° schmelzende weisse Nadeln; leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln (Wasser aufgenommen). Der Ester wird von Salzsäure nicht, dagegen von Schwefelsäure aufgenommen. Zeigt nur die Laubenheimer'sche, nicht die Fichtensapnreaction.

N-p-Diphenylen- α -dimethyldiphenyldipyrrol- β -dicarbonsäureester (C_6H_5)₂[N(C₄H(C₆H₅)(C₆H₅)(C₂C₂H₅)₂)⁹⁸). Entsteht aus Benzidin und Acetophenonacetessigester in Form haarfeiner, gelblicher Nadeln vom Schmelzpunkt 178° bis 179°. Leicht löslich in Aether, Benzol, Ligroin, Chloroform, etwas schwierig in Alkohol und Eisessig löslich. Schwefelsäure löst die Substanz in der Kälte unzeretzt. Von concentrirter Salzsäure wird sie nicht angegriffen; daher zeigt dieselbe auch die Fichtensapnreaction nicht. Durch Verseifen entsteht ein krystallinisches Kaliumsalz, aus welchem die freie Säure herzustellen noch nicht gelang.

1-Toluylen-di-(2,5)-dimethylpyrrol entsteht als Öl, wahrscheinlich beim Erhitzen der

1-Toluylen-di-(2,5)-dimethylpyrrol-(3,4)-dicarbonsäure $C_6H_2(CH_3)_2[N_4C(CH_3)_2(CO_2H)_2]_2$ ⁸⁶⁾. — Krystalle. Zersetzungspunkt 247° bis 248°. Schwer löslich in Alkohol und Aether, unlöslich in Wasser und verdünnten Säuren. — Das neutrale Kaliumsalz $C_{23}H_{18}K_4N_2O_8$ ist ein weisses, in Alkohol unlösliches Krystallpulver.

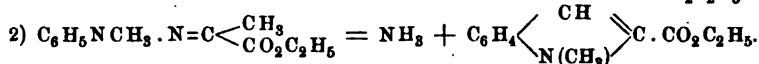
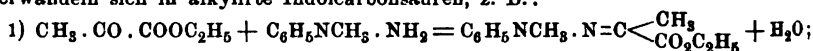
Der Ester wurde bis jetzt nicht krystallisiert, sondern nur als blau fluorescirendes Öl durch Erhitzen von *m*-Toluyldiamin mit überschüssigem Diacetbernsteinsäureester im Einschmelzrohr auf 150° bis 160° erhalten.

Anhang.

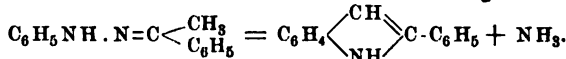
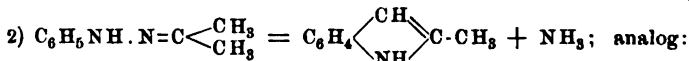
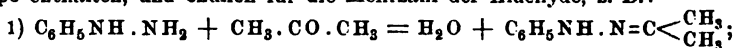
Indole.

Im Anhang an das Pyrrol mögen hier noch einige Nachträge über Indole Platz finden, welche seit dem Erscheinen des Artikels „Indol“ (Bd. III, S. 786) durch die von E. Fischer¹⁾ angegebene Methode zur Synthese von Indolderivaten nothwendig geworden sind.

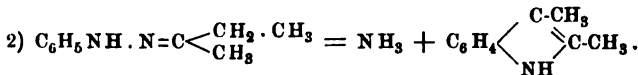
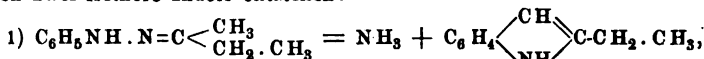
Die Verbindungen der Benztraubensäure mit den secundären Hydrazinen verlieren, mit verdünnten Säuren erwärmt, die Elemente des Ammoniaks und verwandeln sich in alkylirte Indolcarbonsäuren, z. B.:



Die primären Hydrazine und die Verbindungen der Hydrazine mit den gewöhnlichen Ketonen und Aldehyden werden nicht durch blosse Behandlung mit Säuren, sondern erst beim Schmelzen mit Chlorzink, einem ammoniakentziehenden Mittel, in die entsprechenden Indolderivate übergeführt. Diese Methode ist brauchbar für die primären und secundären aromatischen Hydrazine, ferner für alle gesättigten Ketone und Ketonensäuren, welche neben dem Carbonyl eine Methyl- oder Methylengruppe enthalten, und endlich für die Mehrzahl der Aldehyde, z. B.:



Enthalten die Ketone neben dem Carbonyl zugleich Methyl und Methylen, so können zwei isomere Indole entstehen:

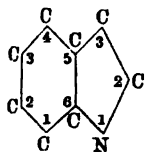


Der Versuch hat gezeigt, dass der letztere, durch Formel 2 versinnbildlichte Vorgang stets der überwiegende ist, dass aber der erstere niemals ganz vermieden werden kann. Das Gelingen der Chlorzinkschmelze hängt wesentlich von den Mengen-, Temperatur- und Zeitverhältnissen ab. Die eben beschriebenen Reactionen sind Gegenstand eines deutschen Reichspatents⁵⁹⁾.

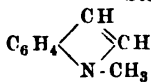
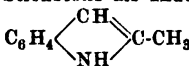
Indole etc.: ¹⁾ E. Fischer, Ann. Chem. 236, S. 116. — ²⁾ E. Fischer, Ber. 1886, S. 1563. — ³⁾ E. Fischer u. Hess, Ebend. 1884, S. 559. — ⁴⁾ Lipp, Ebend. 1884, S. 2507. — ⁵⁾ Baeyer u. Jackson, Ebend. 1880, S. 187. — ⁶⁾ Jackson, Ebend. 1881, S. 879. — ⁷⁾ Treadwell, Ebend. 1881, S. 1466. — ⁸⁾ Ciamicias, Ebend. 1886, S. 3028. — ⁹⁾ E. Fischer, Ebend. 1886, S. 2988. — ¹⁰⁾ Brieger, J. pr. Chem. [2] 17, S. 129; Ber. 1877, S. 1027. — ¹¹⁾ Nencki, J. pr. Chem. [2] 17, S. 98. — ¹²⁾ E. u. H. Salkowski, Ber. 1879, S. 651. — ¹³⁾ Wälcchli, Ebend. 1878, S. 509. — ¹⁴⁾ Brieger, Ebend. 1879, S. 1985. — ¹⁵⁾ Nencki, Ebend. 1879, S. 2387. — ¹⁶⁾ Nencki, Ebend. 1880, S. 2002. — ¹⁷⁾ Brieger, Ebend. 1880, S. 2238. — ¹⁸⁾ E. u. H. Salkowski, Ebend. 1885, S. 79 R. u. S. 410 R. — ¹⁹⁾ Tappeiner, Ebend. 1881, S. 2382. — ²⁰⁾ Baeyer, Ebend. 1880, S. 2339. — ²¹⁾ O. Fischer u. German, Ebend. 1883, S. 710. — ²²⁾ Fileti, Ebend. 1883, S. 2927. — ²³⁾ E. u. H. Salkowski, Ebend. 1880, S. 189, 2217. — ²⁴⁾ E. u. H. Salkowski, Ebend. 1885, S. 411 R. — ²⁵⁾ Pictet, Ebend. 1886, S. 1063. — ²⁶⁾ Degen, Ann. Chem. 236, S. 151. — ²⁷⁾ Roder, Ebend. 236, S. 164. — ²⁸⁾ Schlieper, Ebend. 236, S. 174. — ²⁹⁾ Arheidt, Ebend. 239, S. 206. — ³⁰⁾ Pfülf, Ebend. 239, S. 220. — ³¹⁾ Raschen, Ebend. 239, S. 223. — ³²⁾ Schlieper.

Was die Nomenclatur betrifft, so macht E. Fischer zur Baeyer'schen Bezeichnungsweise (s. unter Nomenclatur, Bd. IV, S. 791) folgenden Vorschlag.

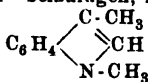
Der stickstoffhaltige Ring des Indols, welcher nichts anderes ist als ein Pyrrolring, erhält das Symbol „Pr“, und die Zählung der Glieder beginnt im Pyrrolring mit dem Stickstoff und im Benzolring mit dem correspondirenden Kohlenstoffatom im Sinne des nebenstehenden Schemas.



Da aber bisher in den stickstoffhaltigen Ringen, z. B. beim Chinolin, der Stickstoff nicht mitgezählt wurde, so erscheint es zweckmässig, um Irrthümer zu vermeiden, der Zahl für die Stellung des Stickstoffs als Index ein „n“ beizufügen, z. B.:

Pr 1ⁿ-Methylindol

Pr 2-Methylindol



Pr 1,3-Dimethylindol

Vergleicht man die verschiedenen Indole, so gelangt man zu folgenden Resultaten:

1) Der fäcalartige Geruch des Indols findet sich am stärksten beim Skatol, ferner bei den Mono- und Dimethylverbindungen mit Ausnahme derjenigen, welche das Methyl am Stickstoff enthalten. Diese letzteren erinnern, was Geruch anlangt, an Methylanilin. Durch den Eintritt von Phenyl und Naphtyl wird die Flüchtigkeit und der Geruch des Indols aufgehoben.

2) Sämmtliche Indolderivate verbinden sich mit Pikrinsäure zu charakteristischen, in der Regel in feinen, rothen Nadeln aus heissem Benzol krystallisirenden Verbindungen.

3) Alle Indole, die Carbonsäuren nicht ausgenommen, werden durch Zinkstaub und Salzsäure in Hydrobasen verwandelt.

4) Die Fichtenholzreaction fehlt den Carbonsäuren und denjenigen Alkylderivaten, bei welchen die Wasserstoffatome Pr2 und Pr3 gleichzeitig substituiert sind. Die übrigen Derivate geben die Reaction nur mit verschiedener Schärfe und mit bemerkbar verschiedener Färbung.

5) Sehr verschieden ist das Verhalten der Indolderivate der salpetrigen Säure gegenüber. Indol liefert bei Gegenwart von Salpetersäure Nitrosoindolnitrat. Aehnlich verhält sich das Pr 1ⁿ-Methylindol; Pr 2-Methyl- und Phenylindol geben complicirte Producte. Die Pr3 oder Pr2,3 substituirten Indole liefern einfache Nitrosamine. Bemerkenswerth ist, dass Pr1,2,3-Trimethylindol leicht von salpetriger Säure angegriffen wird.

Indol s. Bd. III, S. 786.

Pr-2-Indolcarbonsäure, α-Indolcarbonsäure $\text{C}_6\text{H}_4\text{C}(\text{CH}=\text{NH})\text{CO}_2\text{H}$. Die

Indolcarbonsäure ist aus der Phenylhydrazinbrenztraubensäure nicht darstellbar; dagegen entsteht der Ester ziemlich glatt durch Behandlung des Phenylhydrazin-

- Ebend. 239, S. 229. — ³³) Wenzig, Ebend. 239, S. 240. — ³⁴) E. Fischer, Ber. 1886, S. 1566. — ³⁵) E. Fischer u. Steche, Ann. Chem. 242, S. 348; Ber. 1887, S. 818, 2199. — ³⁶) Steche, Ann. Chem. 242, S. 367. — ³⁷) E. Fischer, Ebend. 242, S. 372; Ber. 1886, S. 2988. — ³⁸) Wagner, Ann. Chem. 242, S. 383. — ³⁹) E. Fischer u. Wagner, Ber. 1887, S. 815. — ⁴⁰) Stöhr, Ebend. 1887, S. 810. — ⁴¹) Hegel, Ann. Chem. 232, S. 214. — ⁴²) Antrick, Ebend. 227, S. 362. — ⁴³) Wolff, Ber. 1887, S. 427; 1888, S. 123. — ⁴⁴) E. Fischer u. Schmidt, Ber. 1881, S. 1071. — ⁴⁵) Möhlau, Ebend. 1882, S. 2480; 1888, S. 510. — ⁴⁶) Möhlau, Ebend. 1882, S. 2490. — ⁴⁷) Magnanini, Ebend. 1887, S. 2608. — ⁴⁸) Ciamician u. Magnanini, Ebend. 1888, S. 671. — ⁴⁹) E. Fischer u. Theodor Schmidt, Ebend. 1888, S. 1811. — ⁵⁰) Ciamician u. Magnanini, Ebend. 1888, S. 1925. — ⁵¹) W. Wislicenus u. Arnold, Ebend. 1887, S. 3396. — ⁵²) Ciamician u. Zatti, Ebend. 1888, S. 1929. — ⁵³) Magnanini, Ebend. 1888, S. 1936. — ⁵⁴) Magnanini, Ebend. 1888, S. 1940. — ⁵⁵) Trenkler, Ann. Chem. 248, S. 106. — ⁵⁶) Colmann, Ebend. 248, S. 114. — ⁵⁷) Wolff, Ber. 1888, S. 3360. — ⁵⁸) Nencki und Berlinerblau, D.R.P. 40889, Kl. 22; Ber. 1887, Ref. S. 753. — ⁵⁹) Farbwerke, Meister, Lucius u. Brüning, D.R.P. 38784, Kl. 21.

brenztraubensäureesters (Methyl- oder Aethyl-) mit Chlorzink (daneben bildet sich auch schon etwas freie Säure). Die freie Säure wird aus dem Ester durch 5 bis 10 Minuten langes Kochen mit mässig verdünnter Kalilauge unter Zugabe von etwas Alkohol erhalten¹⁾. Sie entsteht ausserdem durch Oxydation von Acetyl-methylketol, noch besser von Methylketol selbst mit schmelzendem Kali^{48) 52)}. — Lange, feine, nahezu farblose Nadeln (aus Wasser); seidigglänzende Blättchen (aus Benzol). Beginnt bei 186° zusammenzusintern und schmilzt vollständig bei 206° bis 201° zu einer roth gefärbten Flüssigkeit, in welcher eine schwache Gasentwicklung zu beobachten ist¹⁾. Schmelzpunkt 203° bis 204°⁵²⁾. Destillirt bei raschem Erhitzen grösstentheils unzersetzt. In heissem Wasser ziemlich schwer, in Alkohol und Aether sehr leicht löslich. Ueber den Schmelzpunkt erhitzt, bis etwa 230°, oder durch Erhitzen mit Wasser auf 200° zerfällt die Säure langsam in Kohlensäure und Indol. Den Fichtenspahn färbt die Indolcarbonsäure nicht. Mit Salpetersäure (1,4 spec. Gew.) in Eisessiglösung behandelt, liefert sie nach einiger Zeit kleine, gelb gefärbte Krystalle, die sich in Alkalien mit tiefrother Farbe lösen¹⁾. Gibt mit Isatin und Schwefelsäure eine violettrothbraune Färbung, die kalt gesättigte wässrige Lösung giebt mit Eisenchlorid eine braune Fällung, mit Bleizucker einen nicht allzu reichlichen Niederschlag. Die neutrale Ammonsalzlösung giebt mit Kupferacetat eine apfelgrüne Fällung⁵²⁾.

Die Alkalisalze werden durch concentrirte Alkalilaugen krystallinisch gefällt. Das Silbersalz bildet einen weissen, flockigen Niederschlag. Bariumsalz, in heissem Wasser ziemlich schwer löslich, fällt beim Erkalten in feinen, glänzenden Blättchen aus.

Pikrat, feine, goldgelbe Nadeln. Methyl ester $C_6H_5(CH_3)NO_2$ ⁵³⁾, aus dem Silbersalz mit Jodmethyl und aus der methylalkoholischen Säurelösung mit Salzsäuregas. — Kleine, farblose Nadeln, bei 151° bis 152° schmelzend.

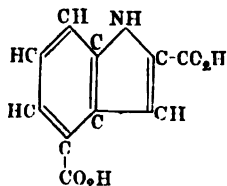
Aethyl ester, farblose, prismatische Krystalle.

Durch Kochen der Pr2-Indolcarbonsäure mit Essigsäureanhydrid am Rückflusskühler entsteht ein dem Pyrocoll ähnliches Iminanhydrid C_9H_5NO . — Gelbe, seidigglänzende Nadeln, in den gebräuchlichen Lösungsmitteln fast unlöslich. Schmelzpunkt 312° bis 315°. Wird selbst durch längeres Kochen mit starker Kalilauge nicht angegriffen, durch warme alkoholische Kalilösung aber leicht verseift.

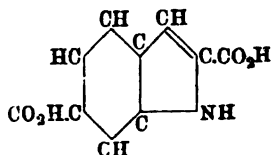
Pr3-Indolcarbonsäure, β -Indolcarbonsäure $C_6H_4 \begin{matrix} \nearrow C.CO_2H \\ \searrow CH \\ | \\ NH \end{matrix}$ ⁵²⁾. Aus

Skatol durch Schmelzen mit Kali neben Indol und α -Indolcarbonsäure. — Fast weisses, krystallinisches Pulver, farblose Blättchen aus Wasser. Der Schmelzpunkt hängt sehr von der Art des Erhitzens ab. Zersetzt sich unter Gasentwicklung gegen 214°. Wenig löslich selbst in siedendem Wasser und in Benzol, leichter in Essigäther, Aether und Alkohol, fast unlöslich in Petroläther. Die Pr3-Indolcarbonsäure ist viel weniger beständig als die Pr2-Säure. Sie zerfällt beim raschen Erhitzen in Indol und Kohlensäure und sublimirt dabei nur zum geringsten Theil, während die letztere fast unzersetzt destillirt. Beim Kochen der wässrigen Lösung tritt starker Indolgeruch auf und die Dämpfe röthen lebhaft den mit Salzsäure benetzten Fichtenspahn. Die ammoniakalische Lösung zerfällt nicht leichter als die wässrige. Gibt in ätherischer Lösung keine Verbindung mit Pikrinsäure, mit Isatin und Schwefelsäure eine violettbraune Lösung. Die kalt gesättigte wässrige Lösung wird von Bleizucker kaum gefällt und giebt mit Eisenchlorid eine dunkelbraune Färbung. Die Ammonsalzlösung giebt mit Bleizucker eine weisse, mit Eisenchlorid eine braune, mit Kupferacetat eine hellgrüne, im Ueberschuss des Fällungsmittels lösliche Fällung.

Indoldicarbonsäure²⁷⁾



oder



Aus Indoldicarbonsäuremonoäthylester durch Verseifung. — Feine Nadeln, aus Alkohol und Eisessig. Schmilzt beim Erhitzen über 250° unter Gasentwicklung

und Verkohlung und liefert dabei wahrscheinlich Indol. In heissem Alkohol und Eisessig ziemlich leicht löslich, in Wasser und Aether schwer. Von verdünntem Alkali und Ammoniak wird sie leicht aufgenommen. Silbernitrat erzeugt einen flockigen Niederschlag.

Monoäthylester $C_{12}H_{11}NO_4$ ²⁷⁾ entsteht hauptsächlich durch Behandlung des Metahydrazinbenzoëbrenztraubensäurediäthylesters $C_6H_4(CO_2C_2H_5).NH.N:C(CH_3)CO_2C_2H_5$ mit Chlorzink. Schwach gelb gefärbte Nadelchen aus Aether. Schmilzt über 250°; verkohlt dabei zum grössten Theil und liefert ein die Fichtenspahnreaction zeigendes Destillat. In heissem Alkohol ziemlich leicht, in Aether ziemlich schwer, in Wasser sehr schwer löslich. Ziemlich leicht löslich in Ammoniak und verdünntem Alkali; concentrirte Natronlauge fällt das Natriumsalz. Silbersalz, flockiger Niederschlag, der sich beim Kochen mit Wasser zersetzt.

Homologe des Indols.

Pr 1 n - Methylindol $C_8H_4 \begin{matrix} \text{CH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N} \cdot \text{CH}_3 \end{matrix} \text{CH}$. Durch Erhitzen der *Pr 1 n - Methylindol-*

carbonsäure im Oelbad auf 205°, bis die Kohlensäureentwicklung beendet ist. Das dabei entstehende Oel wird mit Wasserdampf destillirt, mit Aether extrahirt, getrocknet und fractionirt ³⁾. — Ferner durch 3- bis 4stündiges Erhitzen von Orthomethylamidochlorstyrol mit Natriumalkoholat auf 130° bis 140° ⁴⁾. — Schwach gelb gefärbtes Oel von schwachem, an die aromatischen Basen erinnernden Geruch, der mit dem des Indols wenig Aehnlichkeit besitzt. Siedepunkt 239° (Quecksilberfaden ganz im Dampf ³⁾), 240° bis 241° bei 720 mm Druck ⁴⁾. Erstarrt bei -20° noch nicht. Spec. Gewicht bei 0° 1,0707 ⁴⁾. In Wasser fast unlöslich, in Alkohol, Aether, Benzol leicht löslich. Besitzt nur schwach basische Eigenschaften, wie das Indol selbst. Concentrirte Salzsäure löst dasselbe; aber durch Wasser erfolgt wiederum Ausscheidung. Durch Erhitzen mit Salzsäure oder beim Lösen in concentrirter Schwefelsäure tritt Verharzung ein. Mit Salzsäure auf einen Fichtenspahn gebracht, erzeugen selbst Spuren des Methylindols noch eine schöne, rothviolette Färbung. Durch salpetrige Säure entstehen verschiedene Producte, aus welchen sich ein in feinen, grünen Nadeln krystallisirender Körper vom Schmelzpunkt 237° isoliren lässt. Durch Oxydation mit Natriumhypochlorit oder -bromit entstehen zunächst halogenirte Producte (im letzteren Falle Dibrom-methyloxindol ⁵⁾), die bei Behandlung mit alkoholischem Kali das Halogen abgeben und Methylpseudoisatin liefern ³⁾. Die wässrige Lösung giebt mit rauchender Salpetersäure eine rothe Färbung; nach kurzer Zeit scheiden sich Flocken aus. Brenztraubensäure liefert mit Methylindol eine Säure ³⁷⁾.

Pikrat $C_9H_9N \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$. Aus Methylindol und Pikrinsäure in Benzol- oder Aetherlösung. — Schöne, rothe Nadeln vom Schmelzpunkt 150°. Leicht löslich in heissem Benzol, schwer in Aether. Wird von Wasser, besonders in der Wärme, rasch zersetzt ^{3) 4)}.

Acetyl-*Pr 1 n - Methylindol*. Aus Methylindol und Essigsäureanhydrid und etwas Chlorzink. Dem Acetylmethylketol ähnlich ^{9) 37)}.

Phthalyl-*Pr 1 n - Methylindol* $C_{26}H_{20}N_2O_2$ ³⁷⁾. Aus Methylindol und Phthal-säureanhydrid. Farblose Prismen. Schmelzpunkt 300°. In Wasser und verdünnten Alkalien unlöslich. In Aether und Alkohol sehr schwer löslich; in heissem Aceton beträchtlich löslich.

Benzyliden *Pr 1 n - Methylindol* $C_6H_5CH=(C_6H_5N)_2$. Aus Benzaldehyd und *Pr 1 n - Methylindol* bei 100° in Gegenwart einer kleinen Menge Chlorzink. Schmelzpunkt 197° ⁹⁾. Krystallisirt aus Aceton. In Wasser unlöslich, in Alkohol und Aether schwer, in heissem Aceton und Eisessig leicht löslich. Fichtenspahn wird roth gefärbt; durch Eisenchlorid wird die Eisessiglösung roth ³⁷⁾.

Pr 1 n - Methylindolcarbonsäure $C_8H_5N(CH_3)(CO_2H)$ ³⁾. Entsteht durch Erwärmen von Methylphenylhydrazinbrenztraubensäure mit der 15fachen Menge Salzsäure (10 proc.). — Weisse Nadeln, aus Alkohol. Schmelzpunkt 212°. Fast unlöslich in kaltem Wasser, in heissem Wasser schwer, ziemlich leicht löslich in heissem Alkohol, Aether und Benzol. In Alkalien und Ammoniak leicht löslich und durch Säuren wieder fällbar. Concentrirte Mineralsäuren lösen mit rother Farbe. Von Natriumamalgam wird die Säure nicht verändert. Kaliumpermanganat zerstört schon in der Kälte. Bei raschem Erhitzen destillirt die Säure zum Theil unzersetzt; beim längeren Erhitzen spaltet sie sich in Kohlensäure und Methylindol.

Hydro-*Pr 1 n - Methylindol* $C_9H_{11}N$ ³³⁾. Aus Methylindol mit Zinkstaub und Salzsäure. Dem Hydromethylketol ähnlich riechendes Oel, bei 216° unter

einem Druck von 728 mm siedend. In Wasser schwer, in Alkohol und Aether leicht löslich; mit Wasserdampf ziemlich leicht flüchtig. Die Salze mit Mineralsäuren sind leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer löslich ist das Chloroplatinat $(C_6H_{11}N.HCl)_2PtCl_4$. Gelbe Nadelchen, die sich beim Kochen mit Wasser zersetzen. — Oxalat, kleine, farblose Prismen, Schmelzpunkt 103° bis 105° . — Pikrat, schöne, gelbe, rautenförmige Tafeln. Schmelzpunkt 155° . — Liefert mit salpetriger Säure ein Product, aber kein Nitrosamin.

Pr 2-Methylindol, Methylketol $C_6H_4 \begin{matrix} \text{CH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N} \quad \text{H} \end{matrix} \text{C} \cdot \text{CH}_3$. Entsteht durch Reduction

von Orthonitrobenzylmethylketon ^{6) 6)} und durch Verschmelzen von 1 Thl. Acetophenylhydrazin mit 5 Thln. gepulvertem, trockenem Chlorzink zunächst auf dem Wasserbade, dann im Oelbad bei 180° . Die Schmelze wird mit Wasser bis zur völligen Lösung des Chlorzinks auf dem Wasserbad behandelt und die gesammte Flüssigkeit mit Dampf destillirt. Das übergehende Methylketol wird filtrirt, über Schwefelsäure getrocknet und aus Ligroin umkrystallisirt ¹⁾. Wie Indol aus Anilin und Monochloraldehyd, so bildet sich Methylketol aus Anilin und Monochloracetone ⁵⁶⁾. — Indolähnlich, aber nicht so intensiv riechende Nadeln (aus Wasser), Blättchen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzpt. 59° ⁶⁾, 60° . Siedep. 272° , Quecksilberfaden ganz im Dampf bei 750 mm ¹⁾. Dampfdichte 4,75 (ber. 4,54) ⁷⁾. In heissem Wasser schwer löslich, leicht in Alkohol und Aether ⁵⁾. Färbt einen mit Salzsäure befeuchteten Fichtenspahn roth. In wässriger Lösung erzeugt Bromwasser oder eine angesäuerte Chlorkalklösung eine blaue, sofort wieder verschwindende Färbung ⁵⁾. Im nicht ganz reinen Zustande färbt sich das Methylketol an der Luft nach einiger Zeit durch Oxydation rothbraun, rascher erfolgt die gleiche Veränderung durch Eisenchlorid oder Chromsäure. Vom Indol unterscheidet sich dieses Methylindol durch sein Verhalten zu salpetriger Säure. Die Eisessiglösung mit Nitrit versetzt, färbt sich dunkelroth und auf Zugabe von Wasser fällt ein rothbraun gefärbter Niederschlag. Diese Substanz ist kein Nitrosoprodukt und lässt sich durch Reduction nicht wieder in Methylketol zurückverwandeln ¹⁾. In wässriger Lösung entsteht ein ähnlicher Körper. Durch Oxydation mittelst Kaliumpermanganat entsteht

Acetyl-o-amidobenzoësäure $C_6H_4 \begin{matrix} \text{NH} \cdot \text{COCH}_3 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{COOH} \end{matrix}$. Durch Reduction mittelst Zinn und Salzsäure bildet sich Hydromethylketol ⁶⁾, durch Behandlung mit Chloroform und Alkali und durch Erhitzen mit Salzsäure auf 200° entstehen Chinolinderivate. Mit Isatin, Phenanthrenchinon, Glyoxal liefert Methylketol gleich dem Pyrrol Farbenreactionen ⁶⁾. Durch längeres Erhitzen mit Jodmethyl auf 100° entsteht Dimethyldihydrochinolin und Monomethyldihydrochinolin, mit Jodäthyl entstehen auf diese Weise Aethylmethylketol und Aethyldimethyldihydrochinolin ⁵⁵⁾. Durch 6- bis 7stündiges Erhitzen mit concentrirter Salzsäure auf 220° bis 230° bildet sich Methylchinolin, durch Einwirkung von Chloroform und Bromoform bei Gegenwart von Natriumalkoholat entsteht Chlor- resp. Bromchinaldin $CH_3:Cl = \alpha:\beta$ ^{47) 54)}, beim Schmelzen mit Kali Pr 1-Indolcarbonsäure ⁴⁸⁾.

Das Pikrat krystallisirt in gelbrothen, das Platindoppelsalz $(C_6H_9N.HCl)_2PtCl_4 \cdot 3H_2O$ in gelben Nadeln, die sich schon durch kaltes Wasser in die Componenten, beim Erhitzen unter tiefer Rothfärbung und Verbreitung eines stechenden Geruchs weiter spalten. — Eine Verbindung mit Salzsäure ist noch nicht erhalten worden, wohl aber mit Jodwasserstoffsäure $C_6H_{10}NJ$, durch Einleiten von Jodwasserstoffgas in eine ätherische Lösung von Methylketol. Dieselbe spaltet sich ausserordentlich leicht in die Componenten ⁵⁸⁾.

n-Acetylmethylketol, Pr 1ⁿ-Acetyl-2-methylindol $C_6H_4 \begin{matrix} \text{CH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N} \cdot C_2H_5O \end{matrix} \text{C} \cdot \text{CH}_3$ ⁵³⁾.

Bildet sich in geringer Menge neben Acetyl-Pr 2-Methylketol. Schwach gelbliches Oel vom Siedepunkt 200° bis 210° bei 40 mm Druck. Wird bei -15° noch nicht fest. Geht durch Kochen mit concentrirter Kalilösung in Methylketol und Essigsäure über.

Acetyl-Pr 2-Methylindol, Acetylmethylketol $C_6H_9N \cdot C_2H_5O$ ⁶⁾ entsteht neben einer halbfesten Masse beim Behandeln des Methylketols mit Essigsäureanhydrid und entwässertem Natriumacetat ⁶⁾ und aus Methylketol und Acetylchlorid. Hierbei entsteht ein unbeständiger Farbstoff ⁵³⁾. — Farblose Nadeln, aus Aceton. Schmelzpt. 195° bis 196° . Leicht löslich in Alkohol, nur wenig in Wasser. Besitzt schwach basische Eigenschaften, löst sich in concentrirter Salzsäure auf, durch Wasser erfolgt indess Spaltung. Auch das Platindoppelsalz erleidet schon durch Wasser Zersetzung. Durch Kochen mit Salzsäure, nicht aber durch

Natronlauge tritt Methylketol auf⁶⁾. Die Acetylgruppe sitzt nicht am Stickstoff, sondern an einem der Kohlenstoffatome (wahrscheinlich Pr 3), da die Substanz sich nicht wie ein Säureamid, sondern wie ein Keton verhält. So liefert Phenylhydrazin damit eine in feinen, farblosen Blättchen krystallisirende Substanz von der Formel $C_{17}H_{17}N_3$ und dem Schmelzpunkt 134^0 bis 138^0 . Dieselbe ist leicht löslich in verdünnten Säuren und wird durch Alkalien aus dieser Lösung gefällt⁹⁾ 37). Bei der Oxydation des Acetylmethylketols mit Kaliumpermanganat entsteht Acetyl-o-amido-benzoesäure, beim Schmelzen mit Kali Pr 2-Indolcarbonsäure⁴⁸⁾ 58).

Benzoylmethylketol $C_6H_5.CO.C_6H_5N$ ³⁸⁾. Durch Erhitzen von Benzoylchlorid mit Methylketol unter Zusatz von etwas Chlorzink. — Farblose, glänzende Blättchen vom Schmelzpunkt 82^0 . In Aether und Alkohol ziemlich schwer, in heissem Wasser nur wenig löslich. Aus der alkoholischen Lösung wird die Substanz durch Wasser als amorpher, flockiger Niederschlag gefällt, der in Aether leicht löslich ist und beim Kochen in die krystallinische Modification übergeht.

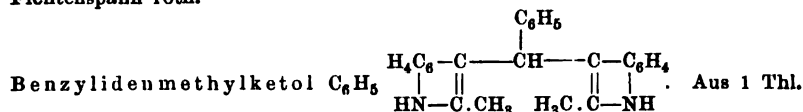
Neben dieser Verbindung entsteht stets noch ein rother Farbstoff, das

Dimethylrosindol $C_{25}H_{20}N_2$ ³⁹⁾, wahrscheinlich $C_6H_5.C \begin{smallmatrix} C_9H_5N \\ C_9H_7N \end{smallmatrix}$. Diese

Base ist im gefällten Zustande amorph und hellgelb gefärbt, löst sich leicht in Alkohol und Aether; durch längeres Kochen mit Wasser geht sie in den krystallinischen Zustand über, ist dann feurig roth gefärbt und löst sich alsdann in Aether und Alkohol schwer. Bei 250^0 verändert sie die Farbe, sintert zusammen und schmilzt vollständig bei 270^0 zu einer dunklen Flüssigkeit. Mit Säuren bildet die Base beständige, in Wasser und Alkohol lösliche Salze, welche Seide und Wolle schön roth färben. Das Chlorhydrat $C_{25}H_{20}N_2.HCl$ ist ziemlich schwer löslich in heissem Wasser. — In Alkali ist das Dimethylrosindol unlöslich. Die alkoholische Lösung färbt sich aber durch Alkalien prächtig fuchsinroth; durch Wasser fällt alsdann die ursprüngliche Base wieder aus. Durch Erwärmen der alkoholischen Lösung mit Zinkstaub und Ammoniak tritt Entfärbung ein. Aus dem Filtrat krystallisirt dann Benzylidenmethylketol.

Aus Phtalsäureanhydrid und Methylketol⁹⁾ 37) entsteht in Gegenwart von Chlorzink eine Substanz, die vielleicht als eine Säure der Formel $C_9H_5N.CO.C_6H_4CO_2H$ aufzufassen ist. In Alkalien leicht löslich, wird durch Säuren aus dieser Lösung gefällt. Ueber 200^0 erhitzt, entsteht unter Kohlensäureentwicklung eine tiefrothe Flüssigkeit.

Aethylidenmethylketol $CH_3.CH \begin{smallmatrix} C_9H_5N \\ C_9H_7N \end{smallmatrix}$ ⁹⁾ 37). 1 g Paraldehyd wird mit 2 Thln. Methylketol und 0,2 Thl. Chlorzink mehrere Stunden auf dem Wasserbad erwärmt, das Product wird mit Wasser gewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt. Farblose Prismen oder glänzende Täfelchen, in Alkohol, Aether und Aceton leicht löslich. Schmelzpunkt 191^0 . Von Salzsäure wird die Substanz aufgenommen und durch Wasser daraus in amorphen Flocken gefällt. Die salzsaure Lösung färbt den Fichtensapahn roth.



Benzaldehyd und 2 Thln. Methylketol⁹⁾ oder auch aus Benzalchlorid und Methylketol³⁷⁾. — Farblose, flächenreiche, glänzende Krystalle aus Aceton. Färbt sich bei 200^0 dunkel, sintert gegen 242^0 und schmilzt vollständig bei 246^0 bis 247^0 zu einer dunkelrothen Flüssigkeit. In Wasser unlöslich, in heissem Alkohol und Aether sehr schwer, in heissem Eisessig mit schwach rother Farbe löslich. Das beste Lösungsmittel ist warmes Aceton. Durch Wasser wird die Verbindung aus der Acetonlösung als ein in Aether und Alkohol leicht löslicher amorpher Niederschlag abgeschieden, der nach einiger Zeit in die schwer lösliche, krystallisirte Form sich verwandelt. Durch Oxydationsmittel wird die Verbindung leicht verändert.

m-Nitrobenzylidenmethylketol $NO_2.C_6H_4.CH(C_9H_5N)_2$ ³⁷⁾. Aus Methylketol und m-Nitrobenzaldehyd. Compacte, schwach gelb gefärbte Kryställchen. In Alkohol, Aether, Eisessig schwer löslich, leichter in Aceton. Färbt sich bei 250^0 dunkel und schmilzt bei 263^0 . Eine amorphe, in Alkohol und Aether leicht lösliche Form entsteht beim Fällen der Acetonlösung mit Wasser. Durch Oxydationsmittel entsteht ein rother Farbstoff. Durch Reduction bildet sich

m-Amidobenzylidenmethylketol $NH_2.C_6H_4.CH(C_9H_5N)_2$ ³⁷⁾. Flockiger, schwach rosa gefärbter Niederschlag, durch Fällen mit Ammoniak. In Wasser

unlöslich, in Aether, Alkohol und Benzol leicht löslich. Durch Oxydationsmittel entsteht ein rother Farbstoff.

Methylketolazobenzol $C_6H_5N=N-C_6H_4N$ ³⁷⁾. Aus Diazobenzolchlorid und Methylketol in wässriger Lösung bei Gegenwart von essigsauren Salzen. Gelbe Nadeln. Schmelzpunkt 115° bis 116° . In Wasser fast unlöslich, dagegen leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol. Durch Reduction mit Zinn und Salzsäure entsteht Anilin und

Amidomethylketol $C_6H_4 \begin{array}{c} \diagup C-NH_2 \\ \diagdown C-CH_3 \\ | \\ NH \end{array}$ ³⁸⁾. — Glänzende, farblose Blättchen.

Leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform und Ligroin, wenig löslich in kaltem Wasser, in heissem leichter. Schmilzt bei 112° bis 113° und färbt sich an der Luft rasch rosa, später dunkelroth. Durch Behandlung mit Zinkstaub und Salzsäure wird die Amidgruppe unter Bildung von Hydromethylketol eliminiert. Durch Oxydation mittelst Eisenchlorid werden zwei Substanzen erhalten; die eine ist in Alkohol sehr leicht löslich und krystallisirt sehr schön. Die zweite Substanz ist in Alkohol schwer löslich, hat die Zusammensetzung C_9H_7NO , krystallisirt in goldgelben, glänzenden Blättchen aus heissem Benzol, sintert bei 212° zusammen und schmilzt bei 225° unter theilweiser Zersetzung. In Wasser und verdünnten Säuren unlöslich, in heissem Aceton etwas leichter löslich als in Alkohol und Aether.

Das Chlorhydrat $C_9H_{10}N_2 \cdot HCl$ bildet farblose, in heissem Wasser leicht, in kaltem schwer lösliche Prismen.

Methylketolcarbonsäure, Pr2,3-Methylindolcarbonsäure, α -Methyl- $C-CO_2H$
 β -Indolcarbonsäure $C_6H_4 \begin{array}{c} \diagup C-CH_3 \\ \diagdown C-CH_3 \\ | \\ NH \end{array}$ ⁴⁸⁾ ⁵⁰⁾. Durch vier- bis fünfstündiges Er-

hitzen von 10 g Methylketol und 3,6 g metallischem Natrium im Kohlensäurestrom auf 230° bis 240° . — Weisses, krystallinisches Pulver, das bei 170° bis 172° in Methylketol und Kohlensäure zerfällt. Die Schmelztemperatur ist keine constante und hängt namentlich von der Art des Erhitzens ab. Wenig löslich in Wasser und Benzol, leicht in Alkohol, Essigäther, Aceton, fast unlöslich in Petroläther. Wenig beständig, zerfällt schon beim Kochen der wässrigen Lösung in Kohlensäure und Methylketol; noch rascher erfolgt der Zerfall beim Kochen der ammoniakalischen Lösung. Verbindet sich mit Aceton zu einer in weissen Täfelchen oder Blättchen krystallisirenden Verbindung, die bei 100° erweicht. Giebt mit Schwefelsäure keine Färbung. — Silbersalz $C_{10}H_9AgNO_2$ — weisser, krystallinischer Niederschlag. — Die wässrige Lösung der Methylketolcarbonsäure giebt mit Eisenchlorid in verdünnter Lösung erst eine braune Färbung, dann einen braunen Niederschlag, in concentrirter Lösung sofort einen braunen Niederschlag. Mit Bleizucker in concentrirter Lösung eine weisse Fällung. Die wässrige Ammoniumsalzlösung giebt mit Kupfersulfat einen apfelgrünen, mit Quecksilberchlorid einen weissen Niederschlag.

Pr 2,3-Methylindoleessigsäure, Methylketolessigsäure
 $C_6H_4 \begin{array}{c} \diagup C-CH_2-CO_2H \\ \diagdown C-CH_3 \\ | \\ NH \end{array}$ ¹⁾. Entsteht in reichlicher Ausbeute aus der Verbindung des

Phenylhydrazins mit Lävulinsäure oder deren Ester. — Flächenreiche, farblose Krystalle (aus Aceton). Schmilzt bei raschem Erhitzen zwischen 195° und 200° unter lebhafter Kohlensäureentwicklung. In heissem Wasser und Chloroform schwer, in Aether etwas leichter, in siedendem Alkohol ziemlich leicht, am besten in heissem Eisessig und Aceton löslich. Giebt die Fichtenspahnreaction nicht, wohl aber ein Nitrosoderivat. Beim Erhitzen über den Schmelzpunkt entsteht glatt Pr 2,3-Dimethylindol.

Ammoniumsalz wird durch Kochen mit Wasser nicht zersetzt. Die Alkalisalze sind in Wasser leicht löslich und werden durch concentrirte Alkalien ölig gefällt. — Silbersalz, weisser, flockiger Niederschlag. — Kupfersalz, schmutzig gefärbter Niederschlag. — Das Pikrat bildet feine, dunkelrothe Nadeln.

Hydromethylketol $C_6H_4 \begin{array}{c} \diagup CH_2 \\ \diagdown CH-CH_3 \\ | \\ NH \end{array}$. Entsteht durch Reduction des Methylketols mit Zinn und Salzsäure ⁶⁾ und durch Behandlung des Amidomethylketols mit Zinkstaub und Salzsäure ³⁸⁾. — Farbloses Oel von stechendem, sehr charakteristischem Geruch ⁹⁾. Siedepunkt 227° bis 228° bei 742 mm ³³⁾. Mit

Wasserdämpfen flüchtig. Starke Base. Löst sich schon in verdünnter Essigsäure. Mit Salzsäuregas giebt dieselbe in ätherischer Lösung ein zuerst gummiartiges, beim Reiben fest werdendes krystallinisches Salz. Das Platindoppelsalz krystallisiert in kleinen, gelben Nadeln, aus Salzsäure in orangegelben Nadeln, die sich mit Wasser zersetzen⁹⁾. — Das Oxalat bildet glänzende Nadeln vom Schmelzpunkt 130° bis 131°, das Pikrat gelbe, schmale, bei 150° bis 151° schmelzende Prismen. — Mit Phenylsenföl entsteht eine Verbindung $C_{16}H_{16}N_2S$ in farblosen Prismen mit dem Schmelzpunkt 100° bis 101°, wahrscheinlich ein Derivat des Sulfoharnstoffs²⁸⁾.

Acetylhydromethylketol $C_6H_4 \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N} \cdot \text{COCH}_3 \end{array} \text{CH} \cdot \text{CH}_3$ ⁶⁾. Weisse, concentrisch grup-

pirte Nadeln. Schmelzpunkt 55° bis 56°. Leicht löslich in den meisten Lösungsmitteln, Wasser ausgenommen. Besitzt nur schwach basische Eigenschaften; löst sich selbst in concentrirter Salzsäure nicht. Giebt ein Platindoppelsalz.

Nitrosohydromethylketol $C_6H_4 \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N} \cdot \text{NO} \end{array} \text{CH} \cdot \text{CH}_3$ ⁶⁾. Compacte, gelbe Kry-

stalle (aus Ligroin). Schmelzp. 54° bis 55°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und kochendem Ligroin, in concentrirter Schwefelsäure mit violetter, in concentrirter Salzsäure mit rother Farbe. Zeigt die Liebermann'sche Reaction. Durch Reduction mit Zinn und Salzsäure entsteht das ursprüngliche Hydromethylketol.

Hydrazin des Hydromethylketols $C_6H_4 \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N} \cdot \text{N}_2 \end{array} \text{CH} \cdot \text{CH}_3$ ²³⁾. Entsteht durch Reduction des Nitrosohydromethylketols in 50 proc., essigsaurer Lösung mit Zinkstaub. — Schöne, ausgebildete Prismen (aus Ligroin). Schmelzp. 40° bis 41°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und heissem Ligroin, schwer in Wasser. Mit Wasserdämpfen ziemlich leicht flüchtig. Reducirt alkalische Kupferlösung in der Wärme sehr stark.

Chlorhydrat, weisser, krystallinischer Niederschlag, aus der ätherischen Lösung mittelst Salzsäuregas. In Wasser und Alkohol sehr leicht löslich. — Sulfat, farblose Nadeln aus Alkohol. — Mit Brenztraubensäure bildet die Verbindung einen gelben, krystallinischen Niederschlag.

Pr 3-Methylindol, Skatol $C_6H_4 \begin{array}{c} \text{C} \cdot \text{CH}_3 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{NH} \end{array} \text{CH}$. Wurde in den flüchtigen Bestand-

theilen der menschlichen Fäces, nicht aber in den Hundexcrementen aufgefunden¹⁰⁾.

Entsteht bei der Fäulniss von Eiweisssubstanzen^{11) 12) 13) 14) 15) 16) 17) 18) 19)}, beim Schmelzen von Eiweiss mit Kali¹¹⁾, ferner neben Indol bei der Reduction von Indigo mittelst Zinn und Salzsäure und darauf folgende Destillation über Zinkstaub²⁰⁾. Ist in den Destillationsproducten des Strychnins enthalten⁴⁰⁾. Zur Trennung des Skatols von dem immer gleichzeitig entstehenden Indol werden die Pikrate mit mässig concentrirter Natronlauge, die nur das letztere zerstört, destillirt²⁰⁾. Skatol bildet sich auch beim Erhitzen eines Gemisches von Anilin und Glycerin mit Chlorzink²¹⁾, bei der Destillation eines Gemenges von nitro- und amidocuminsäurem Barium und endlich aus Propyldenphenylhydrazin $C_6H_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{N} = \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$ ¹⁾. Gleiche Theile dieser Verbindung und gepulverten Chlorzinks werden gemischt, dabei tritt schon eine lebhaft Reaction ein; dann erhitzt man noch 2 Minuten im Oelbad auf 180°, digerirt die Schmelze bis zur Lösung des Chlorzinks mit Wasser und destillirt mit Wasserdampf. Das übergehende Skatol erstarrt im Kühler und wird zur Reinigung aus Ligroin umkrystallisiert (Ausbeute 34 Proc. von der angewandten Phenylhydrazinverbindung)¹⁾. — Blendend weisse Blättchen (aus Ligroin) von intensivem und fest anhaftendem, fäcalartigem Geruch. Schmelzpunkt 95° (uncorr.). Siedepunkt 265° bis 266° (Quecksilberfaden ganz im Dampf) bei 755 mm. Skatol giebt die Fichtenspahnreaction unter gewissen Cautelen. Bringt man einen mit starker Salzsäure befeuchteten Fichtenspahn in eine wässrige oder alkoholische Lösung von reinem Skatol, so tritt keine Färbung ein. Imprägnirt man den Fichtenspahn mit einer heissen Lösung von Skatol in verdünntem Alkohol und taucht denselben dann in kalte, starke Salzsäure, so färbt er sich zunächst kirschroth. Die Farbe geht nach einiger Zeit in ein Dunkelviolett über. Durch salpetrige Säure entsteht ein Nitrosamin als gelbes Oel, welches in einer Kältemischung erstarrt und die Liebermann'sche Reaction zeigt (Unterschied von Indol und Methylketol¹⁾. Benzaldehyd liefert mit Skatol eine Substanz in farblosen Krystallen, welche sich von den entsprechenden Verbindungen des Methylketols und Pr 1 n-Methylindols durch viel grössere Löslichkeit und den niedrigen Schmelzpunkt unterscheidet⁹⁾. Durch Reductionsmittel wird das Skatol in eine Dihydroverbindung $C_9H_{11}N$ übergeführt^{9) 38)}. Chlorwasser und Eisen-

chlorid liefern keine Färbungen. Skatol krystallisirt unverändert aus warmer, verdünnter Salpetersäure und löst sich in concentrirter Salzsäure mit violetter Farbe. Durch Chloroform, resp. Bromoform entsteht bei Gegenwart von Natriumalkoholat Chlor- bezw. Bromlepidin (Cl, CH_3)⁴⁷⁾, durch Schmelzen mit Kali entsteht wahrscheinlich β -Indolcarbonsäure⁴⁸⁾.

Pikrat $\text{C}_9\text{H}_9\text{N} \cdot (\text{C}_6\text{H}_5)(\text{NO}_2)_2\text{OH}$, rothe Nadeln¹¹⁾. — Durch Einleiten von Salzsäuregas in eine ätherische Lösung von Skatol erhält man weisse, bei 167° bis 168° schmelzende Nadeln von der Zusammensetzung $(\text{C}_9\text{H}_9\text{N})_2 \cdot \text{HCl}$. Dieselben werden durch Erwärmen mit Alkalien in Skatol zurückverwandelt. In Wasser schwer, in Aether gar nicht, in Alkohol leicht löslich⁵³⁾.

Acetylskatol $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \diagup \text{C} \cdot \text{CH}_3 \\ \diagdown \text{NH} \end{array} \text{C} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ ^{48) 53)} wird am besten aus Skatol und

Acetylchlorid unter Zuhülfenahme von Chlorzink erhalten. Daneben bilden sich wahrscheinlich geringe Mengen von n-Acetylskatol. — Lange, haarfeine Nadeln. Schmelzpunkt 147° bis 148°. Fast unlöslich in kaltem Wasser, etwas leichter in heissem, leicht löslich in Alkohol und Aceton, weniger in Aether. Ziemlich flüchtig mit Wasserdämpfen; der Geruch erinnert an Acetylpyrrol. Mit Schwefelsäure: intensiv purpurrothe Lösung. Wird von siedender Kalilösung nicht angegriffen, durch kochende Salzsäure aber verseift.

Pikrat bildet feine, lange, orangegelbe Nadeln.

Acetylskatoxim $\text{C}_9\text{H}_9\text{N} : \text{C}(\text{NOH}) \cdot \text{CH}_3$ ⁵³⁾. Aus Acetylskatol und Hydroxylamin. — Kleine Nadelchen. Schmelzpunkt 119°. Wird durch Salzsäure beim Kochen in Acetylskatol zurückverwandelt. Giebt die Reaction mit Schwefelsäure nicht.

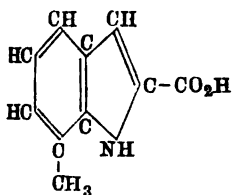
Benzylidendiskatol $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH} \cdot (\text{C}_9\text{H}_9\text{N})_2$ ⁵³⁾. Aus Benzaldehyd und Skatol. — Farblose Krystalle, Schmelzpunkt 140° bis 142°. In Wasser unlöslich, in heissem Alkohol, Chloroform, Aether, Eisessig leicht löslich. Mit starker Salzsäure oder mit 40 proc. Schwefelsäure gekocht, liefert die Verbindung kein Bittermandelöl, was den Schluss rechtfertigt, dass die Aldehydgruppe nicht in der Imidgruppe, sondern an einem Kohlenstoffatom des Indol- oder Benzolringes eingegriffen hat.

Skatolcarbonsäure $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \diagup \text{C} \cdot \text{CH}_3 \\ \diagdown \text{NH} \end{array} \text{C} \cdot \text{CO}_2\text{H}$. Entsteht bei der Fäulniss von Fleisch

oder Serumalbumin^{18) 23)}, beim Erhitzen von Skatol mit Natrium im Kohlensäurestrom^{49) 50)} und in Form ihres Esters durch Erwärmen der Phenylhydrazinverbindung der Propionylameisensäure mit alkoholischer Schwefelsäure⁵¹⁾. — Blättchen aus Benzol, weisse Nadelchen. Schmilzt bei 164°^{18) 23)}, 164° bis 165° unter Kohlensäureentwicklung⁵¹⁾, 165° bis 167°^{48) 50)}. Wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether, weniger in Benzol und fast gar nicht in Petroläther. Sie ist beständiger als die Methylketolcarbonsäure. Die wässrig ammoniakalische Lösung scheidet beim Kochen nicht so leicht Skatol ab. Mit Schwefelsäure erwärmt, giebt sie eine purpurrothe Lösung. Diese Reaction zeigen ausserdem Skatol und Acetylskatol, während Methylketol, Acetylmethylketol, Methylketolcarbonsäure und die Indolcarbonsäuren diese Reaction nicht zeigen. Scheint beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid ein Imidanhydrid zu liefern⁵⁰⁾. — Die synthetische Skatolcarbonsäure unterscheidet sich durch einige Reactionen von der natürlichen, weshalb deren Identität noch nicht ganz feststeht^{50) 51)}.

Hydroskatol $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{N}$ ⁵³⁾. Durch Reduction einer alkoholischen Skatollösung mittelst Zinkstaub und Salzsäure. — Farbloses Oel, dessen Geruch an Chinolin und Pyridin erinnert. Siedepunkt bei 744 mm bei 231° bis 232° (Quecksilberfaden ganz im Dampf), 226° bis 227° (nicht corrigirt)⁵⁴⁾. In Wasser schwer, in Alkohol, Aether und Ligroin leicht löslich; färbt den Fichtenspahn in alkoholischer Lösung orangegelb. Reducirt Silberlösung und Eisenchlorid in der Wärme. Mit Quecksilberchlorid entsteht ein weisser, flockiger Niederschlag, der in verdünnten Mineralsäuren leicht löslich ist. Mit salpetriger Säure bildet sich ein Nitrosamin, das bei der Reduction ein Phenylhydrazinderivat giebt. Phenylsenföl liefert eine bei 124° bis 125° schmelzende, krystallisirende Verbindung.

Chlorhydrat. Flockiger, weisser Niederschlag aus der ätherischen Lösung mit Salzsäuregas. — Oxalat, weisser, krystallinischer Niederschlag. Schmilzt unter Zersetzung bei 125° bis 126°. — Pikrat, gelbe, körnige Aggregate, Schmelzpunkt 149° bis 150°. — Chloroplatinat $\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{PtCl}_6$, feine, gelbe Nadeln, die durch Kochen mit Wasser zersetzt werden.



B1-Methylindol. Ein Derivat dieses Indols, die B1-, Pr2-Methylindolcarbonsäure (s. nebenstehend), erhielt Raschen³¹⁾ aus o-Tolylhydrazinbrenztraubensäure mittelst Chlorzink. — Glänzende Nadeln, die beim Trocknen trübe werden. Schmilzt bei 170° bis 171° unter Gasentwicklung. In Alkohol, Aether und Eisessig leicht löslich. Zerfällt beim Erhitzen vollständig, liefert aber nur sehr wenig des Indols.

B3-Methylindol $C_6H_3(CH_3) \begin{smallmatrix} CH \\ \diagup \\ NH \end{smallmatrix} CH^{31)}$. Aus B3-Methylindolcarbonsäure

durch Erhitzen auf 235° bis 240°. — Farblose Nadeln. Schmelzpunkt 58,5°. In heissem Wasser ziemlich leicht, in Alkohol, Aether, Benzol, Ligroin leicht löslich. Im Geruch und im Verhalten gegen den Fichtenspahn, gegen salpetrige Säure und Pikrinsäure dem Indol völlig gleich.

Pikrat $C_9H_9N \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$, rothe Nadeln, Schmelzpunkt 151°.

B3-Pr2-Methylindolcarbonsäure $C_{10}H_9NO_2^{31)}$. Aus p-Tolylhydrazinbrenztraubensäureäthylester mittelst Chlorzink. — Farblose Nadeln (aus heissem Wasser), in Alkohol, Aether, Chloroform und Eisessig leicht, in Wasser schwer löslich. Schmelzpunkt 227° bis 228° (uncorr.). Liefert bei weiterem Erhitzen Kohlendioxyd und B3-Methylindol. Sublimirt zum Theil in feinen Nadeln.

Aethylester $C_{12}H_{13}NO_2$. — Farblose Blättchen oder Nadeln, aus Alkohol oder Benzol. Schmelzpunkt 158° bis 160°.

Pr1n-Aethylindol $C_6H_4 \begin{smallmatrix} CH \\ \diagup \\ N \cdot C_2H_5 \end{smallmatrix} CH^3)$. Entsteht durch Erhitzen der Aethylindolcarbonsäure auf 185° bis 190°. Siedepunkt etwa 8° höher als der der Methylverbindung. Verhält sich wie diese. Pikrat bildet schöne, rothe Nadeln.

Pr1n-Aethylindolcarbonsäure $C_{11}H_{11}NO_2^3)$. Aus Aethylphenylhydrazinbrenztraubensäure. Durch Erwärmen mit Salzsäure. — Farblose Nadeln. Schmelzpunkt 183°. Leichter löslich als die Methylverbindung in heissem Wasser, verdünntem Alkohol und heissem Ligroin. Sehr leicht löslich in Benzol, Aether, Chloroform und absolutem Alkohol. Geht beim Erhitzen in Aethylindol, durch Oxydation mittelst Hypochlorit in Aethyl-ψ-isatin über.

Pr1n, 2-Dimethylindol $C_6H_4 \begin{smallmatrix} CH \\ \diagup \\ N \cdot CH_3 \end{smallmatrix} C-CH_3^{26)}$. Entsteht durch Erhitzen von

1 Thl. Acetonmethylphenylhydrazin mit 5 Thln. Chlorzink während 3 bis 4 Stunden im Oelbad auf 130°. — Feine, weisse Nadeln, welche bei 56° schmelzen und unzersetzt destilliren. In Alkohol, Aether, Benzol und heissem Ligroin leicht, in Wasser dagegen selbst in der Hitze sehr schwer löslich. In concentrirter Salzsäure leicht und zwar ohne Veränderung (selbst beim Erwärmen) löslich. Concentrirte Salpetersäure löst in der Kälte ebenfalls ohne Veränderung; bei gelindem Erwärmen aber färbt sich die Lösung dunkel und scheidet, wenn genügend concentrirt, beim Abkühlen einen neuen Körper in feinen Nadeln aus. Salpetrige Säure verwandelt das Dimethylindol in dunkelbraune, complicirte Producte. Ganz beständig gegen ammoniakalische Silber- und alkalische Kupferlösung, dagegen leicht oxydirbar durch Eisenchlorid und Chromsäure. Die salzsaure Lösung färbt den Fichtenspahn ebenso wie Indol. Durch Salzsäure und Zinkstaub entsteht eine ölige, mit Wasserdämpfen leicht destillirbare Hydrobase, welche mit Säuren beständige Salze liefert.

Pikrat, feine, rothe, dunkle Nadeln, aus Benzol.

Pr1n, 2,3-Dimethylindolcarbonsäure $C_6H_4 \begin{smallmatrix} C-CO_2H \\ \diagup \\ NCH_3 \end{smallmatrix} C-CH_3^{26)}$. Aus Methyl-

phenylhydrazinacetessigester entsteht mit Zinkchlorid der Ester und daraus die freie Säure durch Verseifen mit 20 proc. alkoholischer Kalilauge. — Kleine, farblose, glänzende, sechseckige Tafeln (aus Alkohol). Schmilzt bei 185° unter theilweiser Zersetzung. In Wasser, Aether, Benzol, Ligroin schwer, in heissem Alkohol, Chloroform ziemlich leicht löslich. In Ammoniak löst sich die Säure leicht, fällt aber beim Wegkochen des Ammoniaks wieder unverändert aus. Concentrirte Salpetersäure löst dieselbe in der Kälte unverändert; beim Erwärmen entsteht ein neuer Körper in

feinen Nadeln. Ein Fichtenspahn, der mit der warmen alkalischen oder alkoholischen Lösung durchtränkt ist, färbt sich in Salzsäure intensiv roth. Diese Reaction scheint aber nicht der Säure, sondern dem vorher gebildeten Dimethylindol eigen zu sein, da der Ester die Reaction nicht zeigt. Bei 200° bis 205° zerfällt die Säure in Dimethylindol und Kohlensäure.

Natriumsalz, feine, glänzende Nadeln, durch Fällen mit concentrirter Natronlauge. — Kaliumsalz, leichter löslich. — Silbersalz, weisser, dichter Niederschlag.

Aethylester, leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform, schwer in Ligroin. Wird durch salpetrige Säure in essigsaurer Lösung nicht verändert.

Pr 1n, 2,3-Dimethylindolessigsäure $C_6H_4 \begin{matrix} \diagup C-CH_2 \cdot CO_2H \\ \diagdown N \cdot CH_3 \end{matrix} \begin{matrix} \\ \diagup C-CH_3 \end{matrix}$ ²⁶⁾. 1 Thl. Methylphenylhydrazinlävulinsäureester wird mit 5 Thln. Chlorzink bis zur völligen Mischung auf dem Wasserbad behandelt und dann noch 5 Minuten auf 150° im Oelbad erwärmt. Man behandelt die Schmelze mit heissem Wasser, setzt Schwefelsäure zu und extrahirt mit Aether. Dimethylindolessigsäure und deren Ester trennt man mit Alkali. — Fast farblose Blättchen, die bei 188° schmelzen und bei 200° in Kohlensäure und Trimethylindol zerfallen. In Wasser, Aether und Benzol schwer, in heissem Alkohol und Chloroform viel leichter löslich. Zeigt die Fichtenspahnreaction nicht.

Ammoniumsalz wird durch Kochen mit Wasser nicht zersetzt. Die Alkalisalze sind in Wasser leicht, in concentrirtem Kali schwer löslich. — Silbersalz, farblos, flockiger — Kupfersalz, grünlicher, krystallinischer Niederschlag. Pikrat, rothe, federfahnenähnliche Aggregate. Ester. Hellgelbes Oel, in Alkohol, Aether, Chloroform leicht, in Ligroin schwer löslich.

Pr 1n, 3-Dimethylindol $C_6H_4 \begin{matrix} \diagup C-CH_3 \\ \diagdown N \cdot CH_3 \end{matrix} \begin{matrix} \\ \diagup CH \end{matrix}$ ²⁶⁾. Entsteht aus Propyldenmethylphenylhydrazin, lässt sich aber schwer reinigen. Siedepunkt 230° bis 255°. Giebt die Fichtenspahnreaction und ein rothes Pikrat.

pr 2,3-Dimethylindol $C_6H_4 \begin{matrix} \diagup C-CH_3 \\ \diagdown NH \end{matrix} \begin{matrix} \\ \diagup C-CH_3 \end{matrix}$. Entsteht durch Erhitzen von Methylindolessigsäure, durch Verschmelzen der aus Methyläthylketon erhältlichen Phenylhydrazinverbindung mit Zinkchlorid ¹⁾ und durch Einwirkung von Anilin auf Bromlävulinsäure ⁴³⁾. — Farblose, glänzende Blättchen (aus Ligroin) von indolähnlichem Geruch; völlig rein (wahrscheinlich von anhaftendem Aethylindol) nur durch Ueberführung in die Nitroverbindung zu erhalten. Schmelzpunkt 106° ¹⁾, 107° bis 108° ⁴³⁾. Fichtenspahn wird nicht gefärbt. Siedepunkt 285° (Quecksilberfaden ganz im Dampf) bei 750 mm; mit Wasserdämpfen flüchtig ⁴³⁾. In Wasser, selbst in der Hitze sehr wenig, in Alkohol und Aether sehr leicht löslich. Concentrirte Salzsäure ¹⁾ und auch concentrirte Schwefelsäure löst es leicht auf, wird aber durch Wasser wieder abgeschieden. Mit Zinkstaub und Salzsäure entsteht eine Hydroverbindung ¹⁾. Mit Jodmethyl längere Zeit im Autoclaven erhitzt, giebt dieses Dimethylindol Trimethylhydrochinolin ^{35) 43)}.

Pikrat $C_{10}H_{11}N \cdot (C_6H_5)_2(NO_2)_2OH$ ¹⁾, dunkelrothe, meist büschelförmig vereinigte Nadeln, aus Benzol. Schmelzpunkt 157°.

Nitrosodimethylindol $C_6H_4 \begin{matrix} \diagup C-CH_3 \\ \diagdown N \cdot NO \end{matrix} \begin{matrix} \\ \diagup C-CH_3 \end{matrix}$ ¹⁾. Löst man Dimethylindol in Eisessig und fügt in der Kälte Nitrit in concentrirter wässriger Lösung zu, so färbt sich die Flüssigkeit tiefgelb, und auf Zusatz von Wasser fällt ein gelber, krystallinischer Körper. — Gelbe Nadeln. Schmelzpunkt 61° bis 62° ¹⁾, 63° ⁴³⁾. Zersetzt sich bei höherer Temperatur. In Wasser sehr schwer, in Alkohol, Aether, Eisessig und Ligroin leicht löslich. Mit Wasser lässt sich die Verbindung kurze Zeit, ohne Veränderung zu erleiden, kochen. Von concentrirter Salzsäure wird sie zerstört und zu einer blavioletten Flüssigkeit gelöst. Mit Phenol und Schwefelsäure zeigt sie die bekannte Nitrosoreaction. Durch Reduction wird Dimethylindol regenerirt ^{1) 43)}.

Hydro-Pr 2,3-Dimethylindol ³⁶⁾. — Oel, welches bei 750 mm bei 229° bis 231° destillirt. Leicht löslich in Mineralsäuren; das Chloroplatinat ist schwer löslich.

B3, Pr 2-Dimethylindol $C_{10}H_{11}N^{31}$). Aus Aceton-p-Tolylhydrazin. Schmelzpunkt 114° bis 115° . Destillirt unzersetzt. In heissem Wasser fast unlöslich, in Alkohol, Benzol, Aether und Eisessig leicht löslich.

Pikrat $C_{10}H_{11}N \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$, dunkelrothe Nadeln vom Schmelzpunkt 155° .

Pr 1n, 2-Aethylmethylindol, Aethylmethylketol $C_6H_4 \begin{array}{c} \text{CH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N} \cdot C_2H_5 \end{array} \text{C-CH}_3^{35}$). Entsteht

bei der Aethylirung des Methylketols neben Aethyl dimethylidihydrochinolin. — Hellgelbes, bei 287° bis 288° (Quecksilberfaden ganz im Dampf) unter einem Druck von 750 mm siedendes Oel. Färbt den Fichtenspahn. Liefert ein dunkelrothes Pikrat in Nadelchen vom Schmelzpunkt 145° bis 146° . Wird bei stärkerem Erhitzen mit Jodalkyl in Hydrochinolinderivate übergeführt.

Pr 2, 3-Methyläthylindol $C_6H_4 \begin{array}{c} \text{C-C}_2H_5 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{NH} \end{array} \text{C-CH}_2^{1)}$. Aus 4 Thln. Methylpropylketon

und 5 Thln. Phenylhydrazin entsteht die entsprechende Phenylhydrazinverbindung als ein bei 205° bis 208° unter einem Druck von 100 mm destillirendes Oel, welches mit der fünffachen Menge Chlorzinks erst eine halbe Stunde digerirt und dann 8 bis 10 Minuten im Oelbad auf 180° erhitzt, Methyläthylindol liefert. — Flüssigkeit, vom Siedepunkt 291° bis 293° (Quecksilberfaden ganz im Dampf) bei 750 mm; wird in einer Kältemischung dickflüssig, ohne zu erstarren. In Wasser sehr wenig, in Alkohol und Aether sehr leicht löslich. Liefert ein öliges Nitroso-product und eine Pikrinsäureverbindung in dunkelrothen, feinen Nadeln (aus Benzol). Zeigt, indess wahrscheinlich nur wegen einer fest anhaftenden Verunreinigung, die Fichtenspahnreaction.

Pr 1n, 2, 3-Trimethylindol $C_6H_4 \begin{array}{c} \text{C-CH}_3 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N} \cdot \text{CH}_3 \end{array} \text{C-CH}_3^{26}$). Aus der Dimethylindoleessig-

säure durch Erhitzen und aus der Phenylhydrazinverbindung des Methyläthylketons. — Hellgelbes Oel, bei 280° siedend. In Alkohol, Aether, Benzol sehr leicht und auch in Wasser, zumal in der Hitze in merklicher Menge löslich. Zeigt die Fichtenspahnreaction nicht. Salpetrige Säure erzeugt complicirte Producte. In concentrirter Salzsäure löslich; wird durch Verdünnen mit Wasser aber wieder unverändert abgeschieden.

Pikrat $C_{11}H_{13}N \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$, dunkelgelbe Nadeln, die bei 150° schmelzen.

B1, Pr 2, 3-Trimethylindol $C_{11}H_{13}N^{57}$). Aus Bromlävulinsäure und o-Toluidin. — Weisse Blättchen, mit Wasserdämpfen flüchtig. Schmelzpunkt 79° . Siedepunkt 282° bis 283° (uncorr.). Verhält sich Lösungsmitteln und Eisenchlorid gegenüber wie B3, Pr 2, 3-Trimethylindol.

Pikrat $C_{11}H_{13}N \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$. Purpurrothe Nadeln (aus Benzol-Ligroin). Schmelzpunkt 152° .

B3, Pr 2, 3-Trimethylindol $C_{11}H_{13}N^{57}$). Aus Bromlävulinsäure und p-Toluidin. — Weisse, eigenartig riechende Blättchen. Schmelzpunkt $121,5^{\circ}$. Siedepunkt 297° (corr.). Löst sich leicht in Alkohol, Chloroform und Ligroin, sehr schwer in Wasser. Wird von concentrirter Salzsäure leicht aufgenommen, durch Wasser aber daraus wieder unverändert gefällt. Giebt die Fichtenspahnreaction nicht. Mit Wasserdämpfen langsam flüchtig. Ziemlich leicht veränderlich. Färbt sich nach einigen Tagen gelb, zuletzt braun. Die Eisessiglösung nimmt beim Kochen mit Eisenchlorid zuerst eine grüne, dann eine intensiv blaue Färbung an.

Pikrat, braunrothe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzpunkt 189° . Leicht löslich in Benzol und heissem Alkohol.

Nitrosoverbindung $C_{11}H_{12}(NO)N^{57}$). Aus der Eisessiglösung des Trimethylindols mit Nitrit. — Feine, gelbe, glänzende Nadeln. Schmelzpunkt 73° . In Alkohol und Eisessig sehr leicht, in Wasser schwer löslich. Zeigt die Liebermann'sche Reaction und wird durch Zinkstaub und Salzsäure in Trimethylindol zurückverwandelt.

Pr 1n, 2, 3-Aethyl dimethylindol $C_6H_4 \begin{array}{c} \text{N} \cdot C_2H_5 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C-CH}_3 \end{array} \text{C-CH}_3^{57}$). Aus Bromlävulinsäure

und Monoäthylanilin. Gelbliches Oel vom Siedepunkt 280° bis 282° (uncorr.). Färbt sich alsbald roth. Besitzt den lang anhaftenden Geruch der Indole, löst sich leicht in Aether, Alkohol, Benzol und wird auch von Wasser aufgenommen.

Die Eisessiglösung färbt sich mit Nitrit tiefbraun und liefert beim Verdünnen mit Wasser ein dunkel gefärbtes Harz. Die Eisessiglösung wird mit Eisenchlorid oder mit Kaliumbichromat charakteristisch roth gefärbt.

Pikrat $C_{15}H_{15}N \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$. Tiefroth gefärbte Nadelchen (aus Alkohol). Schmilzt bei 105° und löst sich ziemlich leicht in Benzol mit rother Farbe.

Pr 3-Isopropylindol $C_{11}H_{13}N$ ⁵⁶). Beim Schmelzen von Valeraldehydphenylhydrazon mit Chlorzink. — Schwach gelb gefärbtes Oel, welches zwischen 287° und 288° unter einem Druck von 752 mm, bei 244° (Quecksilberfaden ganz im Dampf) bei 262 mm Druck siedet und nach längerem Stehen in der Kälte zu einer hellgelben, krystallinischen Masse erstarrt. Mit Wasserdämpfen ziemlich schwer flüchtig. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, Ligroin, Chloroform und Eisessig, ziemlich schwer in heissem, unlöslich in kaltem Wasser. Zeigt die Fichtenspahnreaction sehr deutlich. Kocht man den Fichtenspahn einige Zeit in der alkoholischen Lösung des Indols, so färbt sich derselbe, sobald er in Salzsäuredämpfe kommt, dunkelblauviolett. Geht beim Erhitzen mit Jodmethyl auf 120° in ein Chinolinderivat über.

Pikrat. Roth gefärbte, feine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp. 98° bis 99° . Hydroisopropylindol $C_{11}H_{15}N$ ⁵⁶). Durch Reduction des Isopropylindols mittelst Zinkstaub und Salzsäure. — Schwach gelb gefärbtes Oel, gegen 260° destillirend, mit Wasserdämpfen ziemlich leicht flüchtig. Entspricht in seinen Reactionen dem Hydroskatol. Leicht löslich in Alkohol und Aether, schwer in Wasser, leicht in verdünnten Mineralsäuren. Färbt den Fichtenspahn in alkoholischer Lösung intensiv gelb.

Das Hydrochlorat bildet feine Nadelchen (aus Aether mittelst Salzsäure). — Platindoppelsalz, gelber Niederschlag.

Pr 3-Pentylindol $C_{13}H_{17}N$ ⁵⁶). Aus Oenantholphenylhydrazon und Chlorzink. Siedepunkt 275° bis 280° (Quecksilberfaden ganz im Dampf) bei 190 mm, 345° bis 347° bei 753 mm Druck. Mit Wasserdämpfen kaum flüchtig. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol, unlöslich in Wasser. Zeigt die Fichtenspahnreaction.

Pikrat. Rothe, feine Nadelchen.

Pr 1n-Phenylindol $C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{CH} \\ \diagup \text{CH} \end{smallmatrix} \text{N} \cdot C_6H_5$ ³). Entsteht durch Erhitzen der Phenyl-

indolcarbonsäure auf 200° bis 210° . — Schweres Oel von sehr schwachem Geruch. Destillirt unzersetzt. In alkoholischer Lösung auf einen Fichtenspahn und dann mit Salzsäure zusammengebracht, giebt dasselbe eine intensiv blaviolette Farbe ³¹. Siedepunkt 326° bis 327° (Quecksilberfaden ganz im Dampf) bei 757 mm. In Wasser unlöslich, in Alkohol, Aether und Benzol leicht löslich. Verbindet sich zum Unterschiede von den anderen Phenylindolen nicht mehr mit Pikrinsäure ³⁰).

Pr 1n-Phenylindolcarbonsäure $C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{CH} \\ \diagup \text{C} \cdot \text{CO}_2\text{H} \end{smallmatrix} \text{N} \cdot C_6H_5$ ³). Aus Diphenylhydra-

zinbrenztraubensäure durch Behandlung mit Salzsäure in eisessigsaurer Lösung. — Weisse Nadeln, die bei 173° erweichen und bei 176° vollständig schmelzen. Sehr schwer löslich, selbst in kochendem Wasser, leicht in Aether und absolutem Alkohol. Durch Erhitzen auf 200° bis 210° spaltet sich dieselbe in Kohlensäure und Phenylindol ³). Wird die möglichst neutrale Lösung mit unterchlorigsaurem Natrium behandelt, so entsteht Phenylpseudoisatin $C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{CO} \cdot \text{CO} \\ \diagup \text{N} \cdot C_6H_5 \end{smallmatrix}$ in Form schön

rother Tafeln, die bei 134° schmelzen, in Wasser sehr schwer, in Alkohol, Aether und Benzol ziemlich leicht löslich sind ³⁰).

Pr 2-Phenylindol $C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{CH} \\ \diagup \text{NH} \end{smallmatrix} \text{C} \cdot C_6H_5$. Durch Erhitzen von Acetophenon-

phenylhydrazin ¹), von Phenylacetaldehydphenylhydrazin ⁴¹) (wobei eine molekulare Umlagerung anzunehmen ist) und von Pr 3-Phenylindol mit Chlorzink ⁴²). Ausserdem entsteht dasselbe aus o-Amidodesoxybenzoin $C_6H_4(NH_2) \cdot CO \cdot C_6H_5$ durch Wasserabspaltung, beim Durchleiten von Benzyliden-o-toluidin durch glühende Röhren ²⁵) und endlich aus Anilin und Bromacetophenon ⁴³) ⁴⁵). — Farblose Blättchen, aus verdünntem Alkohol oder Schwefelkohlenstoff. Der Geruch erinnert an Indol, ist aber aromatischer. Schmelzpunkt 186° (uncorr.) ¹), 187° ²⁵). Siedepunkt über 360° . Wenig löslich in heissem, fast gar nicht in kaltem Wasser, sehr leicht in Aether, Chloroform, Benzol und Eisessig, etwas schwächer in Alkohol und

Schwefelkohlenstoff. Die alkoholische Lösung färbt einen mit Salzsäure befeuchteten Fichtenspahn intensiv violett. Löst sich ohne Färbung in Schwefelsäure; diese Lösung wird durch Salpetersäure roth. In Alkalien unlöslich; wird von schmelzendem Alkali nicht angegriffen und verbindet sich mit Jodäthyl bei 100° nicht. In concentrirter Salzsäure löslich, aber durch Wasser wieder abcheidbar. Durch Reduction entsteht eine Hydroverbindung, welche, mit Wasserdämpfen flüchtig, eine ziemlich rothe Fichtenspahnreaction zeigt, sich leicht in Mineralsäuren löst, bei 46° schmilzt⁴⁴⁾ und ein Nitrosoderivat giebt. Das Chlorplatinat stellt breite, gelbrothe, in Alkohol unlösliche Nadeln dar, die wasserfrei sind und bei 191° unter Zersetzung schmelzen²⁶⁾. Von Oxydationsmitteln wird es leicht verändert, durch Chromsäure in Eisessiglösung in ein Product verwandelt, das die Fichtenspahnreaction nicht mehr zeigt¹⁾.

Pikrat, roth und unbeständig. — Chloroplatinat, kleine, hochrothe Nadeln, die von Wasser und Alkohol leicht zersetzt werden.

Nitroso-Pr2-Phenylindol^{1) 44) 45)} $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{C.NO} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} \quad \text{C}_6\text{H}_5 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{NH} \end{array}$. Gelbe, spitze, rhombische Blättchen.

Schmilzt bei 244°¹⁾, 258°⁴⁴⁾ unter Zersetzung. Löst sich in Alkalien und wird aus diesen Lösungen durch Säure wieder abgeschieden. Zeigt die Liebermann'sche Reaction nicht. Bildet mit Salzsäure, Salpetersäure und Schwefelsäure krystallisirte Salze, die durch Erwärmen mit Wasser in die Componenten zerlegt werden⁴⁶⁾. Durch Reduction entsteht

Amido-Pr2-Phenylindol. — Feine, glänzende Schuppen vom Schmelzpunkt 174°. Fast unlöslich in Wasser, in Alkohol, Aether und heissem Benzol ziemlich leicht, in verdünnten Säuren ebenfalls löslich. Reducirt beim Kochen Fehling'sche Lösung und färbt einen Fichtenspahn orange. Durch Oxydation, schon beim Liegen an der Luft geht die Base in einen violetten Körper über⁴⁴⁾.

Benzyliden-Pr-2-Phenylindol $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{N})_2$ entsteht aus 2 Thln. Phenylindol mit 1 Thl. Benzaldehyd. — Feine, glänzende Blättchen aus Aceton. Schmelzpunkt 262° bis 263°. Schwer löslich in heissem Alkohol, leichter in Aceton⁴⁴⁾.

Unter dem Namen „Diphenyldiisocindolazofarbstoffe“⁴⁶⁾ sind Farbstoffe beschrieben, welche nach E. Fischer und Schmidt⁴⁴⁾ unzweifelhaft Derivate des Phenylindolazobenzols $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{C-N=N-C}_6\text{H}_5 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C-C}_6\text{H}_5 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{NH} \end{array}$ sind. Es sind Combinationen von Phenylindol einerseits mit Tribromdiazobenzolchlorhydrat, Paradiazodibromphenol und Diazosulfanilsäure andererseits.

Pr3-Phenylindol $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{C-C}_6\text{H}_5 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{NH} \end{array}$. Bildet sich aus dem Phenylacetaldehyd-

phenylhydrazon nicht durch Schmelzen mit Chlorzink, wohl aber durch Behandlung mit alkoholischer Salzsäure. — Hellgelbes Oel, das zum grössten Theil unzersetzt destillirt und alsbald erstarrt. — Feine, weisse Blättchen aus Aceton. Schmelzpunkt 88° bis 89°. Unlöslich in Wasser; in Alkohol, Aether, Benzol leicht, in Ligroin selbst in der Hitze ziemlich schwer löslich. Ein Fichtenspahn, der mit der alkoholischen Lösung imprägnirt und dann mit kalter concentrirter Salzsäure befeuchtet wird, färbt sich erst gelb, nach einiger Zeit blauviolett. In diesem Verhalten ähnelt das Phenylindol also dem Skatol; ebenso im Verhalten zu salpetriger Säure, wodurch beide Indole in ölige Nitrosamine verwandelt werden, die die Liebermann'sche Reaction zeigen. Durch Schmelzen mit Chlorzink verwandelt sich das Pr3-Phenylindol quantitativ in das isomere Pr2-Phenylindol. Pikrat, dunkelrothe Nadeln, bei 107° schmelzend.

Pr1n-Benzylindol $\text{C}_6\text{H}_5\text{N.C}_7\text{H}_7$ ⁴²⁾. Durch Erhitzen der Carbonsäure auf 200° bis 250°. Derbe, schwach gelblich gefärbte Nadeln aus Alkohol. Schmelzpunkt 44,5°. Besitzt ganz schwachen Geruch. Löst sich leicht in Benzol, Ligroin, Chloroform, Aether und Alkohol. Fichtenspahnreaction: rothviolett. Verhält sich gegen salpetrige Säure wie Indol.

Pikrat, rothe Nadeln.

Benzylindolcarbonsäure $\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{NO}_2$ ⁴²⁾. Aus Benzylphenylhydrazinbrenztraubensäure mittelst Salzsäure. — Derbe, fast farblose Nadeln aus Eisessig, die unter Gasentwicklung bei 195° schmelzen. In kaltem Wasser fast unlöslich, in heissem schwer, in Aether, heissem Alkohol und Eisessig leicht, in Chloroform und Ligroin schwer, in Benzol fast gar nicht löslich. In Alkalien und Ammoniak

löslich und durch Säuren wieder färbbar. Durch Oxydation mittelst unterchlorigsaurem Natrium gelangt man zum Benzyl- ψ -isatin $C_{15}H_{11}NO_2$, welches in langen, seidenglänzenden, roth gefärbten Nadeln vom Schmelzpunkt 131° krystallisirt. In Aether und Alkohol leicht, in heissem Wasser schwer, in kaltem fast nicht löslich. Mit Steinkohlentheerbenzol und concentrirter Schwefelsäure giebt es die Indopheninreaction.

Pr 1 n, 2-Methylphenylindol $C_6H_4 \begin{array}{l} \text{CH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N} \cdot \text{CH}_3 \end{array} \text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_5^{26}$). Aus Acetophenonmethyl-

phenylhydrazin mittelst Chlorzink. — Derbe, zugespitzte Prismen; Schmelzpunkt 100° bis 101° . Destillirt unzersetzt. Mit Wasserdämpfen nur schwer flüchtig. Ziemlich leicht löslich in Benzol, Aether und Chloroform, heissem Alkohol und Ligroin. In concentrirter Salzsäure schon in der Kälte löslich, durch Wasser wieder abscheidbar. Fichtenspahnreaction rothviolett, nach kurzer Zeit bläulich. Verhält sich Salpetersäure und Pikrinsäure gegenüber wie Dimethylindol.

Pr 2, 3-Methylphenylindol $C_{15}H_{13}N^{56}$). Aus dem Phenylhydrazon des Methylbenzylketons durch Schmelzen mit Chlorzink oder besser durch Erwärmen mit alkoholischer Salzsäure. Destillirt, bildet es ein schwach gelb gefärbtes, nahezu geruchloses, dickflüssiges Oel, das aus der Lösung in heissem Ligroin beim längeren Stehen in wohl ausgebildeten, farblosen, schiefen Prismen krystallisirt. Schmelzpunkt 59° bis 60° . Zeigt, entsprechend allen an den Stellen Pr 2, 3 substituirten Indolen, die Fichtenspahnreaction nicht. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol und heissem Ligroin, völlig unlöslich in Wasser. Mit Wasserdämpfen nicht flüchtig. In concentrirter Salzsäure beim Erwärmen löslich; in der Kälte scheidet es sich aus dieser Lösung ölig ab. In concentrirter Schwefelsäure in der Kälte löslich. Liefert, mit Nitrit in Eisessiglösung behandelt, ein die Nitrosoreaction zeigendes Nitrosoprodukt, welches sich als gelb gefärbtes, mit Wasser zu einer hellgelben, krystallinischen Masse erstarrendes Oel abscheidet.

Pikrat, dunkelrothe, feine Nadeln (aus Alkohol). Sintert gegen 125° und schmilzt bei 141° bis 142° . Leicht löslich in Benzol.

Pr 1 n-Methyl-o-tolindol $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \begin{array}{l} \text{CH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N} \cdot \text{CH}_3 \end{array} \text{CH}^{41}$). Aus der Carbonsäure durch

Erhitzen. Mit Wasserdämpfen flüchtig; von ausgeprägtem Indolgeruch. Fichtenspahnreaction violettroth. Liefert ein Pikrat.

Methyl-o-tolindolcarbonsäure $C_{11}H_{11}NO_2^{41}$). Aus der Verbindung von Brenztraubensäure mit Methyl-o-tolylhydrazin durch Erwärmen mit Phosphorsäurelösung. — Feine, weisse, verfilzte Nadeln, aus Benzol. Besitzt fast dieselben Eigenschaften wie die isomere Paraverbindung. Schmelzpunkt 209° bis 210° . In Alkohol sehr leicht löslich. Durch unterchlorigsaures Natrium erhält man zunächst einen chlorhaltigen Körper, der aus Ligroin in bei 152° schmelzenden Blättchen krystallisirt, die in Alkohol, Aether und Benzol leicht löslich sind und durch Kochen mit Wasser in Methyl- ψ -o-tolisatin $C_{10}H_9NO_2$ übergeführt werden. Diese Verbindung krystallisirt in ziegelrothen Nadeln vom Schmelzpunkt 157° .

Methyl-p-tolindol $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \begin{array}{l} \text{CH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N} \cdot \text{CH}_3 \end{array} \text{CH}$. Durch Erhitzen seiner Carbonsäure auf

220° bis 230° . — Oel vom Siedepunkt 242° bis 245° . Durch rauchende Salpetersäure entsteht eine rothe Färbung und dann eine ebensolche Fällung. Fichtenspahnreaction roth. In Alkohol, Aether, Benzol leicht löslich. Das Pikrat krystallisirt gut.

Methyl-p-tolindolcarbonsäure $C_{11}H_{11}NO_2^{41}$). Aus Methyl-p-tolylhydrazinbrenztraubensäure mittelst Salzsäure. — Weisse Nadeln (aus Alkohol), die bei 221° unter Gasentwicklung schmelzen. In Aether nur schwer, in Benzol, Chloroform, Eisessig beim Erwärmen löslich, in Ligroin unlöslich. In Natronlauge und Ammoniak sehr leicht löslich, durch Säuren aus diesen Lösungen färbbar. Das Natronsalz wird durch überschüssige Natronlauge gefällt. Mit unterchlorigsaurem Natrium wird aus der neutralen Lösung ein gelbes, krystallinisches, chlorhaltiges Product gebildet, das bei 135° schmilzt und sich, mit Wasser gekocht, in das Methyl- ψ -tolisatin, welches in rothen Nadeln vom Schmelzpunkt 148° krystallisirt, zersetzt.

Aethyl-p-tolindol $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \begin{array}{c} \text{CH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N} \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \end{array} \text{CH}^1)$. Aus seiner Carbonsäure durch

Erhitzen. — Zwischen 253^0 bis 255^0 siedendes Oel. Der Geruch gleicht dem der Methylverbindung. Concentrirte Schwefelsäure bewirkt Verharzung. Fichtenspahnreaction roth. Rothe, rauchende Salpetersäure erzeugt eine rothe Färbung und dann eine eben solche Fällung. Durch Natriumhypochlorit entsteht ein schwerer, körniger Niederschlag, der durch Kochen mit Wasser in Aethyl- ψ -p-tolisatin $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{NO}_2$ übergeht. — Lange, dunkelrothe Nadeln vom Schmelzpunkt 109^0 .

Aethyl-p-tolindolcarbonsäure $\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{NO}_4$. Entsteht aus Aethyl-p-tolylhydrazinbrenztraubensäure mittelst Salzsäure. — Krystalle, leicht löslich in Aether, Benzol, Chloroform und Eisessig, unlöslich in Ligroin. In Alkalien und Ammoniak ebenfalls löslich. Schmelzpunkt 202^0 .

Pr 1 n, 2-Diphenylindol $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{CH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_5^{30})$. Entsteht aus der Verbindung

des Acetophenons mit Diphenylhydrazin mittelst Chlorzink. — Gelbes Oel, das über 360^0 destillirt, färbt den Fichtenspahn tiefblau violett. In Wasser ganz unlöslich, in Alkohol, Aether und Benzol dagegen sehr leicht löslich. Verbindet sich nicht mehr mit Pikrinsäure.

Pr 2, 3-Diphenylindol $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{NH} \end{array} \text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_5^1)$. Bildet sich aus dem Desoxy-

benzoïnphenylhydrazin durch Schmelzen mit Chlorzink oder durch Salzsäure in alkoholischer Lösung. — Farb- und geruchlose, meist zu Drusen vereinigte flächenreiche Krystalle vom Schmelzpunkt 122^0 bis 123^0 . Destillirt fast unzersetzt. In Wasser nicht, in Alkohol, Aether, Benzol leicht, in Ligroin ziemlich schwer löslich. Die Lösungen fluoresciren schön blau. Zeigt die Fichtenspahnreaction nicht. Heisse, concentrirte Salzsäure verändert dasselbe nicht, wohl aber rauchende Salpetersäure. In concentrirter Schwefelsäure mit schwach gelber Farbe löslich.

Pikrat, feine dunkelrothe Nadeln.

Pr 2, 3-Benzylphenylindol $\text{C}_{21}\text{H}_{17}\text{N}^{55})$. Aus dem Phenylhydrazon des Dibenzylketons durch Chlorzink oder besser mit alkoholischer Salzsäure. Im luftleeren Raume destillirt, bildet dasselbe zuerst ein goldgelbes Oel, das beim Erkalten sofort erstarrt. — Gut ausgebildete, sechsseitige Säulen (aus Ligroin). Schmelzpunkt 100^0 bis 101^0 . Leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform, Eisessig. Das destillirte Indol zeigt in Folge einer theilweisen Zersetzung bei auf fallendem Licht deutlich grüne Fluorescenz. Giebt die Fichtenspahnreaction nicht.

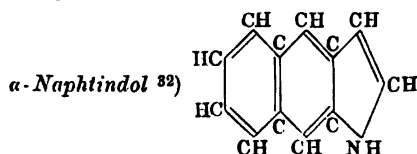
Nitrosoverbindung. Gelbliches Oel, das mit Wasser zu einem hellgelben Körper erstarrt und die Nitrosoreaction zeigt.

Pikrat. In Alkohol und Benzol mit dunkelrother Farbe leicht löslich.

Diphendimethylindol $\text{CH}_3 \cdot \text{C} \begin{array}{c} \text{CH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{NH} \end{array} \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \begin{array}{c} \text{CH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{NH} \end{array} \text{C} \cdot \text{CH}_3^{29})$. Entsteht neben

Diphenyl und wahrscheinlich neben Diphenylmonomethylindol $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \begin{array}{c} \text{CH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{NH} \end{array} \text{C} \cdot \text{CH}_3$

aus Diphenylendiaceonhydrazin (erhalten aus Diphenylendihydrazin $\text{N}_2\text{H}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}_2\text{H}_3$ und Aceton) mittelst Chlorzink. Schwach gelb gefärbte Krystallmasse. Schmelzpunkt 270^0 . Destillirt unzersetzt. Sehr schwer löslich in Wasser, Benzol, Chloroform und Aether, ziemlich leicht in Alkohol und Eisessig. Fichtenspahn wird langsam orange, später dunkelroth gefärbt. Wird durch Eisenchlorid in alkoholischer Lösung oxydirt. In concentrirter Schwefelsäure ohne Färbung in der Kälte löslich. Wasser fällt daraus einen flockigen, in heissem Wasser löslichen Niederschlag (wahrscheinlich Sulfosäure). Die wässrige Lösung zeigt die Fichtenspahnreaction. Concentrirte Salpetersäure wirkt energisch ein und erzeugt ein rothgelb gefärbtes Product.



entsteht durch Destillation seiner Carbonsäure. — Blättchen, aus verdünntem Eisessig oder Ligroin. Farblos, aus heissem Wasser. Schmilzt bei 174^0 bis 175^0 . In heissem Wasser etwas löslich, sehr leicht in Alkohol, Aether und Benzol. Besitzt schwachen Geruch, mit

Wasserdämpfen nur schwer flüchtig. Ein Fichtenspahn, der mit seiner alkoholischen Lösung getränkt ist, wird durch Salzsäure tiefblau violett. Die Eisessiglösung färbt sich mit concentrirter Salpetersäure weinroth und scheidet bei Wasserezusatz einen braunrothen Körper aus. Chromsäure bewirkt in der essigsäuren Lösung die Fällung einer amorphen, schwarzen, Natriumnitrit die einer braunen, flockigen Substanz. Durch Wasser färbt sich die essigsäure Lösung blaugrün und scheidet einen ebenso gefärbten Niederschlag ab, welcher durch Erhitzen gleich dem gewöhnlichen Indigo violettrothe Dämpfe liefert.

Chlorhydrat $C_{10}H_6NH.(CH)_2.HCl$ entsteht durch Versetzen einer Eisessiglösung des Naphtindols mit Salzsäure und darauffolgende Verdünnung mit Wasser. — Pikrat bildet schöne, ausgebildete Nadeln.

α -Hydronaphtindol³²⁾. Durch Erhitzen des Naphtindols mit Zinkstaub und Salzsäure. — Hellgelbes, fast geruchloses Oel, das bald erstarrt. Zeigt die Fichtenspahnreaction nicht. Durch Silbernitrat, Eisenchlorid und salpetrige Säure wird die alkoholische Lösung rothviolett gefärbt. Die Salze mit Mineralsäuren sind in Wasser löslich. Das Oxalat fällt aus der ätherischen Lösung der Base durch Oxalsäure als weisser Niederschlag und krystallisirt aus Alkohol in feinen, farblosen, bei 166° schmelzenden Nadeln.

α -Naphtindolcarbonsäure $C_{10}H_6 \begin{array}{c} \text{CH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{NH} \end{array} = C.CO_2H$ ³²⁾. Aus α -Naphtylhydra-

ziobrenztraubensäureäthylester entsteht durch Schmelzen mit Chlorzink hauptsächlich der Ester der α -Naphtindolcarbonsäure, woraus die freie Säure durch Kochen mit alkoholischem Kali gebildet wird. — Feine, weisse Nadelchen vom Schmelzpunkt 202° . Leicht löslich in Alkohol, Aether und Eisessig, schwerer in Ligroin und Benzol, und sehr schwer in heissem Wasser. Aus der alkalischen Lösung wird dieselbe unverändert durch Säuren abgeschieden. Die Säure zeigt die Fichtenspahnreaction nicht. Zwischen 210° und 220° zerfällt sie in Kohlensäure und α -Naphtindol.

Das Ammoniumsalz zersetzt sich beim Kochen unter Abscheidung der freien Säure. — Silbersalz, weisse, unlösliche Flocken. — Quecksilbersalz, gelblich-weiße — Eisensalz braunviolette Fällung. — Nickelsalz, grünliche, büschelförmige, — Cadmiumsalz, gelbe, sternförmig vereinigte Nadeln. — Calciumsalz, ziemlich leicht löslich in Wasser. — Bariumsalz, schwer lösliche Nadeln. — Natriumsalz, farblose Blättchen. — Kaliumsalz, sehr leicht löslich.

Ester $C_{10}H_6(NH).CH = C.CO_2C_2H_5$, lange, wasserhelle Nadeln. Schmelzpunkt 170° . Leicht löslich in Benzol und Eisessig, schwer in kaltem Alkohol, Aether und Ligroin, und nahezu unlöslich in Wasser.

β -Naphtindol $C_{10}H_6 \begin{array}{c} \text{CH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{NH} \end{array} = CH$ ²⁸⁾. Entsteht in kleiner Menge beim Schmel-

zen von Aethyliden- β -Naphtylhydrazin mit der gleichen Menge Chlorzink, in besserer Ausbeute aber aus dem β -Naphtylhydrazinbrenztraubensäureäthylester. Die Reinigung geschieht mit Hilfe des Pikrats. — Hellgelbes Oel. Siedepunkt oberhalb 360° , bei 222° (Quecksilberfaden ganz im Dampf) bei 18 mm Druck. In Alkohol, Aether, Benzol, Eisessig leicht, in Ligroin schwer, in heissem Wasser etwas löslich. Die Lösungen zeigen grünblaue Fluorescenz. Der Geruch ist schwach und hat mit dem des Indols keine Aehnlichkeit. Fichtenspahn wird blauviolett gefärbt. Salpetrige Säure giebt in Eisessiglösung einen braunen, flockigen, concentrirte Salpetersäure einen dunklen, amorphen Niederschlag. Mit concentrirter Salzsäure entsteht ein krystallinisches Product. Sehr empfindlich gegen Oxydationsmittel.

Pikrat $C_{10}H_6(CH)_2.NH.C_6H_2(NO_2)_3OH$, feine, dunkelrothe Nadelchen aus Benzol. In heissem Wasser mit schwach gelber Farbe löslich.

β -Naphtindolcarbonsäure $C_{10}H_6(NH).CH = C.CO_2H$ ²⁸⁾. Der Ester entsteht immer als Nebenproduct bei Darstellung des β -Naphtindols. — Feine, glänzende, fast farblose Blättchen. Schmilzt unter Kohlensäureentwicklung bei 226° . In Wasser nahezu unlöslich, in Aether und kaltem Eisessig schwer, in heissem Eisessig und Alkohol beträchtlich leichter löslich. Giebt die Fichtenspahnreaction nicht. Mit Salpetersäure entsteht ein gelb gefärbter, in warzenförmig vereinigten Nadeln krystallisirender Körper. Die alkalische Lösung, mit überschüssigem Bromwasser versetzt, liefert einen körnigen, gelben Niederschlag.

Natriumsalz, sehr schwer löslich in kaltem Wasser, krystallisirt aus der heissen Lösung in feinen, glänzenden Nadeln oder Blättchen. — Kaliumsalz, leichter löslich, wird durch überschüssiges Kalihydrat krystallinisch gefällt. — Ammoniumsalz, sehr leicht löslich. — Silbersalz, weisser, flockiger, — Bariumsalz, weisser, krystallinischer Niederschlag.

Pr 2-Methyl- α -Naphtindol $C_{10}H_6 \begin{smallmatrix} \text{CH} \\ \text{NH} \end{smallmatrix} \text{C} \cdot \text{CH}_3$ ³²⁾. Aus Aceton, Naphtylhydrazin und Chlorzink. — Feine Nadeln, aus Wasser. Schmelzpunkt 132°. In Alkohol, Aether, Benzol und Eisessig leicht, in kaltem Ligroin schwer löslich. Der Geruch ist schwach und wenig charakteristisch. Mit Wasserdämpfen schwer flüchtig. Färbt den Fichtenspahn blaviolett. Vom Pr 2-Methyl- β -Naphtindol unterscheidet es sich durch sein Verhalten zu Eisenchlorid, welches seine Eisessiglösung prachtvoll kirschroth färbt. Aus dieser Lösung scheidet sich durch Wasser ein ebenso gefärbter Körper aus.

Pikrat, dunkelrothe Nadeln vom Schmelzpunkt 167° bis 168°.

Pr 2-Methyl- β -Naphtindol $C_{10}H_6 \begin{smallmatrix} \text{CH} \\ \text{NH} \end{smallmatrix} \text{C} \cdot \text{CH}_3$ ²⁸⁾. Aus Aceton- β -naphtylhydrazin mittelst Chlorzink. — Hellgelbes, zähes Oel. Siedet zwischen 314° und 320° unter einem Druck von 223 mm. Dem Naphtindol sehr ähnlich. Sehr schwer flüchtig mit Wasserdämpfen. In Wasser sehr wenig, in Alkohol, Aether, Benzol und heissem Ligroin leicht löslich. Der Geruch ist schwach und nicht fäcaltartig. Färbt den Fichtenspahn. Mit Nitrit entsteht in Eisessiglösung ein brauner, flockiger Niederschlag.

Pikrat, feine, rothbraune Nadeln, bei 176° schmelzend. Durch Reduktionsmittel entsteht

Hydromethyl- β -Naphtindol $C_{10}H_6 \begin{smallmatrix} \text{CH}_2 \\ \text{NH} \end{smallmatrix} \text{CH} \cdot \text{CH}_3$ ²⁸⁾. — Goldgelbes Oel, siedet zwischen 190° und 200° bei 20 mm Druck. Fluorescirt in ätherischer Lösung stark blau, erstarrt nicht in einer Kältemischung, besitzt kaum merklichen Geruch, hat ausgeprägt basische Natur, reducirt salpetersaures Silber beim Erwärmen sehr stark und liefert ein öliges Nitrosamin.

Die Salze mit Mineralsäuren sind in Wasser äusserst leicht löslich. Das Sulfat wird aus der alkoholischen Lösung durch Aether als Oel gefällt, das alsbald erstarrt. — Pikrat, schöne, gelbe, zu kugeligen Aggregaten vereinigte Nadeln. — Chloroplatinat, schmutzig gelber, flockiger Niederschlag, ganz unlöslich in Alkohol und Wasser.

P 3,2-Methyl- β -naphtindolessigsäure $C_{15}H_{13}NO_2$ ³⁶⁾. Entsteht aus dem Ester der Naphtylhydrazinlävulinsäure mittelst Chlorzink. — Kleine, flächenreiche Krystalle (aus Aceton), die $\frac{1}{2}$ Mol. Aceton enthalten. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, Aether, Aceton und Eisessig, sehr schwer in Wasser, Benzol und Chloroform.

Silbersalz, weisse Flocken; zersetzt sich beim Erwärmen mit Wasser unter Abgabe eines Silberspiegels.

Pr 2,3-Dimethyl- α -naphtindol $C_{14}H_{13}N = C_{10}H_6 \begin{smallmatrix} \text{C}(\text{CH}_3) \\ \text{NH} \end{smallmatrix} \text{C} \cdot \text{CH}_3$. Entsteht aus

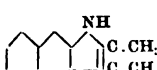
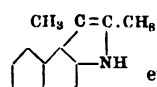
Bromlävulinsäure und α -Naphtylamin ⁶⁷⁾. — Kleine, weisse Körner oder Prismen (aus Alkohol). Schmelzp. 150°. Leicht löslich in Aether, Benzol, ziemlich schwer in kaltem Alkohol und Eisessig, unlöslich in Wasser. Die Lösung in concentrirter Salzsäure wird durch Wasser gefällt. In der Eisessiglösung ruft Eisenchlorid in der Siedehitze eine kirschrothe, Kaliumbichromat eine intensiv blaue Färbung hervor.

Pr 2,3-Dimethyl- β -Naphtindol $C_{10}H_6 \begin{smallmatrix} \text{C} \cdot \text{CH}_3 \\ \text{NH} \end{smallmatrix} \text{C} \cdot \text{CH}_3$ ³⁶⁾. Entsteht durch Erhitzen

der im Vorstehenden beschriebenen Methylnaphtindolessigsäure im Oelbad auf 210°. — Wasserhelle, glänzende, sechseitige Tafeln. Schmelzpunkt 126°. In Alkohol und Eisessig leicht, in Wasser gar nicht löslich. Mit Wasserdämpfen kaum flüchtig. Färbt den Fichtenspahn nicht. Liefert ein dunkelrothes Pikrat, mit Natriumnitrit ein krystallinisches Nitrosamin. Seine alkoholische Lösung färbt sich mit Eisenchlorid blau. Durch anhaltendes Erhitzen mit Jodmethyl entsteht Dimethyldihydro- β -naphtochinolin ³⁵⁾. Durch Reduction geht es über in

Hydrodimethyl- β -naphtindol $C_{14}H_{15}N$ ³⁶⁾. — Hellgelbes, zähflüssiges Oel; leicht löslich in Mineralsäuren. Wird von Oxydationsmitteln roth gefärbt.

Chlorplatinat, schwach gelbe Nadeln, die durch Wasser Zersetzung erleiden. Ein mit obigem isomeres

Pr 2,3-Dimethyl- β -Naphtindol  oder  entsteht aus Bromlävulinsäure und β -Naphtylamin ⁶⁷⁾. — Farblose, spröde Täfelchen

vom Schmelzpunkt 132° , die das Licht sehr stark brechen und sich an der Luft violett färben. Siedet oberhalb 360° . Wird von Aether und Benzol sehr leicht, von kaltem Alkohol und Eisessig schwieriger, von Wasser gar nicht aufgenommen. Im Verhalten zu Salzsäure gleicht es den übrigen Indolen. Die concentrirte alkoholische Lösung fluorescirt violett. Riecht sehr schwach und ist mit Wasserdämpfen kaum flüchtig. Die Eisessiglösung wird durch Salzsäure und Bichromat sowie durch Eisenchlorid grün gefärbt.

Pikrat, dunkelbraune, glänzende Nadelchen vom Schmelzp. 175° . S. K.

Pyrrolenphtalid s. unter Pyrrol (S. 1032).

Pyrrolfarbstoffe. Nach den Untersuchungen von Otto Fischer und Eduard Hepp *) vereinigen sich Pyrrol, Aethylpyrrol, Phenylpyrrol, α -Dimethylpyrrol und Pyrrolcarbonsäuren mit Diazoverbindungen der Benzolreihe zu Azo-, das Tetrabrompyrrol auch zu Diazoamidokörpern. Der Eintritt der Azogruppen in das Molekül des Pyrrols findet in symmetrischer Weise zum Stickstoff statt. Die Diazokörper sind demnach entweder $\alpha\alpha$ - oder $\beta\beta$ -Derivate.

Pyrrolazobenzol $C_4NH_5 \cdot N = N \cdot C_6H_5$. Die Einwirkung von Diazoverbindungen auf Pyrrol ist eine verschiedene, je nachdem in saurer, neutraler oder alkalischer Lösung die Reaction erfolgt. In saurer, am besten essigsaurer Lösung entsteht ein normaler Azofarbstoff, in neutraler oder alkalischer Lösung ein Disazokörper oder ein Gemenge von Azo- und Disazofarbstoff.

Das Pyrrolazobenzol wird wie folgt dargestellt: 10 g Pyrrol werden in 500 g Alkohol gelöst, mit etwa 25 g in wenig Wasser gelöstem Natriumacetat und sodann unter guter Kühlung mit der berechneten Menge Diazobenzolchlorid in mäßig concentrirter Lösung versetzt. Aus der intensiv gelben Lösung scheiden sich durch Eiswasser gelbe Nadeln ab, die des öfteren aus sehr verdünntem Alkohol umkrystallisirt werden müssen. — Citronengelbe, lange Nadeln; compacte, wohl ausgebildete Krystalle von bläulichem Oberflächeneschimmer (aus Ligroin), vom Schmelzpunkt 62° . Destillirbar. Löst sich wenig in Wasser, sehr leicht in Aether, Alkohol und Ligroin. Leicht löslich, weil basischen Charakters, in verdünnter Salzsäure mit rothgelber Farbe. Durch Reductionsmittel erfolgt leicht Spaltung.

Das Platindoppelsalz bildet kleine, mennigrothe Nadeln, ist schwer löslich in kaltem Wasser und zersetzt sich beim Kochen der Lösung unter Braunfärbung.

Pyrroldisazodibenzol $C_4NH_5 \begin{smallmatrix} N = N \cdot C_6H_5 \\ N = N \cdot C_6H_5 \end{smallmatrix}$ entsteht neben etwas Pyrrolazobenzol bei Einwirkung eines Moleküls Pyrrol auf 1 Mol. Diazobenzolchlorid bei Gegenwart von ätzenden oder kohlensauren Alkalien, oder aus Pyrrolazobenzol durch Einwirkung einer Diazobenzolchloridlösung in Gegenwart von Natronlauge. — Prächtige, bronzeglänzende, rothbraune Blättchen. Schmilzt bei 131° , sublimirt bei höherer Temperatur zum Theil unzersetzt. Ziemlich schwer löslich in Alkohol, fast gar nicht in Wasser, ziemlich leicht in Aether und leicht in Benzol. Charakteristisch ist die prächtig blaue Lösung in concentrirter Schwefelsäure, wodurch sich überhaupt die einfachen Disazopyrrollderivate scharf von den in concentrirter Schwefelsäure mit gelber Farbe löslichen Pyrrolazoverbindungen unterscheiden. Durch Wasser werden die blauen Lösungen zersetzt unter Abscheidung ziegelrother Flocken. Pyrroldisazodibenzol löst sich in kalter verdünnter Salzsäure mit rothgelber Farbe, während es von concentrirter Salzsäure in harzige, grünschwarze Massen umgewandelt wird. Die alkoholische Lösung indess mit concentrirter Chlorsäure versetzt wird prächtig tiefrothviolett. Durch etwas Alkalilauge wird die alkoholische Lösung schön fuchsinroth gefärbt.

Durch längeres Kochen der alkoholischen Lösung mit Jodmethyl bei Gegenwart eines Moleküls Natron entsteht

Methylpyrroldisazodibenzol $C_4N(CH_3)H_5 \begin{smallmatrix} N = N \cdot C_6H_5 \\ N = N \cdot C_6H_5 \end{smallmatrix}$. Feurigrothe, prächtige Blättchen vom Schmelzpunkt 196° .

Pyrrolazo-p-toluol $C_4NH_4N \begin{smallmatrix} N = N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3 \\ N = N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3 \end{smallmatrix}$. Aus Pyrrol und Paradiazo-toluolchlorid. — Zolllange, hellgelbe, flache Nadeln, oft feder- oder büschelförmig angeordnet. Schmelzpunkt 82° . Verhält sich dem Pyrrolazobenzol analog.

Pyrroldisazo-di-p-toluol $C_4NH_3 \begin{smallmatrix} N = N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3 \\ N = N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3 \end{smallmatrix}$. Prächtige, rothe Prismen mit stahlblauem Reflex. Schmelzpunkt 179° . Löst sich sehr schwer selbst in siedendem Alkohol, in concentrirter Schwefelsäure mit schöner blauer Farbe. Die alkoholische Lösung wird durch concentrirte Salzsäure rothviolett gefärbt. Durch Kochen mit Alkohol, Natron und Jodäthyl lässt sich

*) Otto Fischer u. Eduard Hepp, Ber. 1886, p. 2251.

Aethylpyrrol-disazo-di-p-toluol $C_4N(C_2H_5)_2H_2(N=N.C_6H_4.C_6H_5)_2$

erhalten. Entsteht auch aus Aethylpyrrolazo-p-toluol und Diazotoluolchlorid. — Stahlblaue Nadeln. Schmelzp. 180°. Schwer löslich in Alkohol, die alkoholische Lösung ist feurig rothgelb und wird durch Natronlauge nicht verändert (Unterschied von der nicht äthylirten Verbindung).

Pyrrolazo- α -naphthalin $C_4NH_4.N=N(\alpha)C_{10}H_7$. Rothgelbe Blättchen mit schwach violetter Oberflächenschimmer, bei 103° schmelzend. Leicht löslich in Alkohol.

Pyrroldisazo-di- α -naphthalin $C_4NH_3(N=N(\alpha)C_{10}H_7)_2$. Cantharidenglänzende Nadelchen. In Alkohol mit tief dunkelgelbrother Farbe löslich. Concentrirte Salzsäure erzeugt in der kalten alkoholischen Lösung eine malvenähnliche Farbe. In concentrirter Schwefelsäure mit blauer Farbe löslich, Wasser fällt aus dieser Lösung dunkel violette Flocken.

Pyrrolazo- β -naphthalin $C_4NH_4.N=N(\beta)C_{10}H_7$. Goldbronzene Blättchen aus verdünntem Alkohol. Schmelzpunkt 101°.

Pyrroldisazodi- β -naphthalin $C_4H_7N_5$. Kupferbronzene, glänzende Blättchen vom Schmelzp. 228°. Löst sich in Alkohol ziemlich schwer, in concentrirter Schwefelsäure mit blauer Farbe, die jedoch sehr bald in ein schmutziges Dunkelbraun umschlägt. Concentrirte Salzsäure färbt die alkoholische Lösung rothviolett.

Pyrroldisazobenzol- β -naphthalin $C_4NH_3 \begin{matrix} N=N & C_6H_5 \\ N=N & C_{10}H_7 \end{matrix} \beta$. Aus Pyrrolazobenzol mit Diazo- β -naphthalin oder aus Pyrrolazonaphthalin und Diazobenzolchlorid. Kleine ziegelrothe, in Alkohol schwer lösliche Blättchen von bläulichem Reflex. Schmelzpunkt 151°.

Phenylpyrrolazobenzol $C_4N(C_6H_5)_2H_2N=N.C_6H_5$. Bläulich schimmernde, braune Prismen oder zollange, dünne, rothgelbe Nadeln mit schwachem, bläulichem Lichtreflex, ziemlich leicht löslich in Alkohol, Schmelzpunkt 117°. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich mit rothvioletter, in alkoholischer Salzsäure mit blutrother Farbe. Durch Zinkstaub und Ammoniak tritt rasch Zersetzung ein in Anilin und eine farblose, Blättchen bildende Substanz (Amidophenylpyrrol?).

Pyrrolazo-p-dimethylamidobenzol $C_{12}H_{14}N_4$. Aus Diazo-p-Dimethylamidobenzol und Pyrrol in alkalischer Lösung. Grün schillernde Blättchen, Schmelzpunkt 159°. Die Base bildet zwei Reihen von Salzen. Sie löst sich in sehr verdünnter Salzsäure mit prächtig grasgrüner, in concentrirter Salzsäure mit grünlichgelber Farbe. Platinchlorid erzeugt in der salzsauren Lösung einen dunkelgrünen, anscheinend amorphen Niederschlag.

Aethylpyrrolazo-p-toluol $C_4N(C_2H_5)_2H_2N=N.C_6H_4.C_6H_5$. Dicke, rothe Prismen. Schmelzpunkt 62°. In concentrirter Schwefelsäure mit gelber, in verdünnter Salzsäure mit rothgelber Farbe löslich.

Das Platinsalz ist in kaltem Wasser schwer löslich und krystallisirt in kleinen ziegelrothen Nadeln.

Aethylpyrrolazo- β -naphthalin $C_4N(C_2H_5)_2H_2N=N.\beta C_{10}H_7$. Dicke, rothe Tafeln. Schmilzt bei 74°. In verdünnter Salzsäure schwer, in concentrirter Schwefelsäure mit dunkel rothgelber Farbe löslich. Das Platinsalz bildet kleine bordeauxrothe Nadeln und ist schwer löslich.

α -Carbopyrrolsäure liefert mit Diazoverbindungen Azoverbindungen unter Abspaltung von Kohlensäure.

$\alpha\alpha$ -Dimethylpyrrol giebt mit Diazobenzolchlorid eine in Aether und Alkohol leicht, in Schwefelsäure mit gelbrother Farbe lösliche Azosubstanz. Nadeln vom Schmelzpunkt 124° (aus Aetherligroin). Das salzsaure Salz ist charakteristisch und krystallisirt in prächtigen rothgelben Prismen. Das Platinsalz, ein goldgelber Niederschlag, aus mikroskopischen, büschelförmig vereinigten zarten Nadeln bestehend, ist schwer löslich in kaltem Wasser. S. K.

Pyrrolidin s. unter Pyrrolin (S. 1077).

Pyrrolin, Dihydropyrrol $C_4H_6NH^{1)2)}$. Diese Base bildet sich neben Ammoniak und harzartiger Substanz bei der Reduction des Pyrrols mittelst Zinkstaub und Essigsäure. Das Reactionsproduct wird zur Entfernung der überschüssigen Essigsäure und des unveränderten Pyrrols im luftverdünnten Raume aus dem Wasserbade destillirt; sodann wird das Zink ausgefällt und das Pyrrolin aus der Lösung des salzsauren Salzes, nachdem man alkalisch gemacht hat, mit Wasser-

Pyrrolin, Pyrrolidin u. s. w.: 1) Ciamician u. Dennstedt, Ber. 1882, S. 1831. —

2) Ciamician u. Dennstedt, Ebend. 1883, S. 1536. — 3) Ciamician u. Magnaghi,

dampf übergetrieben. Die Reinigung geschieht durch Kochen mit frisch geschmolzenem Aetzkali.

Farblose Flüssigkeit von stark alkalischer Reaction und ammoniakalischem Geruch und dem Siedepunkt 90° bis 91° bei 760,5 mm (Quecksilberfaden im Dampf). Löst sich ausserordentlich leicht in Wasser, zieht dasselbe sogar aus der Luft, Nebel bildend, an. Die Kohlensäure der Luft verwandelt die Base in eine feste Verbindung, die jedoch leicht zerfällt. Jodmethyl liefert eine Dimethyl-, salpetrige Säure eine Nitrosoverbindung. Durch Jodwasserstoff lässt sich Pyrrolin noch weiter hydrogenisiren³⁾.

Pyrrolinchlorhydrat $C_4H_7N \cdot HCl$ ²⁾, aus einer ätherischen Lösung der Base mittelst Salzsäuregases erhältlich. Abgeplattete, zerfliessliche Prismen, aus Alkohol. Schmelzpunkt 173° bis 174° .

Platindoppelsalz $(C_4H_7N \cdot HCl)_2 PtCl_4$ ²⁾. Orangerother, krystallinischer Niederschlag, wenig löslich in kaltem, leicht löslich in siedendem Wasser. Aus verdünnten Lösungen erhält man wohl ausgebildete Krystalle.

Krystallsystem: triklin²⁾. $a : b : c = 1,85801 : 1 : 1,58370$. $\alpha = 73^{\circ} 23'$, $\beta = 86^{\circ} 3'$, $\gamma = 105^{\circ} 46' 26''$, $\xi = 72^{\circ} 14' 36''$, $\eta = 99^{\circ} 8' 58''$, $\zeta = 108^{\circ} 30' 16''$. Beobachtete Formen: (001) (100) (010) (101) (101) (011) (012) (110) (111) (111). Winkel: $010 : 001 = 73^{\circ} 25'$; $001 : 012 = 45^{\circ} 43'$; $012 : 011 = 25^{\circ} 50'$; $011 : 010 = 35^{\circ} 4'$; $100 : 101 = 44^{\circ} 22'$; $101 : 001 = 41^{\circ} 41'$; $001 : 101 = 45^{\circ} 30'$; $101 : 100 = 48^{\circ} 36'$; $010 : 111 = 40^{\circ} 23'$; $111 : 101 = 48^{\circ} 23'$; $101 : 111 = 49^{\circ} 42'$; $111 : 010 = 41^{\circ} 26'$; $110 : 111 = 26^{\circ} 57' (?)$; $111 : 001 = 45^{\circ} 39'$. Geringe Spaltbarkeit (100).

Nitrosopyrrolin $C_4H_6N \cdot NO$ ²⁾ entsteht durch Behandeln einer schwefelsauren Lösung des Pyrrolins mit der berechneten Menge Nitrit. — Oel, welches im Vacuum destillirt, krystallinisch erstarrt. Nadeln aus Petroläther. Schmelzpunkt 37° bis 38° . Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether, zeigt besonders beim Erwärmen einen aromatischen Geruch. Stärker erhitzt, zersetzt sich die Verbindung unter leichter Verpuffung, einen Kohlering zurücklassend. Mit Phenol und Schwefelsäure zeigt sie die charakteristische Reaction der Nitrosamine.

N-Methylpyrrolin $C_4H_6NCH_3$ ³⁾ entsteht in analoger Weise aus dem Methylpyrrol wie Pyrrolin aus Pyrrol. — Farblose, stark alkalische, mit Wasser in jedem Verhältniss mischbare Flüssigkeit. Siedepunkt 79° bis 80° . Der Geruch erinnert an die Alkoholbasen der Fettreihe. Das Methylpyrrolin erweist sich durch sein Verhalten zu Jodmethyl als tertiäre Base, denn es bildet damit Dimethylpyrrolylammoniumjodid.

Chlorhydrat: zerfliessliche Krystallmasse. Platindoppelsalz: lange, orangefarbene Nadeln, durch Fällung; grosse, wasserfreie Krystalle aus verdünnten Lösungen.

Dimethylpyrrolylammoniumjodid $C_4H_6NCH_3 \cdot CH_3J$ ^{2) 3)}. Bildet sich aus Pyrrolin und Methylpyrrolin mittelst Jodmethyl. — Farblose, perlmutterglänzende Blättchen. Sehr leicht löslich in Wasser und siedendem Alkohol, fast unlöslich in kaltem Alkohol. Schmilzt unter Zersetzung gegen 286° . Frisch gefälltes Chlorsilber verwandelt dasselbe in das entsprechende Chlorid. Die Lösung des freien Dimethylpyrrolylammoniumhydroxyds, aus dem Jodid durch Silberoxyd erhalten, lässt sich zur Trockne verdampfen und giebt, destillirt, eine in Wasser wenig lösliche, gelbliche, isonitrilartig riechende Flüssigkeit.

Das Platinsalz $(C_6H_{12}NCl)_2 + xH_2O$ bildet dicke, orangefarbige Nadeln; leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol.

Vom Trimethylpyrrolin leiten sich einige aus Diacetonamin entstehende Verbindungen ab.

Dioxytrimethylpyrrolin (Anhydrid der Amidotrimethylbutyllactinsäure) $C_7H_{13}O_2N$ ¹³⁾. Diese Verbindung bildet sich beim Verseifen des mittelst Blausäure aus salzsaurem Diacetonamin entstehenden Nitrils¹⁴⁾ oder durch Erhitzen der gleichzeitig entstehenden Amidotrimethylbutyllactinsäure. — Farblose, derbe Krystalle aus Alkohol. Schmelzpunkt 202° . Die wässrige Lösung reagirt neutral. Die Verbindung wird daraus durch concentrirtes Alkali unverändert abgeschieden.

Ebend. 1885, S. 725. — ⁴⁾ Ciamician u. Magnaghi, Ebend. 1885, S. 2079. —

⁵⁾ Henninger, Ber. 1873, S. 70. — ⁶⁾ Ladenburg, Ebend. 1886, S. 780. — ⁷⁾ Ladenburg, Ebend. 1887, S. 442. — ⁸⁾ Petersen, Ebend. 1888, S. 290. — ⁹⁾ Ciamician, Ebend. 1887, S. 3061. — ¹⁰⁾ Ciamician u. Magnaghi, Ebend. 1886, S. 561. —

¹¹⁾ Tafel, Ber. 1886, S. 2417; 1887, S. 249. — ¹²⁾ Oldach, Ebend. 1887, S. 1654. —

¹³⁾ Weil, Ann. Chem. 232, S. 205; 234, S. 127. — ¹⁴⁾ Heintz, Ebend. 189, S. 231; 192, S. 329. — ¹⁵⁾ Ladenburg, Ber. 1887, S. 2215. — ¹⁶⁾ Ciamician u. Magnaghi, Ebend. 1888, S. 1430.

Leicht löslich in heissem Alkohol; in Benzol, Ligroin, Chloroform und Aether sehr wenig löslich. Wird von Jodmethyl selbst bei 160° nicht angegriffen, auch von salpetriger Säure, Acetylchlorid und Essigsäureanhydrid nicht. Phosphorpentachlorid erzeugt leicht ein krystallinisches, weisses Product $C_7H_{12}ONCl$. Durch Erhitzen mit der doppelten Gewichtsmenge concentrirter Schwefelsäure entsteht

Anhydrodioxytrimethylpyrrolin $C_7H_{11}NO$. — Nadeln. Schmelzpunkt 141,5°. Siedepunkt gegen 240°. Sublimirbar. Dampfdichte 4,0 (ber. 4,3). Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether, schwieriger in Ligroin und Benzol. Mit Wasserdämpfen etwas flüchtig. Jodmethyl ist ohne Einwirkung, ebenso salpetrige Säure. Unter dem Einfluss von Reductionsmitteln nimmt die Base noch zwei Wasserstoffatome auf und geht über in

Oxytrimethylpyrrolin $C_7H_{13}NO$. — Gegen 220° siedende, in reinem Zustande geruchlose Flüssigkeit, die sehr leicht krystallinisch erstarrt. Schmelzpt. 79,5°. In Wasser, Alkohol, Aether, Benzol und Ligroin leicht löslich. Leicht flüchtig mit Wasserdämpfen; sublimirt schon bei niedriger Temperatur. Salpetrige Säure liefert damit

Nitrosooxytrimethylpyrrolin $C_7H_{13}N_2O_2$. — Gelbe, glänzende Blättchen von eigenthümlichem Geruch. Schmelzpunkt 98°. Zeigt die Liebermann'sche Reaction mit Phenol und Schwefelsäure.

Durch Destillation mit Zinkstaub entsteht aus dem Oxytrimethylpyrrolin Trimethylpyrrolidin¹⁸⁾.

Pyrrolidin, Tetrahydropyrrol, Dihydropyrrolin $\begin{array}{c} CH_2 - CH_2 \\ | \quad \quad \quad | \\ CH_2 - CH_2 \end{array} \rangle NH^3) ^4)$. Aus

Pyrrolin durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor auf 240° bis 250° (neben einem weniger flüchtigen Oel von basischen Eigenschaften, welches ein weissliches, undeutlich krystallisirendes Platindoppelsalz liefert und einer Base von den Eigenschaften und der Zusammensetzung eines Butylamins). Durch Reduction des Aethylencyanürs mit Natrium und Alkohol^{6) 7) 8)}. Auch aus Succinimid mittelst Natrium und Alkohol¹⁵⁾. Tritt wahrscheinlich, nach der ausserordentlichen Aehnlichkeit des Geruches zu schliessen, bei der Blüthe der echten Kastanie (*castanea vesca*) auf⁷⁾. — Farblose, bei 82° bis 83° siedende, stark alkalische Flüssigkeit von stechendem, ammoniakalischem Geruch, der lebhaft an Piperidin erinnert. Siedepunkt 85° bis 88°⁷⁾, 86,5° bis 88°⁸⁾, Dampfdichte 2,52 (berechnet 2,46), specif. Gew. bei 0° 0,879, bei 10° 0,871⁸⁾. Durch weitere Reduction entsteht wahrscheinlich normales Butan.

Die halogenwasserstoffsäuren Salze besitzen grosse Aehnlichkeit; sie sind krystallinische, hygroscopische Salzmassen.

Die Golddoppelverbindung krystallisirt in gelben, kammartig gruppirten Nadeln, die bei 206° unter Zersetzung schmelzen⁶⁾.

Das Platindoppelsalz $(C_4H_9N.HCl)_2PtCl_4$ ⁷⁾ bildet orangefarbige Krystalle (seideglänzende Prismen¹⁵⁾, in Wasser ziemlich leicht löslich.

Jodcadmiumverbindung $(C_4H_9N.HJ)_2CdJ_2$, wasserhelle, tafelförmige Blättchen (aus Wasser) vom Schmelzpunkt 200° bis 202°^{7) 8)}. — Jodwismuthverbindung $3 C_4H_9NHJ \cdot 2 BiJ_3$ bildet einen unlöslichen, rothen Niederschlag, der beim Stehen sich in hübsche Prismen verwandelt⁷⁾.

Nitrosopyrrolidin $C_4H_9N_2O$ ⁸⁾. — Oeliges, gelbes Liquidum vom Siedepunkt 214°, leicht löslich in Wasser und Aether.

N-Methylpyrrolidin $C_4H_9NCH_3$ ⁴⁾. Aus Pyrrolidin mit Jodmethyl und aus Methylpyrrolin durch Reduction mittelst Jodwasserstoffsäure. — Farblose, bei 81° bis 83° siedende Flüssigkeit. Giebt ein in gelben Blättchen krystallisirendes, in kaltem Wasser schwer lösliches Golddoppelsalz. Mit Jodmethyl entsteht

Dimethylpyrrolidylammoniumjodid $C_4H_9N(CH_3)_2J$. — Grosse, flache Prismen, aus Alkohol, worin sie leicht löslich sind. Zerfliesslich. Durch Kali erfolgt Zersetzung in Wasser und Dimethylpyrrolidin⁴⁾.

C-(α)-Methylpyrrolidin $C_4H_7CH_3NH$ ¹¹⁾. Durch Reduction des Oxy-methylpyrrolidins mittelst Natrium am besten in amyalkoholischer Lösung. Farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit. Siedet bei 96° bis 97° (737 mm Druck, Quecksilberfaden ganz im Dampf. Schon bei gewöhnlicher Temperatur sehr flüchtig und von überaus durchdringendem und betäubendem Geruch. Die Dämpfe rufen sehr rasch heftige Kopfschmerzen hervor. Absorbirt heftig Kohlensäure. Salzsäure und Schwefelsäure bilden farblose Salze.

Oxymethylpyrrolidin $C_4H_9(CH_3)ONH$ ¹¹⁾, γ -Amidovaleriansäureanhydrid, entsteht durch Erhitzen der γ -Amidovaleriansäure (diese bildet sich durch Reduction des Lävulinsäurephenylhydrazids) über ihren Schmelzpunkt. — Farblose Krystalle.

Siedet unzersetzt bei 248° unter einem Druck von 743 mm. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether, Benzol und warmem Ligroin. Sehr hygroskopisch. Liefert mit salpetriger Säure ein öliges Nitroso-product, das die Liebermann'sche Reaction zeigt. Durch Erhitzen mit Zinkstaub entsteht neben anderen Basen wahrscheinlich Methylpyrrol.

C- β -Methylpyrrolidin $C_4H_7(CH_3)NH^{12}$). Durch Reduction des Brenzweinsäurenitrils $CH_3 \cdot CH \cdot CN$ mittelst Natrium in alkoholischer Lösung entsteht

eine Base $CH_3 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot NH_2$, das β -Methyltetramethylendiamin. Wird dessen Chlorhydrat rasch destillirt, so erfolgt Spaltung in Salmiak und das Chlorhydrat des β -Methylpyrrolidins.

Die Reinigung geschieht mit Hilfe der öligen Nitrosoverbindung, welche bei 223° bis 224° siedet und durch Salzsäuregas zerlegt wird. Das Methylpyrrolidin siedet bei 103° bis 105°, raucht sehr stark an der Luft. Sein Geruch erinnert an den des Piperidins. Specif. Gew. bei 0° 0,8654.

Das Chlorhydrat ist ausserordentlich zerfliesslich.

Das Platindoppelsalz $(C_5H_{11}NHCl)_2PtCl_2$ krystallisirt in langen Prismen, die sich bei 194° zersetzen. — Das Goldsalz $C_5H_{11}N \cdot HCl \cdot AuCl_3$ krystallisirt in mikroskopischen, wasserlöslichen, vierseitigen Tafeln, welche zu federförmigen Aggregaten vereinigt sind. Schmelzpunkt 170°. — Das Pikrat $C_5H_{11}N \cdot OH \cdot C_6H_5(NO_2)_3$ scheidet sich aus heissem Wasser oft ölig, sonst schön krystallisirt aus. In Alkohol leicht löslich. Schmelzpunkt 105°. — Quecksilberchlorid giebt eine in Wasser leicht lösliche ölige Fällung. — Die Wismuthverbindung $3C_5H_{11}N \cdot HJ \cdot 2BiJ_3$ bildet glitzernde, rothe Krystalle, die durch Alkohol zersetzt werden. — Phosphorwolframsäure giebt eine weisse Fällung, im Ueberschuss des Reagenses löslich; Phosphormolybdänsäure einen gelben, flockigen Niederschlag.

Dimethylpyrrolidin $C_4H_7N(CH_3)_2^4$) entsteht aus dem oben beschriebenen Dimethylpyrrolidylammoniumjodid bei der Destillation mit Kali nach der Gleichung $C_4H_8NCH_3 \cdot CH_3J + KOH = H_2O + KJ + C_4H_7N(CH_3)_2$. Flüssigkeit. Siedepunkt 89° bis 92°. Das Goldsalz ist ein äusserst leicht zersetzliches gelbes Oel. Als tertiäre Base verbindet sie sich mit Jodmethyl zu

Trimethylpyrrolidylammoniumjodid $C_4H_7N(CH_3)_3J^4$). — Weisse, kleine Nadeln, aus Alkohol. Durch Destillation mit Kali erfolgt eine Zersetzung, welche der des Trimethylpiperylammoniumhydrats durchaus ähnlich ist. Es bildet sich nämlich Trimethylamin und ein ungesättigter Kohlenwasserstoff, Pyrrolylen C_4H_6 , $CH_2 = CH - CH = CH_2$; $C_4H_7N(CH_3)_3J + KOH = N(CH_3)_3 + KJ + H_2O + C_4H_6$.

Dieser Kohlenwasserstoff ist bei gewöhnlicher Temperatur ein Gas und ist identisch mit dem aus Erythrit erhaltenen Butin. Liefert mit Brom zwei Tetra-bromverbindungen, von welchen die eine bei 118° bis 119°, die andere bei 39° bis 40° schmilzt ^{5) 10) 16)}.

Trimethylpyrrolidin $C_7H_{15}N^{18}$). Aus dem Oxytrimethylpyrrolin durch Destillation mit Zinkstaub. — Schwach gelb gefärbtes Oel von piperidinähnlichem Geruch. Die Base bildet mit flüchtigen Säuren starke Nebel, ist in Wasser ziemlich schwer, in Alkohol, Aether sehr leicht löslich und reagirt stark alkalisch. Die wässrige Lösung färbt sich an der Luft röthlich. Beim Eindampfen mit Mineralsäuren verwandelt sich die Base in eine rothe, harzige Masse. Quecksilberchlorid ruft einen weissen, in Wasser fast unlöslichen Niederschlag hervor. S. K.

Pyrrolreaction s. S. 1023.

Pyrrolroth s. S. 1022.

Pyrrylcarbonsäure syn. Pyrrylglyoxylsäure s. S. 1036.

Pyrrylpyrrol s. unter Pyrrol (S. 1034).

Pyrryl nennt man häufig das vom Pyrrol sich ableitende einwerthige Radical (C_4H_5N), Pyrrylen, Pyrrolen oder Pyrroylen das in gleicher Weise derivirende zweiwerthige Radical (C_4H_4N).

Pyrrylendimethylketon syn. Pseudoacetylpyrrol s. S. 1030.

Pyrrylmesoxylamid s. unter Pyrrol (S. 1026).

Pyrrylmethylketon, Pyrrylpinakon s. unter Pyrrol (S. 1028 u. 1030).

Pyruvin syn. Brenztraubensäuremonoglycerinäther s. Bd. II, S. 217; nach neueren Untersuchungen ist es identisch mit dem durch Erhitzen von

Glycerinsäure mit Glycerin erhaltenen Brenztraubensäureglycidäther $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot$

$\text{COOCH}_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_2$ oder der Glycuvinsäure von Böttinger. C. H.

Pyruvinureid syn. Brenztraubensäurecarbamid s. Bd. III, S. 613.

Pyvuril, Pyruvil syn. Brenztraubensäuredicarbamid s. Bd. III, S. 613.

Q.

Quartation s. unter Goldproben (Bd. III, S. 484).

Quartenylsäure syn. Isocrotonsäure s. Bd. II, S. 814.

Quarz, Siliciumdioxid, Kieselsäureanhydrid SiO_2 . Derselbe krystallisiert hexagonal, trapezoëdrisch-tetartoëdrisch, bildet auf- und eingewachsene Krystalle, mannigfache Gruppen, undeutlich ausgebildete Stengel und Körner verschiedener Grösse bis zu individualisirten Massen. Die Krystalle sind vorherrschend Combinationen eines hexagonalen Prismas und einer hexagonalen Pyramide gleicher Stellung, deren Endkantenwinkel $= 133^\circ 44'$ ist. Diese erscheint in der Regel rhomboëdrisch durch ungleiche Ausbildung der abwechselnden Flächen, wodurch in den Combinationen mit dem Prisma die beiden Gegenrhomboëder in verschiedener Ausdehnung vorkommen, sehr selten ist nur das eine Rhomboëder allein ausgebildet, dessen Endkantenwinkel $= 94^\circ 14,5'$ ist. Untergeordnet und meist unvollzählig bemerkt man verschiedene spitzere Rhomboëder, trigonale Trapezoëder und andere Gestalten. Sehr häufig sind die scheinbar einzelnen Krystalle Penetrationszwillinge mit parallelen Axen oder aus mehreren Individuen zusammengesetzt, was man durch abwärts laufende Nähte auf den Prismenflächen ersieht, welche ausserdem gewöhnlich noch horizontal gestreift sind. Die Spaltbarkeit ist meist unvollkommen und zwar nach den Flächen des oben erwähnten Rhomboëders. Der Bruch ist muschelig bis uneben.

Ausser krystallisirt findet sich der Quarz krystallinisch, besonders körnig, als solcher als Gestein den Quarzit (Quarzfels und Quarzschiefer) bildend, lose als Quarzsand bis Quarzgeschiebe, und wenn diese cementirt sind, die Sandsteine und Quarzconglomerate. Auch findet sich der Quarz mikrokrySTALLISCH bis dicht.

Er ist vollkommen rein farblos und durchsichtig, weiss bis kantendurchscheinend, durch Beimengungen gefärbt bis undurchsichtig, glasglänzend bis schimmernd, bisweilen wachsglänzend, hat H. = 7 und spec. Gew. = 2,5 bis 2,8, der reinste = 2,64. Vor dem Löthrohre ist er unschmelzbar, giebt mit Soda auf Kohle unter Brausen ein mehr oder minder klares Glas, ist in Säuren unlöslich und wird nur von Fluorwasserstoffsäure angegriffen. MikrokrySTALLISCHER bis dichter wird bisweilen von kochender Kalilauge etwas angegriffen, wenn Opal beigemischt ist.

Die zahlreichen Varietäten werden wesentlich durch die Verschiedenheit des Aussehens, durch Beimengungen und die Art des Vorkommens bedingt. Der krystallisirte und krystallinische Quarz wird wegen des gewöhnlichen Glanzes Glasquarz genannt und dieser nach der mehr oder minder hervortretenden Pellucidität als edler und gemeiner unterschieden. Bei dem ersteren heisst der farblose Bergkrystall, blassgelber Citrin, violetter Amethyst, rauchbrauner Rauchquarz, sehr dunkler Morion; bei dem gemeinen Glasquarze, der geringe Grade von Pellucidität und Glanz, sowie auch zum Theil wachsartigen Glasglanz bis Wachsglanz zeigt (der sogenannte Fettquarz), ausser krystallisirt auch derb und in mächtigen Massen vorkommt, werden von dem weissen (dem Milchquarz), der röthlichweisse bis rosenrothe Rosenquarz, der durch Eisenocher gefärbte, gelbe, braune und rothe Eisenkiesel, der durch Manganoxyde braune bis schwarze Mangankiesel, der Kohlenquarz, der mit Amphibolasbest durchwachsene lauchgrüne Prasem, der mit Krokydolith erfüllte blaue Sapphirquarz, der rothe Hämatitschüppchen oder Glimmerblättchen enthaltende Aventurin-quarz, der faserige als Faserquarz, Katzenauge, Tigerauge u. a. als Varietäten unterschieden.

Der Chalcidon oder Chalcedonquarz ist eine kryptokrystallinische Bildung, welcher scheinbar dicht splitterigen bis flachmuscheligen Bruch hat, als Absatz

aus Wasser, in Höhlungen und Blasenräumen stalaktitische Gestalten, Ueberzüge und selbst ziemlich dicke Lagen bildet. Er ist weiss oder mannigfach gefärbt, einfarbig oder bunt, wenig glänzend bis schimmernd, mehr oder weniger durchscheinend bis an den Kanten und bei ihm werden als besondere Varietäten der fleisch- bis blutrothe Carneol, der weisse, roth gefleckte Sardonyx, der apfelgrüne Chrysopras, das lauchgrüne Plasma, das roth gefleckt Heliotrop genannt wird, die graulichweissen oder gelblichen bis röthlichen Mochasteine mit dendritischen Zeichnungen, die lagenweise schwarz, braun, grau und röthlich gefärbten Onyx benannt. Die Achate (s. Bd. I, S. 48) werden auch wesentlich durch den Chalcedon gebildet.

An den Chalcedon reihen sich die kryptokrystallischen bis dichten Quarze, welche als Hornstein, Jaspis, Feuerstein und Kiesel-schiefer unterschieden werden, zum Theil als Gesteinsarten vorkommen, die ersteren drei auch in selbständigen kugelligen bis knolligen Gestalten. Hornstein und Jaspis sind durch unorganische Pigmente gefärbt, der erstere weniger, der Jaspis intensiver, wodurch er fast undurchsichtig ist. Der Jaspis ist gelb, braun, roth oder grün gefärbt, einfarbig oder wechselnd, bisweilen lagenweise, wie der Bandjaspis. Feuerstein- und Kiesel-schiefer sind durch organisches Pigment gefärbt, der erstere besonders grau, gelb, braun bis fast schwarz durch kohlig bituminöse Substanzen, der letztere meist schwarz durch Kohlenstoff, beide brennen sich beim Erhitzen weiss. Zum Kiesel-schiefer gehört der schwarze, undurchsichtige, sogenannte Probirstein, Lydit. Hornstein bildet oft verkieselte Holzstämmen und wird dann Holzstein genannt. Kt.

Quassiahholz, Bitterholz stammt theils von *Quassia amara* L. ab, theils von *Picraena excelsa* Lindl., beide zur Familie der Simarubeen gehörig. Erstere Species wächst in Surinam, Guiana, Venezuela, auf der Landenge von Panama und im nördlichen Brasilien, bildet Sträucher und niedere Bäume und liefert die Surinamquassia oder das surinamische Bitterholz, letztere dagegen in den Ebenen und auf den niederen Bergen von Jamaika, auf Antigua und St. Vincent, bildet bis zu 10 m hohe Bäume und liefert die Jamaikaquassia oder das jamaikanische Bitterholz ^{1) 2) 3)}.

Das surinamische Bitterholz kam gegen Mitte des vorigen Jahrhunderts erstmals nach Europa. Es bildet ungleich lange, bis 8 cm dicke, runde Stücke von Stamm und Aesten, ist theils mit dünner, leicht abzusondernder, innen blaufleckigen Rinde versehen, theils ohne dieselbe, weislich, nicht sehr schwer und lässt auf dem Querschnitt mit der Loupe sehr deutlich die Jahresringe und Markstrahlen erkennen, letztere ebenso zahlreich als fein.

Das jamaikanische Bitterholz, welches erst gegen Ende des vorigen Jahrhunderts nach Europa gelangte, bildet dagegen grosse, bis 3 dm dicke Stücke, die häufig mit der bis 1 cm dicken, braunschwarzen, faserig brechenden, innen ebenfalls blaufleckigen Rinde bedeckt sind, ist gelblichweiss, leicht spaltbar und etwas weniger dicht als das erstere Bitterholz ^{1) 2)}.

Beide Arten Bitterholz sind officinell und werden da für einander genommen. Bei weitem mehr als in dieser Art wird das Quassiahholz bei der Bierbrauerei verwendet, namentlich in England. Als wirksame Bestandtheile enthalten sie das krystallisirbare Quassiin und eine nicht minder bitter schmeckende amorphe Substanz ⁶⁾, die noch nicht näher untersucht und wohl auch noch nicht frei von Quassiin erhalten wurde. Bennerscheidt ⁴⁾ wollte durch Destillation des Quassiaholzes ein ätherisches Oel und daraus den Quassien-campher erhalten haben, jedoch erzielte Christensen ⁵⁾ in dieser Weise ein negatives Resultat, indem sich auf dem wässrigen Destillate nur eine kleine Menge einer soliden weissen Substanz ablagerte, die sich als eine Fettsäure erwies und wohl als identisch mit dem fraglichen Quassien-campher zu betrachten sein wird. In beiden Quassien sind ausserdem harzartige Körper von unbekannter Zusammensetzung enthalten, ferner in dem surinamischen Bitterholz Pectin, Gummi, Chlornatrium, Kaliumnitrat und Calciumtartrat ¹⁾, während das jamaikanische Bitterholz unter dem Mikroskop in seinem Parenchym zahlreiche Krystalle von Calciumoxalat erkennen lässt. Letzteres, bei 100° getrocknet, giebt dann beim Verbrennen 7,8 Proc. Asche ²⁾. O. H.

Quassiahholz: ¹⁾ Wiggers, Pharmacognosie 1864, S. 606. — ²⁾ Flückiger u. Hanbury, Pharmacographia 1874, p. 118. — ³⁾ Pharmacopoea Germ. I. Deutsche Ausgabe, S. 127 u. 211; II. S. 93 u. 155. — ⁴⁾ Bennerscheidt, Arch. f. Pharm. **36**, S. 255. — ⁵⁾ Christensen, Pharm. J. Trans. [3] **13**, p. 146. — ⁶⁾ Adrian u. Moreaux, Pharm. J. Trans. [3] **14**, p. 508.

Quassiin, Quassit, ein Bitterstoff, der in dem Holz und der Rinde von *Quassia amara* L. und *Picraena excelsa* Lindl. enthalten ist, vielleicht auch in der Niepariude, *Cortex Niepae*, von *Samadera indica* Gärt. (Samaderin), in dem Bytteriaholz, von *Bytteria febrifuga* Bél. (Bytterin) und in der Rinde von *Simaruba amara*.

Das Quassiin wurde 1835 von Winckler¹⁾ entdeckt, dann von Wiggers²⁾ und neuerdings von Christensen³⁾, Oliveri⁴⁾ und Denaro⁴⁾ näher untersucht. Zu seiner Darstellung wird zweckmässig das concentrirte wässrige Extract des Quassiaholzes mit Tannin ausgefällt, das Tannat mit Bleicarbonat digerirt, die Masse zur Trockne gebracht und der Rückstand mit Alkohol behandelt. Beim Abdestilliren des Alkohols bleibt ein halbkrySTALLINISCHER Rückstand, der, mit heissem, stark verdünntem Alkohol behandelt, an diesen das Quassiin abgiebt, das sich beim Erkalten in Krystallen abscheidet und durch Umkrystallisiren aus einem Gemisch von Alkohol und Wasser oder Aether gereinigt werden kann.

Adrian und Moreaux⁶⁾ bringen das wässrige Extract zur Syrupconsistenz, behandeln dasselbe mit 90 procentigem Alkohol, lassen absetzen, bringen dann zur klaren Lösung verdünnte Schwefelsäure (1 : 10 und 2,5 g auf 1 kg Holz), hierauf gelöschten Kalk (5 g auf 1 kg Holz), destilliren aus der geklärten Lösung den Alkohol ab, scheiden aus dem Rückstande den vorhandenen Kalk durch Kohlensäure ab, verdunsten zur Trockne und ziehen den Rückstand mit Alkohol aus. Beim Verdunsten der Lösung krystallisirt dann das Quassiin, während der amorphe Bitterstoff gelöst bleibt.

Das Quassiin fand Wiggers nach $C_{30}H_{26}O_8$ oder $C_{40}H_{50}O_{12}$, Christensen nach $C_{31}H_{42}O_9$, und Oliveri und Denaro nach $C_{32}H_{44}O_{10}$ zusammengesetzt; nach Letzteren wäre es der Dimethyläther der Quassiasäure $C_{30}H_{40}O_{10}$, also $C_{30}H_{38}O_8(OCH_3)_2$. Indess hat später Oliveri⁵⁾ diese Formel fraglich gemacht, indem er nun die Formel der Quassiasäure zu $C_{30}H_{38}O_{10}$ angiebt.

Das Quassiin bildet nach Wiggers weisse, glänzende Säulen, nach Winckler feine, seidenglänzende Nadeln, dem monoklinischen Krystallsystem angehörig, nach Christensen glänzende Schüppchen. Es schmilzt bei 205° ³⁾, 210° bis 211° ⁴⁾, löst sich bei 15° in 1230 Thln. Wasser, mit heissem Wasser aber beim Erkalten leicht übersättigte Lösung bildend, in 30 Thln. 84 procentigem Alkohol, 2,1 Thln. Chloroform, leicht in Eisessig, wenig in Aether und Petroläther, sowie in kautischen Alkalien, nicht dagegen in kohlen sauren Alkalien. Auch concentrirte Säuren lösen es gut, wenig hingegen verdünnte Säuren. Seine Lösungen drehen nach rechts. Es übt auf Fehling'sche Lösung nach Christensen selbst nach dem Kochen mit Säuren keine Wirkung aus, während es nach Oliveri und Denaro diese reducirt. Bei der Behandlung mit rothem Phosphor und Jodwasserstoffsäure liefert es verschiedene Kohlenwasserstoffe, darunter anscheinend β -Durol und etwas Anthracen, beim Erhitzen mit Zinkstaub Naphtalin (Anthracen⁷⁾).

Mit verdünnter Schwefelsäure (1 : 25) auf 90° erwärmt, verwandelt es sich unter Abspaltung von 1 Mol. H_2O in Quassid $C_{33}H_{42}O_9$, d. i. eine weisse, bei 192° bis 194° schmelzende amorphe, sehr bitter schmeckende Substanz, die beim Kochen mit Wasser wieder Quassiin giebt. Ein Gemisch von Natriumacetat und Essigsäureanhydrid lässt noch ein zweites Molekül H_2O austreten, wobei sich ein pulverförmiges bei 150° bis 158° schmelzendes Anhydrid bildet. Brom erzeugt in essigsaurer (und auch in chloroformischer³⁾) Lösung ein amorphes Bromid, das bei 155° schmilzt und nach $C_{32}H_{41}Br_3O_9$ zusammengesetzt ist, Phosphorpentachlorid einen bei 119° bis 120° schmelzenden Körper $C_{32}H_{39}Cl_5O_8$, Phenylhydrazin ein Derivat $C_{49}H_{34}N_4O_8$, welches als ein canariengelbes, amorphes Pulver erhältlich ist, das sich bei 230° zersetzt.

Beim Erhitzen des Quassiins mit rauchender Salzsäure auf 100° oder mit Schwefelsäure entsteht neben einer harzigen Masse Quassiasäure. Diese Säure, welche nach Oliveri nach $C_{30}H_{38}O_{10}$ zusammengesetzt ist, schmilzt bei 237° ³⁾, 244° bis 245° ⁴⁾, krystallisirt mit 1 Mol. H_2O in monoklinen Prismen, mit 4 H_2O in zarten Nadeln, löst sich wenig in Alkohol und Aether, kaum in Wasser, leicht in Alkalien und wird nicht durch Tannin gefällt. Ammoniakliquor wird von ihr neutralisirt; die Lösung fällt dann die Lösungen von Quecksilberchlorid, Bleiacetat, Kupfersulfat und Eisenchlorid, nicht die der alkalischen Erden und reducirt in der Wärme auf Zusatz von Ammoniak Silbersalpeterlösung. Das Bariumsalz $C_{30}H_{36}O_{10}Ba + 7H_2O$ ist ziemlich löslich in Wasser, krystallinisch, das Bleisalz

Quassiin: ¹⁾ Winckler, Rep. f. Pharm. 104, S. 85; 115, S. 74. — ²⁾ Wiggers, Ann. Chem. 21, S. 40. — ³⁾ Christensen, Arch. f. Pharm. 220, S. 481. — ⁴⁾ Oliveri u. Denaro, Ber. 17, Ref. S. 253; 18, Ref. S. 335. — ⁵⁾ Oliveri, Chem. Centr. 1888, S. 756. — ⁶⁾ Adrian u. Moreaux, Pharm. J. Trans. [3] 14, p. 507.

$C_{30}H_{36}O_{10}Pb + 6H_2O$ und Eisenoxydsalz $(C_{30}H_{36}O_{10})_2Fe_2$ kaum löslich. Wird die Quassiasäure in kohlensaurem Natrium gelöst, dazu eine Lösung von salzsaurem Hydroxylamin gebracht, so fällt das Dioxim $C_{28}H_{34}O_8(CNOH)_2$ nieder, das aus verdünntem Alkohol in rechtwinkeligen, bei 228^0 bis 230^0 schmelzenden Prismen krystallisirt.

Oliveri glaubt aus seinen Versuchen schliessen zu können, dass das Quassiin vier alkoholische Hydroxyl-, zwei Carboxymethyl- und zwei Ketongruppen enthalte.

O. H.

Quebrachamin, Quebrachetin, Quebrachin s. unter Quebracho.

Quebracho ist ein in Südamerika von den spanischen Wörtern „quebrar“, brechen, und „hacha“, Axt, abgeleiteter Vulgärname (richtiger „quebra hacha“, Axtbrecher) für verschiedene heterogene Bäume mit hartem Holze, die noch durch beigefügte besondere Adjective, wie z. B. blanco, flojo etc. weiter unterschieden werden, obwohl letztere Bezeichnung in jenen Ländern nicht immer gleichbedeutend ist. Das Holz dieser Quebrachos dient theils zu Bauzwecken, theils zur Darstellung von Geräthschaften und Handwerkszeugen, mit Ausnahme des vom Quebracho colorado, von dem ein nicht unbeträchtlicher Theil zu Extractbereitung (s. u.) verwendet wird. Ueberhaupt kommen in chemischer Beziehung vorerst nur die folgenden Quebrachos in Betracht.

I. Quebracho negro

oder Guajacan wird in Argentinien die *Caesalpinia melanocarpa* Grisebach genannt. Die Hülsenfrüchte dieses Baumes, die schon in namhaften Mengen exportirt wurden, enthalten gegen 20 Proc. Gerbsäure¹⁾, die indess noch nicht näher bekannt ist.

II. Quebracho blanco

wird in Argentinien *Aspidosperma Quebracho* Schlechtendahl, eine Apocynce, genannt. Dieser Quebracho findet sich vorzugsweise in den Provinzen Cordoba und Salta vor, ist jedoch hiernach nicht gleichartig, insofern die Rinde des Quebracho aus Cordoba äusserlich stark zerklüftet, die von anderer Herkunft glatt oder fast glatt erscheint. Auch in Betreff des Gerbstoffgehaltes zeigen sich hiernach Unterschiede, indem 100 Thle. lufttrocknes Material nach Siewers¹⁾ an Gerbstoff gaben:

	Holz	Rinde	Blätter
Quebracho aus Cordoba	0,27	—	0,10
„ Salta	0,00	12,0	27,50

Die Quebrachorinde aus Salta würde bezüglich des Gerbstoffgehaltes guter Eichenrinde gleichgestellt werden müssen, während fragliche Blätter dieselbe übertreffen und zu den gerbstoffreichsten Materialien zu zählen wären. Dazu kommt noch, dass die Rinde und Blätter eine fast farblose Gerbstofflösung liefern. Das Holz und die Blätter des Quebracho aus Cordoba sowohl, wie des aus Salta sind alkaloidfrei, dagegen enthält die Rinde derselben 0,3 bis 1,4 Proc. Alkaloide, die, sechs der Zahl nach, nicht immer insgesamt vorhanden sind. Sehr oft fehlt das eine oder andere Alkaloid, mit Ausnahme des *Aspidospermin*. Zur Darstellung dieser Basen wird die zerkleinerte Rinde mit verdünnter Schwefelsäure²⁾ oder heissem Alkohol ausgezogen, im letzteren Falle der Alkohol verjagt, der Rückstand nach dem Uebersättigen mit Natronlauge, mit Aether oder Chloroform extrahirt und diese Lösung verdunstet³⁾.

Aspidospermin $C_{22}H_{30}N_2O_3$, von Fraude 1878 entdeckt, krystallisirt in farblosen, spiessigen Prismen und in zarten Nadeln, die bei 205^0 bis 206^0 schmelzen, wobei jedoch ein kleiner Theil der Substanz sublimirt. Es ist linksdrehend, löst sich ziemlich leicht in absolutem Alkohol, weniger in Aether, Ligroin und Petroläther, leicht in Benzin und Chloroform. Mit Ueberchlorsäure färbt es sich beim Erwärmen fuchsinroth, mit reiner oder molybdänsäurehaltiger Schwefelsäure giebt es farblose Lösungen, mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure eine braunrothe, bald dunkelgrün werdende Lösung. Es reducirt Fehling'sche Lösung. Seine salzsaure Lösung giebt auf Zusatz von Ammoniak, Natronlauge, Sodaaugment oder Natriumdicarbonat weisse, flockige Niederschläge, welche bald krystallinisch werden und unlöslich im Fällungsmittel sind. Es neutralisirt nicht die Säuren, bildet aber gleichwohl damit Salze, welche durchgehends amorph und meist leicht löslich in Wasser und Alkohol sind.

Quebracho: ¹⁾ Napp, Die Argentinische Republik 1876, S. 280. — ²⁾ Fraude, Ber. 11, S. 2189; 12, S. 1558. — ³⁾ Hesse, Ann. Chem. 211, S. 249. — ⁴⁾ Hesse, Ebend. S. 274. — ⁵⁾ Arata, Pharm. J. Trans. [3] 9, p. 531.

Das Chloroplatinat ($C_{22}H_{30}N_2O_3$), $PtCl_6H_2 + 4H_2O$ ist ein blassgelber Niederschlag, der sich bei überschüssigem Platinchlorid rasch zersetzt.

Aspidospermatin $C_{22}H_{28}N_2O_3$ bleibt vorzugsweise in der alkoholischen Mutterlauge des vorigen Alkaloids gelöst. Es krystallisirt aus Alkohol in zarten, bei 182° schmelzenden Nadeln, löst sich leicht in Alkohol, Aether und Chloroform, ist linksdrehend, gleicht dem Aspidospermin bezüglich seines Verhaltens zu Ueberchloresäure, reiner und molybdänsäurehaltiger Schwefelsäure, färbt dagegen nicht die Lösung von Kaliumdichromat und Schwefelsäure. Aus seiner Auflösung in Säuren wird es durch Ammoniak oder Natronlauge niedergeschlagen, worin es sich etwas weniger löst als in reinem Wasser. Seine Salze sind anscheinend nur amorph, meist in Wasser löslich. Das Chloroplatinat ($C_{22}H_{28}N_2O_3$), $PtCl_6H_2 + 4H_2O$ ist ein blassgelber, amorpher Niederschlag.

Aspidosamin $C_{22}H_{28}N_2O_3$, isomer zu dem vorigen Alkaloid, löst sich sehr leicht in Aether, Chloroform, Alkohol und Benzin, und bleibt beim Verdunsten dieser Lösungen amorph zurück. Dagegen löst es sich schwer in Ligroin und Petroläther, fast nicht in Wasser, Ammoniak und Natronlauge. Es wird nur als ein flockiger, nach einiger Zeit krystallinisch werdender Niederschlag erhalten und schmilzt gegen 100° . Seine alkoholische Lösung, die stark basisch reagirt, neutralisirt Salz- oder Schwefelsäure. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit bläulicher, molybdänsäurehaltige mit blauer, Kaliumdichromat und Schwefelsäure mit dunkelblauer, Ueberchloresäure in der Wärme mit fuchsinrother Farbe. Sein Chloroplatinat ($C_{22}H_{28}N_2O_3$), $PtCl_6H_2 + 3H_2O$ ist ein blassgelber, amorpher Niederschlag.

Hypoquebrachin $C_{21}H_{26}N_2O_2$ ist amorph und hinterbleibt beim Verdunsten seiner ätherischen Lösung als ein gelblicher Firnis, der eigenthümlich, an Chinolin erinnernd, riecht, gegen 80° schmilzt und sich leicht in Alkohol, Aether und Chloroform löst. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich farblos, allmählig violett werdend, in molybdänsäurehaltiger sogleich violett, in Ueberchloresäure beim Erwärmen prächtig fuchsinroth. Es ist eine starke Pflanzenbase, reagirt stark basisch, bildet indess mit den Säuren anscheinend nur amorphe Salze.

Das Chloroplatinat ($C_{21}H_{26}N_2O_2$), $PtCl_6H_2 + 4H_2O$ ist ein flockiger Niederschlag, der sich beim langsamen Trocknen an der Luft blau färbt. Auch wenn das frisch gefällte Salz in kochender Salzsäure gelöst wird, scheidet sich allmählig aus der Lösung ein blauer Niederschlag ab.

Quebrachin $C_{21}H_{26}N_2O_3$ krystallisirt in zarten Nadeln, die sich am Sonnenlicht allmählig gelb färben und bei 214° bis 216° schmelzen, leicht löslich in kochendem, wenig in kaltem Alkohol, Aether, Ligroin, leicht in Chloroform, kaum in Wasser, Natronlauge und Ammoniak. Seine chloroformische Lösung ist rechtsdrehend. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich farblos, später färbt sich die Lösung blau, sofort indess auf Zusatz von Bleisuperoxyd, Molybdänsäure oder Kaliumdichromat. Ueberchloresäure löst es beim Erhitzen mit gelber Farbe. Seine Auflösung in Essigsäure giebt auf Zusatz von Kali- oder Natronlauge, Alkalimono- oder -dicarbonat, sowie von Ammoniak flockige, amorphe Niederschläge, die bald krystallinisch werden.

Es neutralisirt die Säuren und bildet damit meist gut krystallisirende Salze.

Salzsaures Quebrachin $C_{21}H_{26}N_2O_3 \cdot HCl$ krystallisirt in kleinen sechsseitigen Tafeln, dessen Lösung mit Platinchlorid das Chloroplatinat ($C_{21}H_{26}N_2O_3$), $PtCl_6H_2 + 5H_2O$ als einen gelben, amorphem, bald dicht werdenden Niederschlag giebt.

Neutrales schwefelsaures Quebrachin ($C_{21}H_{26}N_2O_3$), $SO_4H_2 + 8H_2O$ bildet theils grosse Würfel, theils Prismen oder bei gestörter Krystallisation ein krystallinisches Pulver, leicht in kochendem, wenig in kaltem Wasser, schwer in Alkohol löslich.

Weinsaures Quebrachin, neutrales ($C_{21}H_{26}N_2O_3$), $C_4H_6O_6 + 6H_2O$ bildet farblose, atlasglänzende Tafeln und Blättchen, wenig in Alkohol, leicht in kaltem Wasser löslich.

Citronensaures Quebrachin ($C_{21}H_{26}N_2O_3$), $C_6H_8O_7$ bildet kleine, warzenförmige, gruppirte Nadeln, schwer löslich in kaltem Alkohol und Wasser, leicht in kochendem Wasser.

Quebrachamin krystallisirt in langgestreckten, bei 142° schmelzenden Blättchen, die sich leicht in Alkohol, Benzin, Chloroform und Aether lösen, sehr wenig in Wasser. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich mit bräunlicher Farbe, die allmählig nachdunkelt. Ueberchloresäure löst es farblos; beim Kochen wird die Lösung erst gelb, dann gelblichroth. Seine Auflösung in Salzsäure giebt mit Ammoniak oder Natronlauge weisse, flockige Niederschläge, die sich schwer im Ueberschuss des Fällungsmittels lösen, ferner mit Natriumplatinchlorid einen blassgelben, amorphem Niederschlag.

Das Quebrachamin wurde von Hesse nur einmal erhalten und zudem noch in so geringer Menge, dass die Zusammensetzung desselben nicht ermittelt werden konnte.

Alle diese Alkaloide finden sich mehr oder weniger vereint in dem Quebrachetin³⁾ vor, d. i. das Gemisch der Basen, wie es unmittelbar aus der Rinde erhältlich ist. Dasselbe, früher und auch jetzt noch im Handel für Aspidospermin ausgegeben, wenn auch bisweilen mit der Bezeichnung „amorphum“ ausgestattet, stellt die Rohmasse der fraglichen gesammten Aspidospermaalkaloide vor; es ist ein grauweisses, amorphes Pulver, das sich in verdünnter Salzsäure mit bräunlicher Farbe löst und vorwiegend Aspidospermin enthält.

Das Aspidospermin wie alle die anderen obigen Alkaloide bewirken nach Peuzoldt²⁾ bei Fröschen in Dosen von 0,01 bis 0,02 g Lähmung der motorischen Apparate, ferner Quebrachin, Aspidospermin, Aspidospermatin und Aspidosamin rasch und stetig zunehmende, beträchtliche Verlangsamung der Schlagfolge des Herzens und schliesslich Herzstillstand. In ähnlicher Weise wirken dieselben auch, soweit sie geprüft werden konnten, auf kleinere Kaninchen.

Quebrachol $C_{20}H_{34}O^3)$,

ein zur Cholesteringruppe gehöriger Alkohol, ist der Rinde durch Petroläther zu entziehen. Dasselbe krystallisiert aus Alkohol mit 1 Mol. H_2O in zarten, farblosen Blättchen, löst sich leicht in Aether, Chloroform, Benzin, Ligroin, Aceton, weniger in Eisessig, nicht in Natronlauge, Ammoniak oder Wasser, und zeigt bei $p = 40^\circ$, $t = 15^\circ$ in chloroformischer Lösung $(\alpha)_D = -29,3^\circ$. Mit Essigsäureanhydrid behandelt, giebt es den Acetester $C_{20}H_{32}O_2C_2H_3O$, der in Blättchen krystallisiert, welche bei 115° schmelzen und sich leicht in Aether, Ligroin, Benzin und Chloroform lösen, etwas schwieriger dagegen in Alkohol.

III. Quebracho colorado⁴⁾,

in Argentinien auch *Cevil colorado* genannt, von *Loxopterygium Lorentzii*, Griseb., einer Terebinthacee, bildet grosse Bäume, deren Holz in Argentinien vielfach zum Häuserbau verwendet wird. Da es sehr reich an Gerbstoff ist, dient es auch zur Bereitung von Gerbstoffextract, zu welchem Zwecke es in grossen Massen exportirt wird, namentlich nach Frankreich und Deutschland. Zur Darstellung des Extractes werden die Stämme erst rechtwinkelig zu ihrer Axe in kleinere Scheiben zersägt und dann diese durch Maschinen weiter zerkleinert. Das lufttrockne Holz enthält 15 bis 18 Proc. Gerbstoff, die Quebrachogerbsäure, ausserdem mehrere Procente Quebrachoroth. Wird das zerkleinerte Holz erst mit heissem Wasser extrahirt und dann mit Weingeist, so nimmt letzterer das Roth auf und hinterlässt es beim Verdunsten als eine dunkelrothe, in Wasser unlösliche Masse. Es scheint sich auch aus der neutral reagirenden Gerbsäure beim Kochen derselben mit Wasser zu bilden. Wird das wässrige Extract mit Hautpulver behandelt, so nimmt dieses die Gerbsäure auf.

Das in den Spalten und Höhlungen des Holzes nicht selten vorfindende Gummi Quebracho^{4) 5)} besteht im Wesentlichen aus dieser Gerbsäure. Das fragliche Gummi ist rubinroth, leicht zerreiblich und giebt an Aether Spuren eines auch in Wasser löslichen, neutral reagirenden, krystallisirbaren Körpers ab, der sich nicht mit Eisenchlorid färbt. Das Gummi ist unlöslich in Chloroform, Schwefelkohlenstoff, leicht löslich in kaltem Alkohol. Letztere Lösung reagirt neutral (das wässrige Quebrachoeextract reagirt deutlich sauer) und giebt mit Bleizucker einen braunen, flockigen Niederschlag, mit wenig Eisenchlorid eine schmutzig grüne Färbung, welche letztere auf Zusatz von wenig Ammoniak, Soda oder Natriumdicarbonat violett wird. Bei der trocknen Destillation liefert es zwischen 100° und 120° Wasser und in höherer Temperatur Brenzcatechin, beim Kochen mit verdünnter Salpetersäure Oxal- und Pikrinsäure, beim Schmelzen mit Kalihydrat Protocatechusäure und Phloroglucin⁵⁾. Wahrscheinlich gehört dieser Gerbstoff zu der Classe der Catechine^{4) 5)}.

Wird das Holz direct mit Aether ausgezogen, so hinterlässt dieser beim Verdunsten in geringer Menge eine weisse, krystallinische Masse.

Die Rinde dieses Quebracho enthält zwei, darin an Gerbsäure gebundene Alkaloide⁴⁾. Das eine, *Loxopterygin* genannt und nach $C_{26}H_{34}N_2O_2$ zusammengesetzt, wird in weissen, amorphen Flocken erhalten, leicht löslich in Aether, Alkohol, Chloroform, Benzin und Aceton, wenig in kaltem Wasser. In concentrirter Salpetersäure löst es sich mit blutrother Farbe, in concentrirter Schwefelsäure mit gelblicher Farbe, die aber auf Zusatz von wenig Molybdänsäure erst violett, dann blau wird. Ueberchlorsäure löst farblos, beim Erwärmen braun-

roth werdend. Es schmilzt gegen 81° , zersetzt sich aber bald bei gesteigerter Temperatur, wobei endlich ein an Chinolin erinnerndes Oel übergeht. Seine salzsaure Lösung giebt mit Ammoniak, Natronlauge etc. Niederschläge; der mit Natriumplatinchlorid, welcher gelb und flockig ist, scheint nach $(C_{26}H_{34}N_2O_2)_2$, $PtCl_5H_2$ zusammengesetzt zu sein.

Das zweite Alkaloid wird aus der essigsäuren Lösung des Gemisches durch Rhodankalium gefällt, erweist sich indess im hohen Grade veränderlich. Wird der Niederschlag mit Soda zersetzt, die Base dann mit Aether ausgeschüttelt und diese Lösung nach Behandlung mit etwas Thierkohle mit einigen Tropfen sehr verdünnter Schwefelsäure ausgezogen, so nimmt diese Lösung eine prächtig blaue Farbe an und zeigt alle die Reactionen, welche den Alkaloiden gemeinschaftlich sind. O. H.

Queckenwurzel, *Radix* oder *Rhizoma Graminis*, Graswurzel. Die weithin kriechenden, strohartigen Wurzeln (richtiger: Rhizome) der im grössten Theile der nördlichen Halbkugel einheimischen Quecke, *Triticum repens* L. (*Agropyrum repens*, *Paliset de Beauv.*). Dieselben lassen sich in reichlicher Menge beim Pflügen sammeln und werden zum Gebrauche klein geschnitten ¹⁾.

Ludwig und Müller ²⁾ haben die älteren chemischen Untersuchungen über die Queckenwurzel zusammengestellt und ferner gezeigt, dass darin vorhanden sind: linksdrehender Zucker, rechtsdrehender Zucker (nicht Rohrzucker), eine linksdrehende Schleimart, Triticin $C_{12}H_{22}O_{11}$, welche sehr leicht in Lävulose übergeht, so dass schon in der Pflanze selbst Spaltungsproducte des Triticins, neben stickstoffhaltigen Substanzen, vorkommen.

Müller stellte das Triticin dar, indem er die Graswurzel mit verdünntem Weingeist erschöpfte, hierauf mit Wasser auszog und die Flüssigkeit mit Bleiessig und Bleicarbonat versetzte. Das vom Blei befreite und stark concentrirte Filtrat gab auf Zusatz von absolutem Alkohol einen Niederschlag von Triticin, welcher nach geeigneter Reinigung, zuletzt durch Kohle und Dialyse, bei 110° ein weisses, zerfliessliches Pulver ohne Geruch und Geschmack darstellt; Ausbeute 2 Proc. Mit Wasser auf 110° erhitzt, noch leichter bei Zusatz verdünnter Säuren, auch durch Gährung, wird das Triticin in Lävulose verwandelt.

Weyher von Reidemeister ³⁾ wendet zur Darstellung des Triticins den mit Bariumcarbonat neutralisirten Auszug der Wurzel an, fällt mit Bleiessig, befreit das genau neutralisirte Filtrat von Blei und verfäht im Uebrigen ähnlich wie Müller.

Mannit und Milchsäure, welche in der Graswurzel oder in dem daraus bereiteten Extracte (*Mellago Graminis*) getroffen werden ²⁾, sind als Zersetzungsproducte zu betrachten.

Ein sehr leicht veränderlicher, stickstoffhaltiger Schleim scheint nach Müller in der Wurzel in grösserer Menge vorzukommen als das Triticin; auch saure Salze der Aepfelsäure wies derselbe in oft erheblicher Menge nach. Dass auch Inosit nicht fehlt, hat Fick ⁴⁾ gezeigt.

Die von Ekstrand und Johanson ⁵⁾ aus den Halmen von *Phleum pratense*, den Rhizomen der *Phalaris* (*Baldingera*) *arundinacea* und den Wurzelknollen der *Dracaena australis* dargestellten Kohlehydrate bieten die grösste Aehnlichkeit mit dem Triticin dar; ebenso Wallach's Irisin ⁶⁾. F. A. F.

Quecksilber. Der Name Quecksilber (*Mercurius*, *Hydrargyrum*, *Argentum vivum* der alten Schriftsteller) stammt vom niedersächsischen *quick* (lebendig, lebhaft) und bedeutet also: lebendiges Silber, d. h. ein in Farbe und Glanz dem Silber ähnliches Metall, welches jedoch nicht wie dieses, fest, sondern leicht flüssig ist. Chemisches Zeichen: Hg; Atomgew. 200,17 (O = 16) oder 199,71 (H = 1).

Das Quecksilber findet sich meistens in geschwefeltem Zustande als Zinnober, jedoch auch gediegen; seltener kommt es vor, verbunden mit Silber als Amalgam, mit Selen oder Tellur als Selen- resp. Tellurquecksilber, endlich als Jod- und Chlorquecksilber (Quecksilberhornerz). Viele Fehlerze sind quecksilberhaltig. Die beiden wichtigsten Fundorte des Quecksilbers und der Quecksilbererze in Europa sind

Queckenwurzel: ¹⁾ Flückiger, *Pharmakognosie* 1883, S. 316. Tschirch, *Angewandte Pflanzenanatomie* 1 (1889) S. 377. — ²⁾ Arch. Pharm. 200 (1872) S. 132. H. Müller, *Ebend.* 202 (1873) S. 500; 203, S. 1. Reichardt, *Ebend.* S. 18. Auch JB. 1872, S. 803; 1873, S. 832, sowie bei Tollens, *Kohlehydrate*, Breslau 1888, S. 206. — ³⁾ Beitr. zur Kenntniss des Levulins, Triticins und Sinistrins. Dissert., Dorpat 1880. Auch JB. 1880, S. 1059. — ⁴⁾ Darstellung und Eigenschaften des Inosits, sowie dessen Verbreitung im Pflanzenreiche. Petersburg 1887; Auszug in der Pharm. Ztg. Berlin, 7. März 1888. 19, S. 136. — ⁵⁾ Ber. 1887, S. 3310; 1888, S. 594. — ⁶⁾ *Ebend.* 1888, S. 396, 597.

Almaden in Spanien und Idria in Krain; von untergeordneter Bedeutung sind die Quecksilberlager in der bayrischen Rheinpfalz, zu Horzowitz in Böhmen, Altwasser in Ungarn, Corsica u. a. Ausserhalb Europas finden sich bedeutende Quecksilberlager in China, Peru, Californien, Mexico, Utah und Borneo.

Die Darstellung des Quecksilbers aus seinen Erzen¹⁾, deren wichtigstes das Schwefelquecksilber ist, ist im Princip sehr einfach. Die Erze werden in geschlossenen Gefässen entweder bei Luftzutritt oder (seltener) mit Kalk gemischt, bei Luftabschluss geglüht; das gebildete Quecksilber entweicht neben schwefliger Säure in Dampfform und wird in besonderen Condensationsräumen verdichtet. Die letztere Operation verursacht der Technik grosse Schwierigkeiten, die noch immer nicht völlig überwunden sind.

Die am längsten bekannten und ausgebeuteten Quecksilbergruben sind die von Almaden in Spanien. Die dort gebräuchlichen Ofenconstructionen sind bereits im Jahre 1646 von Bustamente nach dem Muster eines zuerst in Peru erbauten Ofens eingeführt; sie haben sich trotz mannigfacher Unvollkommenheiten, welche auch durch verschiedene, im Laufe der Zeit vorgenommene Verbesserungen nicht gehoben sind, im Grossen und Ganzen bewährt. Es sind im Wesentlichen cylindrische Schachtöfen *B*, welche mit einem kesselförmigen Helme *o* bedeckt sind; das Erz liegt darin auf einem Gewölbebogen *k*, unter welchem sich die Feuerung *A* befindet, so dass die Flamme und die zur Entschwefelung nöthige Luft durch die Erze hindurchstreichen (Fig. 74, 75). Von eigenthümlicher Construction sind die Condensationsvorrichtungen. Jeder Ofen steht durch ein System von Oeffnungen mit den

Fig. 74.

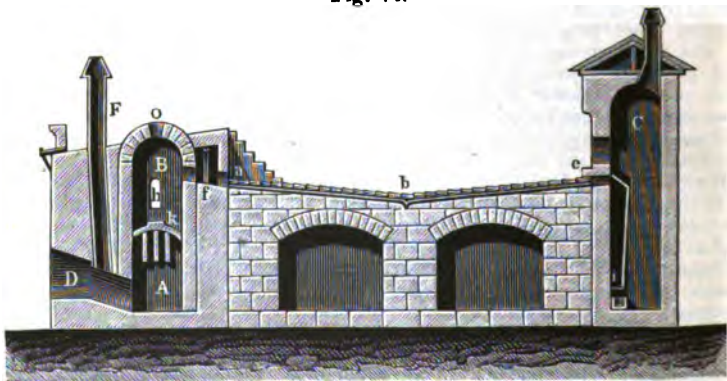


Fig. 75.



Quecksilber: ¹⁾ de Cortazar, Dingl. pol. J. 229, S. 168; Dingl. pol. J. 238, S. 152, 228; G. Klemm, Berg- u. Hüttenm. Ztg. 1861, S. 417, 425; 1863, S. 87; 1867, S. 13, 34; Schmitz, Berg- u. Hüttenm. Ztg. 1863, S. 87; Silliman, Am. Chem. J. [2] 38, p. 190, i. A. Berg- u. Hüttenm. Ztg. 1865, S. 187; Joulet, Monit. scient. 1869, p. 771; Hawley, Bull. soc. d'encour. 1868, p. 598; Sewell, Berg- u. Hüttenm. Ztg. 1872, S. 465; Sieveking, Ebend. 1876, S. 46, 57, 79, 85; Lania, Ebend. 1875, S. 401; Rolland, Bull. soc. chim. 1878, p. 487, i. A. Berg- u. Hüttenm. Ztg. 1879, S. 238; v. Patera, Oesterr. Zeitschr. f. Berg- u. Hüttenwesen 1878, Nr. 19; Berg- u. Hüttenm. Ztg. 1879, S. 164; R. Wagner, J. pr. Chem. 98, S. 23. — ²⁾ Pfandner, Dingl. pol. J. 233, S. 42. — ³⁾ L. Meyer, Ber. 1879, S. 438; Wild, Dingl. pol. J. 203,

sogenannten Aludeln in Verbindung; es sind dies 40 bis 45 ineinander passende, an beiden Enden offene Thonröhren (Fig. 76), welche auf einer zuerst sich etwas

Fig. 76.



senkenden, dann wieder erhebenden Fläche, der Aludelbahn, ab- und aufsteigen und schliesslich in eine Condensationskammer *C* und den Schornstein münden. Die Aludeln der sich nach der Mitte zu senkenden Hälfte, nicht die der aufsteigenden, haben am Bauche Oeffnungen zum Ausfliessen des Quecksilbers; dasselbe sammelt sich in einem thönernen Gefässe und fliesst durch eine unterirdische Leitung in einen Sammelbehälter *r*, während die Gase mit dem nicht condensirten Quecksilber aus den Aludeln in eine Condensationskammer gelangen, in welcher sich ein quecksilberhaltiger Staub (Stupp) absetzt. Derselbe wird von Zeit zu Zeit herausgezogen, und nachdem ein Theil des Quecksilbers aus ihm durch Filtration und Waschen entfernt worden, zu Briquettes geformt, der nächsten Destillation zugesetzt. — Ausserdem sind sogenannte Idrianer Oefen (Fig. 77 u. 78) in Gebrauch,

Fig. 77.

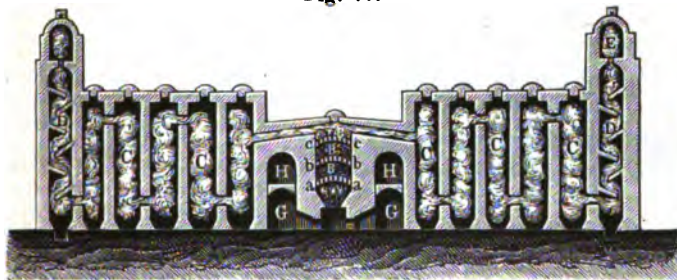


Fig. 78.



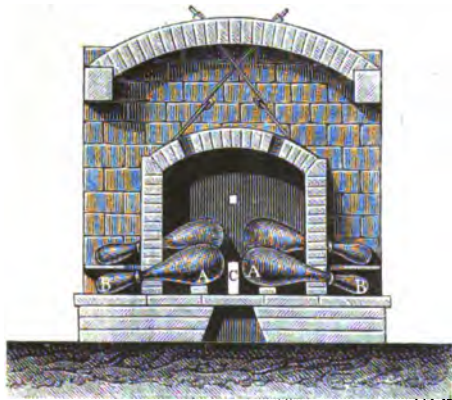
welche bedeutend grösser sind und bei denen das Quecksilber in sechs auf einander folgenden, abwechselnd oben und unten durch Röhren mit einander verbundenen Condensationskammern *C*, deren letzte als Schornstein wirkt, verdichtet wird. Der Brand eines Aludelofens dauert drei, der eines Idrianer Ofens sechs Tage. Die in

S. 511. — ⁴) J. W. Brühl, Ber. 1879, S. 204, 576. — ⁵) Leeds, Am. Chem. J. 1874, p. 389; Zeitschr. anal. Chem. 1874, S. 312. — ⁶) Weinhold, Dingl. pol. J. 234, S. 211; Michaelis, Chem. Centr. 1884, S. 482; J. W. Clark, Phil. Mag. [5] 17, p. 24; A. W. Wright, Am. Chem. J. 22, p. 479. — ⁷) Mallet, Proc. of the Royal Soc. 1877, p. 71; JB. Wagner, 1878, S. 286. — ⁸) Kopp, Ann. Phys. 72, S. 18; Volkmann, Ann. Phys. [2] 14, S. 209; Regnault, Ann. ch. phys. [3] 14, p. 236; Ann. Phys. 74, S. 210; Stewart, Lond. R. Soc. Proc. 15, p. 10; Zeitschr. Chem. 1866, S. 221; Matthiessen, Ann. Phys. 110, S. 29. — ⁹) Wüllner, Ann. Phys. 153, S. 440. — ¹⁰) Regnault, Compt. rend. 50, p. 1063. — ¹¹) Marignac, Ebend. 67, p. 877; JB. 1868, S. 72. — ¹²) A. Kundt u. E. Warburg, Ann. Phys. 159, S. 191. — ¹³) Macaluso, Gazz. chim. ital. 13, p. 485; JB. 1883, S. 419; Amagat, Compt. rend. 93, p. 308; Ber. 1881, S. 2235. — ¹⁴) Voit, Ann. Chem. 104, S. 341. — ¹⁵) Pappenheim, Verhandl. des Vereins zur Bef. d. Gewerbeff. u. s. w. 1869, S. 106; Merget, Ann. ch. phys. [4] 25, p. 121; Dingl. pol. J. 204, S. 51; J. Meyer, Compt. rend. 76, p. 648; Dingl. pol. J. 207, S. 492.

Almaden verhütteten Erze enthalten durchschnittlich 8 Proc. Quecksilber; ein ziemlich beträchtlicher Theil (ca. 30 Proc.) geht verloren; jedoch wird dieser Verlust, zum Theil wenigstens, durch einen ausserordentlich geringen Verbrauch an Brennmaterial aufgewogen, da durch die Verbrennung des Schwefels genügende Hitze für die Zersetzung des übrigen Schwefelquecksilbers und die Destillation des Quecksilbers geliefert wird.

In Bayern wurden die Erze, mit Kalk vermischt, in gusseisernen Retorten (Fig. 79 und 80) destillirt. Die Dämpfe wurden in einen Röhrencondensator geleitet,

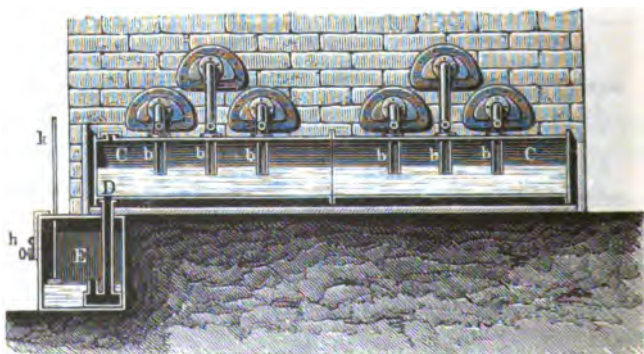
Fig. 79.



in welchem das Quecksilber mittelst Wasser verdichtet wurde. Ein ähnliches Verfahren wird in Idria für Quecksilberstupp und reiche Erze benutzt; nur enthält der Condensator kein Wasser, sondern taucht in einen mit Wasser gefüllten Behälter ein. Die ärmeren Erze werden zunächst durch Aufbereitung auf einen Durchschnittsgehalt von circa 6 Proc. gebracht und dann in grösseren Röstöfen zu Gute gemacht. Die Dämpfe gelangen in eine grosse Kammer, welche mit drei eisernen Röhren von bedeutendem Durchmesser und der Form eines flachen V in Verbindung stehen; in letzteren wird das Quecksilber durch einen künstlichen Regenschauer verdichtet. Die hier noch nicht condensirten Dämpfe gehen dann

weiter in eine in vier Abtheilungen getheilte Kammer und schliesslich in die Esse, welche in der Mitte eine dünne Scheidewand hat, damit der Zug ein lang-

Fig. 80.



samer und die Condensation mithin vollständiger werde. In neuerer Zeit werden die ärmeren Erze auch in grösseren horizontalen Flammenöfen zu Gute gemacht, wodurch eine erhebliche Vergrösserung der Production ermöglicht ist.

Zu Horowitz in Böhmen wendet man an Stelle des Kalks Eisenhammerschlag als Zersetzungsmittel des Schwefelquecksilbers an. Das Gemenge von Erz und Hammerschlag wird in eisernen Schalen erhitzt, welche übereinander in der Mitte ihres Bodens an einer senkrechten eisernen Achse befestigt und mit einer eisernen, oben verschlossenen, unten in Wasser tauchenden Glocke überstülpt sind. Das verdampfende Quecksilber condensirt sich unten in einem mit Wasser gefüllten Kasten. — In Altwasser in Ungarn werden zinnoberhaltige Fehlerze verhüttet. Dieselben werden in grossen gemauerten Kammern mit Brennmaterial geschichtet, während die Luft durch Oeffnungen nahe am Boden eintritt. Sobald die Destillation beginnt, sammelt sich das Quecksilber in dem oberen Theile des Erzhaufens und wird durch Waschen daraus erhalten. Die Rückstände werden behufs Gewinnung des Silbers und Kupfers verschmolzen.

In der zweiten Hälfte dieses Jahrhunderts sind namentlich in den Vereinigten Staaten in Amerika reichhaltige Fundgruben für Quecksilber erschlossen worden; die amerikanische Production nimmt von Jahr zu Jahr an Umfang zu und dürfte jetzt bereits diejenige Europas bedeutend überragen. Die dort üblichen Methoden der Gewinnung des Quecksilbers sind im Princip den in Europa angewandten ähnlich; nur ist man in der Neuzeit und zwar mit Erfolg bestrebt, überall den Betrieb der Oefen zu einem continuirlichen zu gestalten. Die Destillation der Erze mit Kalk wird, wie in Europa nur in einzelnen Fällen, bei der Verhüttung sehr reicher Erze und des Stupps angewandt; sie verursacht einen zu grossen Aufwand an Brennmaterial und Arbeit. Besondere Aufmerksamkeit wird der Condensation geschenkt, welche fast ausschliesslich in grossen Condensationskammern, die in den mannigfaltigsten Formen aus Mauerwerk, Gusseisen, Holz oder Glas dargestellt werden, erfolgt.

Trotz aller im Laufe der Zeit ausgeführten Verbesserungen an Oefen und Condensationsvorrichtungen ist immer noch die Gewinnung des Quecksilbers mit Verlusten verknüpft, wie sie wohl bei keinem anderen metallurgischen Prozesse, selbst bei der Gewinnung bedeutend minderwerthiger Metalle vorkommen dürften. Abgesehen von unvollkommener Verdichtung des Metalls, die durch Mängel in den Condensationsvorrichtungen bedingt wird, haben diese Verluste hauptsächlich zwei Ursachen. Zugleich mit dem Quecksilber destillirt eine grosse Menge empyreumatischer Stoffe, welche theils aus dem Brennmaterial, theils aus den Erzen selbst stammen. Diese sowohl wie mitgerissener Flugstaub umhüllen einen grossen Theil des Quecksilbers und bilden den sogenannten Quecksilberstupp, der zum Theil der Wiedergewinnung des Quecksilbers grössere Schwierigkeiten bereitet. Eine andere Quelle des Verlustes bilden die sauren Abfallwasser, in denen stets Quecksilber gelöst ist, welches verloren geht. Die der bisherigen Gewinnungsmethode des Quecksilbers anhaftenden Mängel haben vielfache Versuche veranlasst, die Extraction des Schwefelquecksilbers aus den Erzen auf nassem Wege zu bewerkstelligen. Nach dieser Richtung ist besonders der Vorschlag R. Wagner's erwähnenswerth, die Erze mit Lösungen von Schwefelnatrium oder Schwefelbarium, welche namentlich bei geringer Temperaturerhöhung Schwefelquecksilber in grosser Menge lösen, zu behandeln, und letzteres aus der Lösung durch irgend eine Säure wieder zu fällen. Bisher haben jedoch diese Versuche in der Technik noch nicht zu günstigen Resultaten geführt.

Die Versendung des Quecksilbers erfolgte früher in enthaarten Schaffellbeuteln, die aus mehreren Lagen zusammengesetzt waren, jetzt wohl ausschliesslich nur in schmiedeeisernen Flaschen, welche etwa 25 Pfd. wiegen und ca. 76 kg Quecksilber fassen, deren Hals mittelst einer gut sitzenden Sobraube verschlossen wird.

Das Quecksilber des Handels pflegt, wenn es direct aus der Hütte kommt, nur wenig fremde Stoffe zu enthalten; nachdem es jedoch längere Zeit in Gebrauch war, enthält dasselbe häufig geringe Mengen fremder Metalle und stets etwas Quecksilberoxyd. Die Verunreinigungen scheiden sich meist bei ruhigem Stehen an der Oberfläche in Form einer grauen Haut ab. Man erkennt leicht die Verunreinigung des Quecksilbers daran, dass dasselbe, sobald man es langsam über eine Glasfläche fliessen lässt, keine Kügelchen, sondern thränenförmige, an der Oberfläche gefurchte Tropfen bildet, welche auf dem Glase eine graue Haut hinterlassen; man sagt in diesem Falle, das Quecksilber ziehe einen Schweif. Eine sicherere Probe auf die Reinheit des Quecksilbers besteht darin, dass man dasselbe in Salpetersäure löst, die Lösung zur Trockniss verdampft und das gebildete Quecksilbernitrat glüht; es muss sich, ohne einen Rückstand zu hinterlassen, verflüchtigen. In vielen Fällen lässt sich das Quecksilber von seinen Verunreinigungen vollkommen befreien, wenn man dasselbe durch ein Papierfiltrum, in dessen Spitze man mit einer Nadel eine feine Oeffnung gemacht hat, filtrirt. Das gereinigte Quecksilber fliesst in einem dünnen Strahle durch die Oeffnung, während die Verunreinigungen in Gestalt einer dünnen Haut auf dem Papier zurückbleiben. Pfaundler²⁾ hat einen Apparat beschrieben, welcher die Filtration des Quecksilbers in besonders zweckmässiger Weise gestattet. Die vollständige Reinigung des Quecksilbers kann durch Einwirkung chemischer Agentien oder durch Destillation erzielt werden. Zur Reinigung auf chemischem Wege sind besonders empfehlenswerth: verdünnte Eisenchloridlösung³⁾ oder Chromsäurelösung⁴⁾ (5 g Kaliumdichromat und einige Cubikcentimeter Schwefelsäure im Liter enthaltend), oder endlich verdünnte Salpetersäure⁵⁾; man lässt das Quecksilber in einem dünnen Strahle durch die Lösungen hindurchfliessen oder schüttelt es mit ihnen wiederholt und andauernd. Die Destillation des Quecksilbers ermöglicht eine sehr sorgfältige Reinigung, besonders wenn sie im Vacuum ausgeführt wird, erfordert aber alsdann ziemlich umständliche Apparate⁶⁾.

Das Quecksilber ist bekanntlich bei gewöhnlicher Temperatur flüssig; bei $-38,85^{\circ}$ ⁷⁾ (bei $-39,44^{\circ}$ nach Hutchins) erstarrt es unter beträchtlicher Zusammenziehung zu einer in Formen des regulären Systems krystallisirten Masse von Glanz und Farbe des Silbers. Dieselbe zeigt einen körnigen Bruch und ist sehr geschmeidig, so dass sie sich mit dem Messer schneiden und unter dem Hammer ausplatten und prägen lässt. Das Volumengewicht des Quecksilbers ist bei einer Temperatur, welche wenig unter seinem Gefrierpunkte liegt, $= 14,1892$ ⁷⁾ (nach älteren Angaben 14,39); das des flüssigen beträgt ⁸⁾ bei 0° 13,595 (Kopp, Volkmann), 13,586 (Regnault), bei 4° 13,394 (Stewart), bei $14,5^{\circ}$ 13,573 (Matthiessen). Wird das Volum des Quecksilbers bei $0^{\circ} = 1$ gesetzt, so lässt sich das Volumen bei t° nach Regnault nach der Formel $1 + 0,000179007 t + 0,0000600252316 t^2$ berechnen. Der Ausdehnungscoefficient für jeden Grad beträgt demnach zwischen 0° und 100° $= 0,00018153$ [0,00018253, Wüllner ⁹⁾] und zwischen 0° und 30° $= 0,00017975$ [0,00018153, Wüllner ⁹⁾].

Das Quecksilber siedet nach Regnault bei $357,25^{\circ}$ ¹⁰⁾ und verwandelt sich in farblosen Dampf; die Verflüchtigungswärme beträgt nach Marignac ¹¹⁾ 103° bis 106° . Die Dichte des Quecksilberdampfes ist von verschiedenen Beobachtern zu 6,7 bis 6,97 (Luft $= 1$) gefunden. Für die Annahme, dass in dem Dampf des Quecksilbers die Moleküle aus einzelnen Atomen bestehen, welche ihre Bestätigung durch die Versuche von A. Kundt und E. Warburg ¹²⁾ über die Fortpflanzungsgeschwindigkeit des Schalles im Quecksilberdampf gefunden hat, berechnet sich die Dampfdichte zu 6,91. Goldblättchen, welche in einer verschlossenen Flasche längere Zeit über Quecksilber aufbewahrt werden, überziehen sich mit einem Anfluge von Quecksilber; ebenso lässt sich durch fein zertheilten Schwefel oder Daguerre'sche jodirte Platten, welche vorher dem Lichte ausgesetzt waren, zeigen, dass der Quecksilberdampf schon bei gewöhnlicher Temperatur wirkliche Tension ausübt. Bei 20° beträgt dieselbe ungefähr 0,0268 mm, bei 100° 0,5 mm. Die specifische Wärme des Quecksilbers bei mittlerer Temperatur beträgt 0,0332.

Das reine Quecksilber bleibt unverändert bei noch so langem Schütteln mit Sauerstoff oder atmosphärischer Luft; nur bei gleichzeitiger Anwesenheit von Feuchtigkeit bildet sich nach längerer Zeit eine dünne, aus Quecksilberoxydul bestehende Haut ¹³⁾. Enthält das Quecksilber jedoch fremdartige Metalle beigemengt, so oxydiren sich dieselben durch die Einwirkung von Sauerstoff oder atmosphärischer Luft, und es entsteht ein graues, pulveriges Gemenge der fremden Metalloxyde mit fein zertheiltem metallischem Quecksilber. Auch Wasserstoff, Stickstoff, Stickstoffoxydul, Stickstoffoxyd, Kohlensäure oder Weingeist sind ohne jede Einwirkung auf Quecksilber; dagegen lässt es sich durch Schütteln mit Wasser, Aether oder Terpentinöl, durch Reiben mit Schwefel, Schwefelantimon, Zucker, Fett u. s. w. auch im luftleeren Raume in ein graues Pulver, den *aethiops per se* verwandeln, welches aus kleinen, durch die Zwischenlagerung der fremden Körper getrennten Kügelchen besteht, die sich nach Entfernung der beigemengten Stoffe wieder zu laufendem Quecksilber vereinigen. Man nennt diese Operation die Extinction oder das Tödteten des Quecksilbers. Auch durch chemische Einwirkung wird häufig in Folge der Bildung von Quecksilberverbindungen das Zusammenlaufen der Tröpfchen verhindert.

Das Quecksilber wird zu den edlen Metallen gerechnet, weil es sich mit dem Sauerstoff der Luft bei gewöhnlicher Temperatur nicht direct vereinigt und seine Oxyde in der Glühhitze ohne Vermittlung eines anderen reducierend wirkenden Körpers in Metall und Sauerstoff zerlegt werden. Nur bei einer Temperatur von etwa 450° bildet sich Quecksilberoxyd durch directe Vereinigung von Quecksilber und Sauerstoff.

Chlorwasserstoffsäure, selbst wenn sie concentrirt ist, greift das Quecksilber auch in der Wärme nicht an. Salpetersäure löst es in der Kälte nach und nach auf unter Bildung von neutralem Quecksilberoxydulnitrat. Kocht man Salpetersäure mit einem Ueberschuss von Quecksilber, so wird letzteres ebenfalls nur in Oxydul und zwar in basisches Nitrat verwandelt, welches sich während des Erkaltes krystallinisch abscheidet. Wendet man dagegen Salpetersäure im Ueberschuss an, so wird alles Quecksilber in salpetersaures Quecksilberoxyd verwandelt: durch Erhitzen des Metalls mit überschüssigem Königswasser erhält man Chlorid und salpetersaures Quecksilberoxyd. Verdünnte Schwefelsäure greift in der Kälte das Quecksilber fast gar nicht an, concentrirte verwandelt es in der Siedehitze unter Entwicklung von schwefliger Säure in Quecksilberoxydulsulfat. Bei Anwendung von wenig Schwefelsäure, und wenn das Ganze nicht bis zum Sieden erhitzt wird, erhält man Quecksilberoxydulsulfat. Leitet man Chlorgas über gelinde erwärmtes Quecksilber, so bildet sich Quecksilberchlorid.

Das metallische Quecksilber sowohl wie die meisten seiner Verbindungen

wirken ungemein schädlich auf den thierischen Organismus ein. Nach Voit¹⁴⁾ werden sämtliche Quecksilberverbindungen, welche in den Organismus gelangen, in Folge der Einwirkung von Natriumchlorid in Quecksilberchlorid verwandelt, welches sich mit Eiweiss verbindet; die Art der Einwirkung ist verschieden, je nach der Schnelligkeit, mit welcher die Bildung von Sublimat aus den verschiedenen Quecksilberverbindungen erfolgt. Insbesondere muss die Schädlichkeit der Dämpfe hervorgehoben werden, welche sich in den Quecksilberhütten, sowie denjenigen Fabrikstätten bilden, welche viel mit Quecksilber zu thun haben; die dort beschäftigten Arbeiter sind, falls nicht genügende Vorsichtsmaassregeln ergriffen werden, gefährlichen Erkrankungen ausgesetzt. Zur Bekämpfung des schädlichen Einflusses der Quecksilberdämpfe sind eine grosse Anzahl chemischer Mittel¹⁵⁾ vorgeschlagen, u. a. fein vertheilter Schwefel, Chlor in Form von Chlorkalk, Ammoniak, welche, in den betreffenden Räumen aufgestellt, die Quecksilberdämpfe absorbiren. Vor allen Dingen muss selbstverständlich auf die Reinhaltung der betreffenden Räume und Apparate, sowie auf die Waschungen der Kleidungsstücke und des Körpers der Arbeiter die peinlichste Sorgfalt verwandt werden.

Die technische Verwendung des Quecksilbers ist in stetigem Wachsthum begriffen. Ein grosser Theil des in Amerika gewonnenen Quecksilbers wird dort zur Extraction des Silbers aus den Erzen benutzt. Das übrige Quecksilber findet bedeutende Verwendung in der Spiegelfabrikation, zur Darstellung von Legirungen mit anderen Metallen (Amalgamen), zur Fabrikation des Zinnoberes u. a. Die Quecksilbersalze finden ausgedehnte Anwendung in der pharmaceutischen Technik.

Ph.

Quecksilber, Mercur. Findet sich tropfbar-flüssig in und mit Zinnober auf Gängen, Klüften und in Höhlungen, einzelne Tropfen bis grössere geflossene Mengen darstellend; ist zinnweiss, metallisch glänzend, undurchsichtig und hat spec. Gew. = 13,5 bis 13,6. Es ist in Salpetersäure löslich, verdampft vor dem Löthrohre auf Kohle und hinterlässt bieweilen etwas Silber als Rückstand. Kt.

Quecksilberäthyl, -amyl, -butyl etc. s. unter Quecksilberradicale, organische.

Quecksilberammonium*). Lässt man nach Weyl trocknes Ammoniakgas unter Druck auf Quecksilber im *status nascendi* z. B. ein Gemisch von Quecksilberchlorid und Natrium, einwirken, so bildet sich eine tiefblaue, metallisch schillernde Flüssigkeit, welche Weyl als eine Verbindung von Ammoniak mit Quecksilber, resp. als ein Ammonium, in welchem der vierte Theil des Wasserstoffs durch Quecksilber ersetzt ist, N_3H_5Hg betrachtet. Beim Aufhören des Druckes zerfällt die Verbindung allmählig in ihre Bestandtheile.

Ph.

Quecksilberarsenide).** Gepulvertes Arsen mit Quecksilber unter Umrühren erhitzt, verbindet sich mit ihm zu einer grauen Verbindung, anscheinend von der Formel Hg_2As . Arsenwasserstoff erzeugt in einer Lösung von Quecksilberchlorid einen braungelben Niederschlag, welcher, mit kaltem Wasser gewaschen und schnell im Vacuum getrocknet, die Zusammensetzung $AsHg_3Cl_3$ ($As_2Hg_3 + 3HgCl_2$) besitzt. Längere Zeit unter Wasser aufbewahrt, färbt sich die Verbindung schwarz und verwandelt sich endlich in Quecksilber, während Salzsäure und arsenige Säure sich lösen. Wird ein inniges Gemenge von 1 Thl. Arsen und 3 Thln. Quecksilberchlorür (auch Quecksilberchlorid) vorsichtig erhitzt, so bilden sich neben metallischem Quecksilber verschiedenartige Producte, aus denen eine hyacinthrothe Verbindung von der muthmaasslichen Zusammensetzung $AsHg_2Cl_2$, sowie eine braune, welche die Zusammensetzung $AsHgCl$ besitzt, isolirt worden sind. Die letztere färbt sich am Lichte schnell grün und nach einiger Zeit schwarz. Unter Wasser werden beide Verbindungen so zersetzt, dass sich Quecksilber und Arsen ausscheiden, während Salzsäure und arsenige Säure gelöst werden.

Ph.

Quecksilberbasen. Durch die Einwirkung von Ammoniak auf Quecksilberoxyd oder die Salze des Quecksilbers entstehen eigenartig zusammengesetzte Verbindungen, welche man in der verschiedensten Art und Weise zu deuten versucht hat. Die älteren Chemiker, welche sich mit der Erforschung dieses Gebietes beschäftigten, nahmen an, dass diese Körper aufzufassen seien als einfache Zusammenlagerungen von Ammoniak mit Quecksilberoxyd, resp. dessen Salzen oder von Ammoniumsalzen mit Quecksilberoxyd. Kane wies aladann nach, dass diese Anschauung nicht überall durchführbar sei; er zeigte, dass die Producte der Einwirkung des Ammoniaks auf Quecksilberverbindungen häufig in Folge der Abspaltung

*) Weyl, Ann. Phys. 123, S. 350. — **) Vergl. Gmel.-Kraut, 3, S. 875, 877.

von Säure, Stickstoff und Wasserstoff nicht mehr in demselben Verhältniss enthalten, in dem sie im Ammoniak mit einander verbunden sind, und stellte in Folge dessen die nach ihm benannte Amidtheorie auf. Die ammoniakalischen Quecksilberverbindungen wurden von ihm betrachtet als Verbindungen von Quecksilberoxyd oder Quecksilbersalzen mit Quecksilberamid HgNH_2 ($\text{Hg} = 100$). Die bekannteste, hierher gehörige Verbindung, der weisse unschmelzbare Präcipitat $\text{Hg}_2\text{Cl}_2 \cdot \text{NH}_3$ ($\text{Hg} = 100$) bekam demnach die Formel $\text{HgCl} + \text{HgNH}_2$ ($\text{Hg} = 100$). Schrötter ging alsdann einen Schritt weiter und betrachtete den weissen unschmelzbaren Präcipitat als Quecksilberchlorid, in dem die Hälfte des Chlors durch die Amidogruppe ersetzt ist. Jedoch konnte die mit grossem Scharfsinn und auf Grund eines ziemlich beträchtlichen Materials von Thatsachen aufgestellte Amidtheorie nicht genügen, um allen Thatsachen Rechnung zu tragen. Inzwischen hatte sich die zunächst auf organischem Gebiete ausgebaute und dort überaus fruchtbringend gewordene Ansicht, dass in dem Ammoniak, sowie in den Ammoniumverbindungen der Wasserstoff oder ein Theil desselben durch Radicale ersetzt werden könne, auch auf dem Boden der anorganischen Chemie Bahn gebrochen. Zunächst hatten, nachdem Plantamour die Existenz einer Verbindung N_2Hg_3 , also eines Ammoniaks, in welchem sämtlicher Wasserstoff durch Quecksilber ersetzt ist, erwiesen hatte, Ramsdell und später Schmieder angenommen, dass in den ammoniakalischen Quecksilberverbindungen dieses Stickstoffquecksilber, verbunden mit HgO oder Quecksilbersalzen enthalten sei und dass diese Verbindungen sich auch unter Umständen mit Ammoniumsalzen zu Doppelsalzen vereinigen können.

Besonderer Verbreitung erfreute sich jedoch die Hypothese, dass die ammoniakalischen Quecksilberverbindungen, ebenso wie die analogen Körper, welche durch die Einwirkung des Ammoniaks auf andere Metallsalze entstehen, aufzufassen seien als salzartige Verbindungen von Basen, welche sich vom Ammoniumhydroxyd in der Weise ableiten, dass ein Theil des Wasserstoffs durch die äquivalente Menge Metall ersetzt wird. Insbesondere fand diese Auffassung eine Stütze durch die von Millon beobachtete Thatsache, dass durch die Einwirkung von Ammoniak auf Quecksilberoxyd ein Körper erhalten wird, welcher stark basische Eigenschaften zeigt, mit Säuren salzartige Verbindungen bildet und aus Ammoniaksalzen das Ammoniak frei macht.

In Folge der erweiterten Kenntniss der übrigen Metallammoniumverbindungen, insbesondere der Kobalt- und Platinbasen, hat sich jedoch für letztere die Ammoniumtheorie als nicht haltbar gezeigt; es sind andere Anschauungen an ihre Stelle getreten. Bei den Quecksilberverbindungen, deren Studium lange Zeit vernachlässigt worden war, und denen erst in der Neuzeit wieder das Interesse der Chemiker sich zuzuwenden beginnt, kann jedoch vorläufig die Ammoniumtheorie nicht ohne weiteres verlassen werden, da sie gerade für die am genauesten untersuchten Verbindungen eine ungezwungen erscheinende und durchaus annehmbare Erklärung zulässt.

Bisher hatte man, je nachdem ein oder mehrere Atome Wasserstoff im Ammonium durch Quecksilber ersetzt sind, in den hierher gehörigen Salzen die folgenden Radicale angenommen:

- 1) Monomercurdiammonium: $\text{N}_2 \begin{smallmatrix} \text{Hg} \\ \text{Hg} \end{smallmatrix}$. 2) Monomercurammonium: $\text{N} \begin{smallmatrix} \text{Hg} \\ \text{Hg} \end{smallmatrix}$.
3) Trimercurdiammonium: $\text{N}_2 \begin{smallmatrix} \text{Hg}_3 \\ \text{Hg}_2 \end{smallmatrix}$ und 4) Dimercurammonium: $\text{N} \text{Hg}_2$.

Die Grundsätze, nach welchen die zahlreichen Verbindungen in diese verschiedenen Klassen vertheilt wurden, waren jedoch stets mehr oder minder willkürlich; die zum grossen Theil mangelhaft erforschten Eigenschaften und Umsetzungen dieser Körper waren weniger maassgebend für die Systematik, als ihre empirische Zusammensetzung. Vor allen Dingen aber musste der eigenthümliche Umstand auffallen, dass insbesondere in den ersteren Klassen man es nicht mit Basen oder Salzen gewöhnlicher Art zu thun hat, insofern als von jeder dieser Gruppen meist nur einzelne Haloïdverbindungen bekannt waren, aus denen sich weder durch Wechselzersetzung andere Salze derselben Klasse, noch durch Alkalien die Basen im freien Zustande herstellen lassen. Nur die Verbindungen, welche sich vom Dimercurammonium ableiten, sind in grösserer Anzahl bekannt; sie sind besonders als Salze ein und derselben Basis charakterisirt, da nicht nur die Basis im freien Zustande bekannt ist, sondern auch die Salze aus derselben durch die Einwirkung von Säuren dargestellt, sowie durch Wechselzersetzung in einander übergeführt werden können. Nichtsdestoweniger hat man sich lange getraut, diese Verbindungen als Dimercurammoniumverbindungen aufzufassen, weil die überwiegende Anzahl derselben noch 1 Mol. Wasser enthält, welches sich auf keine Weise von denselben ohne Zersetzung des Moleküls trennen lässt. Man betrachtete

dieses Wasser als zur Constitution gehörig und zog es daher häufig vor, diese Salze einem anderen Typus einzuordnen und als Verbindungen von Monomercurammoniumsalzen mit Quecksilberoxyd zu betrachten; man schrieb z. B. statt $NHg_2Cl + H_2O = NHg_2H_2Cl + HgO$. Abgesehen davon, dass die letztere Anschauungsweise minder einfach erscheint, ohne einen erkennbaren Vortheil in sich zu bergen, dürften die folgenden Erwägungen wohl zu Gunsten der Dimercurammoniumtheorie sprechen.

Es ist bereits erwähnt worden, dass diejenigen ammoniakalischen Quecksilberverbindungen, welche bisher den anderen Ammoniumtypen zugezählt wurden, mehr oder minder willkürlich in dieselben eingereiht worden, durchaus beziehungslos zu denselben stehen; man ist weder im Stande, die zugehörigen Basen noch durch Doppelzersetzung andere Salze derselben Reihe darzustellen. Dagegen stehen fast alle diese Verbindungen in Beziehung zu den Dimercurammoniumverbindungen, insofern als sie leicht in letztere übergeführt werden können. In der That hält es nicht schwer, die meisten der übrigen Verbindungen dem Typus der Dimercurammoniumverbindungen einzureihen, wenn man sie als Doppelsalze der letzteren mit Ammoniumsalzen auffasst. Auf diesen Zusammenhang, der bereits früher vermuthet wurde, ist neuerdings von Rammelsberg wieder bei den Chlorverbindungen hingewiesen worden.

Die Dimercurammoniumtheorie gewährt in der That den Vortheil, dass sich alle besser bekannte und untersuchte Verbindungen, welche durch die Einwirkung von Ammoniak auf Quecksilberoxyd oder auf dessen Salze entstehen, von einem einheitlichen Gesichtspunkte aus betrachten lassen, wenn man sie als Salze ein und derselben Basis, des Dimercurammoniumhydroxyds NHg_2HO resp. Doppelsalze derselben erklärt. Auch der Umstand, dass die einfachen Salze des Dimercurammoniums meist 1 Mol. Wasser so fest gebunden enthalten, dass dasselbe erst bei Temperaturen, bei denen das Molekül zersetzt wird, entfernt werden kann, ist nicht mehr auffallend, da wir sehen, dass die Salze des Dimercurammoniums grosse Neigung besitzen, Doppelsalze zu bilden, also noch Verwandtschaftseinheiten frei haben, welche, wie durch Ammoniumsalze durch 1 Mol. Wasser gesättigt werden können. Dass dieses Wasser erst bei höheren Temperaturen entweicht, steht mit der bekannten Thatfache in Einklang, dass auch bei anderen Salzen, welche, wie z. B. die Sulfate der Zinkgruppe, Neigung zur Bildung von Doppelsalzen haben, 1 Mol. Wasser stets fester gebunden ist und erst bei höheren Temperaturen entweicht.

Sieht man von dem fast nie fehlenden Wassergehalt ab, sind noch zwei Eigenschaften der Dimercurammoniumsalze besonders bemerkenswerth. Zunächst sind, mit Ausnahme einiger Doppelverbindungen, welche aber immerhin schwer löslich sind, sämtliche Salze in Wasser unlöslich. Noch bemerkenswerther ist der Umstand, dass die Basis, das Dimercurammoniumhydroxyd, wohl mit Säuren Salze zu bilden im Stande ist, nicht aber aus ihren Salzen durch Kali oder Ammoniak abgeschieden werden kann; vielmehr setzt die Basis, mit Kalium- oder Ammoniumsalzen zusammengebracht, aus denselben das Kali oder Ammoniak in Freiheit, während sie sich mit der betreffenden Säure zu unlöslichem Salze vereinigt.

Die Dimercurammoniumsalze werden meist von Kali nicht oder nur schwierig angegriffen, dagegen werden sie durch Kaliumjodid sowie Kaliumsulfid mit grosser Leichtigkeit zersetzt, indem sämtlicher Stickstoff in Form von Ammoniak entweicht. Durch zur vollständigen Zersetzung nicht ausreichende Jodkaliumlösung werden die meisten Salze in das braune Jodid verwandelt.

Es hat selbstverständlich nicht an Versuchen gefehlt, statt des Ammoniaks organische Basen auf die Quecksilbersalze einwirken zu lassen. Es entstehen hierdurch Verbindungen, welche den ammoniakalischen Verbindungen analog zu sein scheinen, deren Deutung aber im Sinne der Dimercurammoniumtheorie grosse Schwierigkeiten verursachen würde. Immerhin aber erscheinen diese Verbindungen noch nicht mit genügender Sicherheit erforscht, um sie für theoretische Erörterungen verwerthen zu können. Auch dürfte es nicht ausgeschlossen sein, dass unter den ammoniakalischen Quecksilberverbindungen sich auch solche befinden, welche bisher für identisch mit den Dimercurammoniumverbindungen gehalten wurden, mit diesen jedoch nur isomer sind und im Sinne der ammoniakalischen Platinverbindungen zu deuten sind. Den letzteren würden alsdann vielleicht die organischen Quecksilberverbindungen analog sein. Auf jeden Fall verdient das

Quecksilberbasen: 1) Kane, Ann. ch. phys. 72, p. 215. C. G. Mitscherlich, Ann. Phys. 9, S. 387; 16, S. 41. H. Rose, Ann. Phys. 20, S. 61; Ullgren, Ebend. 42, S. 395. Rammelsberg, Ann. Phys. 48, S. 170; 55, S. 248. Schrötter, Sitzungsber. der Wien.

Capitel: Quecksilberbasen mehr Beachtung seitens der Chemiker, als demselben in der Neuzeit zu Theil geworden.

Die durch Einwirkung von Ammoniak auf Quecksilberoxydulsalze entstehenden schwarzen Verbindungen sind weniger zahlreich und weniger gut untersucht, daher vorläufig noch nicht recht theoretischen Erörterungen zugänglich.

In der folgenden Einzelbeschreibung wird zunächst die Basis, das Dimercurammoniumhydroxyd (Wirkung des Ammoniaks auf Quecksilberoxyd), besprochen werden; alsdann folgt die Beschreibung ihrer Salze und endlich anhangsweise die Aufzählung der bisher bekannten vom Quecksilberoxydul abzuleitenden Verbindungen.

Ueber die Verbindung N_2Hg_3 , Stickstoffquecksilber, vergleiche den Artikel: Quecksilbernitrid.

a. Wirkung des Ammoniaks auf Quecksilberoxyd.

Wirkt trockenes Ammoniakgas auf Quecksilberoxyd ein, welches durch Zusatz einer Quecksilberlösung zu überschüssiger Kalilauge erhalten wurde, so absorbiren 2 Mol. Quecksilberoxyd 1 Mol. Ammoniak, und es entsteht eine Verbindung von der empirischen Zusammensetzung: $2HgO + NH_3$ ¹⁾ ²⁾; dieselbe verliert nach den Angaben von Weyl an der Luft und im Exsiccator über Schwefelsäure Ammoniak, während dies nach Rammelsberg nicht der Fall ist. Nach letzterem ist die Verbindung bei gewöhnlicher Temperatur ziemlich beständig und verliert nur über Schwefelsäure 1 Mol. Wasser, wodurch sie sich in einen Körper von der Zusammensetzung des Dimercurammoniumhydroxyds $NHg_2.HO(2HgO + NH_3 - H_2O = NHg_2.HO)$ verwandelt. Vorsichtig im Luftbade erhitzt, zersetzt sie sich in Mengen von 1 bis 2 g ruhig; auf dem Platinblech über der Lampe explodiren dagegen die geringsten Mengen mit Heftigkeit ³⁾. Durch Wasser wird die Verbindung sogleich in ein weisses, nicht näher beschriebenes Pulver verwandelt ⁴⁾.

Wird die Verbindung $2HgO + NH_3$ in einem Ammoniakstrom erwärmt, so verliert sie bei 80° gleichfalls 1 Mol. Wasser; bei 100° tritt noch weiteres Wasser aus und es bleibt das Anhydrid der Basis, Dimercurammoniumoxyd N_2Hg_2O zurück. Dasselbe ist dunkelbraun, äusserst heftig explosirbar und bildet, mit Wasser zusammengebracht, zunächst die wasserhaltige Basis $NHg_2.HO + H_2O$, welche sich dann weiter zersetzt ⁵⁾. Bei Lichtabschluss dargestellt, löst es sich klar in Salpetersäure und Salzsäure; durch Erhitzen mit Kalilauge oder Chloralkaliumlösung wird es unter Entwicklung von Ammoniak zersetzt.

Bei der Einwirkung von wässerigem Ammoniak auf frisch gefälltes Quecksilberoxyd bildet sich ein ähnlicher Körper, welcher von den älteren Chemikern, welche sich mit ihm beschäftigten, Quecksilberoxydammoniak genannt wurde, dessen Constitution jedoch erst später klar gelegt wurde. Uebergiesst man ⁶⁾ frisch gefälltes Quecksilberoxyd mit kohlenstofffreiem Ammoniak, so findet die Einwirkung unter starker Wärmeentwicklung statt. Die entstehende Verbindung wird in reinem Zustande erhalten, wenn man nach einigen Tagen das Ammoniak durch Decantiren entfernt und den Rückstand mit Alkohol, zuletzt mit Aether wäscht und trocknet. Seine empirische Zusammensetzung ist nach Millon ⁴⁾

Acad. der Wissensch. 1849, S. 4. Plantamour, Ann. Chem. 40, S. 115. Hirzel, Abhandl. über die Einwirkung des Quecksilberoxyds auf das Ammoniak und die Ammoniakverbindungen, Leipzig 1852. Millon, Ann. chim. [3] 18, S. 392; Ann. Chem. 60, S. 211. Weltzien, Ann. Chem. 97, S. 19. Schmieder, J. pr. Chem. 75, S. 147. Grimm, Handwörterb. 6, S. 755. A. W. Hofmann, Ann. Chem. 78, S. 253; 79, S. 11. Handwörterb. Supplbd. S. 474. 2. Aufl. 2, S. 751. — ²⁾ Weyl, Ann. Phys. 121, S. 601; 131, S. 524. — ³⁾ Rammelsberg, Monatsber. der Acad. der Wissenschaften 1888, S. 113. — ⁴⁾ Millon, Ann. ch. phys. [3] 18, p. 333. — ⁵⁾ Gerresheim, Ann. Chem. 195, S. 373. — ⁶⁾ Schmieder, J. pr. Chem. 75, S. 129. — ⁷⁾ Gmelin-Kraut, 3, S. 832. — ⁸⁾ Kosmann, J. pr. Chem. 46, S. 81. — ⁹⁾ Schwarzenbach, JB. 1862, S. 750; Ber. 1875, S. 1231; vergl. auch Flückiger, Ber. 1875, S. 1619. C. Rice, JB. 1876, S. 285, aus Pharm. J. Trans. [3] 6, p. 765. — ¹⁰⁾ Thümmel, Ber. 1868, R. S. 505, aus Arch. Pharm. [3] 25, S. 245. — ¹¹⁾ Hirzel, Zeitschr. f. Pharm. 1853, S. 3. — ¹²⁾ Hensgen, Rec. trav. chim. 5, p. 187; Ber. 1887, R. S. 44. — ¹³⁾ Finkener, Ann. Phys. 110, S. 628. — ¹⁴⁾ Nessler, Ueber das Verhalten des Jodquecksilbers zum Ammoniak, Dissert., Freiburg i. Br. 1856; Chem. Centr. 1856, S. 529. — ¹⁵⁾ C. Lea, Sill. Am. J. [2] 32, p. 374. — ¹⁶⁾ J. Philipp, Ann. Phys. 137, S. 86. — ¹⁷⁾ Fleischer, Ann. Chem. 179, S. 225. — ¹⁸⁾ Ehrenberg, J. pr. Chem. [2] 30, S. 38. — ¹⁹⁾ Köhler, Ber. 1879, S. 2208, 2331. — ²⁰⁾ Forster, Ber. 1874, S. 294. — ²¹⁾ O. Klein, Ber. 1880, S. 834; Ber. 1878, S. 743, 1741. — ²²⁾ Lösch, JB. 1863, S. 280.

$2\text{HgO} + \text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$, nach Gerresheim⁵⁾ $4\text{HgO} + 2\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$ und nach Rammelsberg³⁾ $6\text{HgO} + 3\text{NH}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$. Durch Trocknen im Exsiccator entweicht der gesammte Wassergehalt und es bleibt die Verbindung $2\text{HgO} + \text{NH}_3$ zurück, welche sich von der gleich zusammengesetzten, auf trockenem Wege erhaltenen jedoch dadurch zu unterscheiden scheint, dass ihr durch Stehen im Exsiccator nicht wie jener 1 Mol. Wasser entzogen wird; wohl aber findet ein weiterer Austritt von Wasser statt, wenn man die Verbindung auf 130° erhitzt. Millon wies zuerst darauf hin, dass dieser Körper sich wie eine starke Basis verhält, mit Säuren Salze bildet, und aus Ammoniaksalzen Ammoniak frei macht. In der That bildet er die Grundlage für die meisten genauer untersuchten ammoniakalischen Quecksilberverbindungen, und ist nach dem Vorgange Weltzien's¹⁾ und Rammelsberg's³⁾ als Dimercurammoniumhydroxyd, verbunden mit 1 Mol. $\text{H}_2\text{O} = \text{NHg}_2\cdot\text{HO} + \text{H}_2\text{O}$, als Basis der Dimercurammoniumsake zu betrachten. Die Basis besitzt, frisch dargestellt, eine reingelbe Farbe, welche am Licht etwas ins Graue übergeht, knistert, im Mörser gerieben, in Folge theilweiser Zersetzung, färbt sich in trockner Luft, schneller beim Erhitzen auf 50° bis 60° unter Wasserabgabe braun und zersetzt sich, stärker erhitzt, unter Explosion. Sie ist unlöslich in Alkohol und Aether, dagegen in Wasser, besonders in der Wärme, in geringen Mengen löslich und krystallisirt aus der heiss gesättigten Lösung in kleinen mikroskopischen Krystallen. Ueberschüssige Salzsäure löst leicht unter Bildung des Doppelsalzes von Quecksilberchlorid mit Ammoniumchlorid. Kali wirkt weder in der Kälte, noch in der Wärme merklich ein; nur, wenn man die Basis mit Kalilösung zusammen abdampft, findet Ammoniakentwicklung unter theilweiser Zersetzung statt. Durch Einwirkung von Säuren, sobald dieselben nicht im Ueberschuss angewandt werden, bilden sich die entsprechenden Salze; jedoch scheint die Angabe von Millon, dass umgekehrt aus den Salzen durch Kali die Basis abgeschieden wird, auf einem Irrthum zu beruhen⁶⁾; dieselbe ist vielmehr im Stande, nicht allein das Ammoniak, sondern auch das Kali und Natron aus ihren Salzen, indem sie sich mit der Säure verbindet, zu verdrängen⁶⁾.

Salze des Dimercurammoniumoxyds.

Das Acetat $\text{NHg}_2\cdot\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$ bildet sich nach Gerresheim⁵⁾ leicht durch Einwirkung von Essigsäure auf die Millon'sche Basis; es löst sich im Ueberschuss von Essigsäure. Durch Behandlung von Quecksilberoxyd mit einer Lösung von essigsaurem Ammoniak in der Siedehitze erhielt Hirzel¹⁾ ein Salz von der Zusammensetzung $2\text{NH}_3\cdot\text{HgO}\cdot 2\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$, welches aufzufassen sein dürfte als ein Doppelsalz mit Ammoniumacetat: $\text{NHg}_2\cdot\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2 + 3\text{NH}_4\cdot\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$. Durch Erhitzen auf 100° entweicht Ammoniumacetat und es bleibt das wasserhaltige Acetat $\text{NHg}_2\cdot\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ zurück.

Das Arseniat $\text{NHg}_2\cdot\text{H}_2\text{AsO}_4$ ist von Hirzel in Form eines weissen Pulvers durch Einwirkung von Quecksilberoxyd auf arsensaures Ammoniak erhalten worden.

Das Bromat $\text{NHg}_2\cdot\text{BrO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ fällt nach Rammelsberg langsam nieder, wenn die wässrige Lösung des bromsauren Quecksilberoxyds mit Ammoniak übersättigt wird; es verpufft, in einer Glasröhre erhitzt, sehr heftig, wobei metallisches Quecksilber umhergeschleudert wird.

Das Bromid, bisher wenig untersucht, scheint sich nach der Angabe von Weyl²⁾ zu bilden, wenn Ammoniakgas über Quecksilberoxydbromid (welches man durch Erhitzen eines Gemenges von 3 Aeq. Oxyd und 1 Aeq. Bromid bei 100° erhält) geleitet wird. Versetzt man eine Lösung von Quecksilberbromid mit Ammoniak, so entsteht ein weisser Niederschlag, welcher jedenfalls dem weissen Präcipitat (s. Chlorid) entspricht. Langsam erhitzt, hinterlässt derselbe einen Rückstand von der Zusammensetzung $2\text{NHg}_2\text{Br} + \text{HgBr}_2$, während eine Verbindung von der Zusammensetzung $\text{HgBr}_2\cdot\text{NH}_3$ sublimirt. Letztere bildet sich auch, wenn Quecksilberbromid in einem Strome von Ammoniakgas bis zum Schmelzen erhitzt wird, sie zerfällt mit Wasser in Ammoniumbromid und ein gelbes Pulver ($\text{NHg}_2\text{Br} + \text{H}_2\text{O}?$), welches mit wässrigem Schwefelkalium, nicht mit Kalilauge Ammoniak entwickelt⁷⁾. Ueber Verbindungen, welche durch Einwirkung von Anilin und Toluidin auf Quecksilberbromid entstehen, vergl. O. Klein²¹⁾.

Durch Behandlung des Dimercurammoniumhydroxyds mit Kohlensäure erhält man das Carbonat $(\text{NHg}_2)_2\text{CO}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$ [Millon⁴⁾, Weyl²⁾, Rammelsberg³⁾] als gelblichweisses Pulver. Dieselbe Verbindung mit $3\text{H}_2\text{O}$, von weisser Farbe und am Lichte unter Graufärbung zersetzbar, erhielt Hirzel¹⁾ durch Einwirkung von Quecksilberoxyd auf eine Lösung von Ammoniumcarbonat. Durch Kali wird

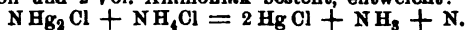
die Verbindung nicht, wohl aber leicht durch Kaliumsulfid oder Kaliumjodid unter Ammoniakentwicklung zersetzt.

Das Chlorid, sowie namentlich dessen Doppelverbindungen mit Ammoniumchlorid sind seither mit Vorliebe untersucht. Das wasserfreie Chlorid NHg_2Cl scheint sich nach Weyl²⁾ zu bilden, wenn man Quecksilberoxychlorid (erhalten durch Erhitzen eines innigen Gemenges von 1 Mol. Quecksilberchlorid mit 3 Mol. Quecksilberoxyd über 100°) mit flüssigem Ammoniak behandelt. Es zersetzt sich bei 300°, ist gegen kaltes und kochendes Wasser beständig, wird von verdünnter, kalter Salzsäure nur schwierig und nach längerer Berührung gelöst, dagegen durch Kalilauge unter Bildung von Kaliumchlorid und gelbem explosivem $\text{N}_2\text{Hg}_4\text{O}$ (?) zersetzt. Kochende Kalilauge entwickelt Ammoniak und hinterlässt schliesslich Quecksilberoxyd. Das wasserhaltige Chlorid $\text{NHg}_2\text{Cl} + \text{H}_2\text{O}$ entsteht, wenn die auf nassem oder trockenem Wege dargestellte Basis mit der berechneten Menge Salzsäure behandelt³⁾ oder über Quecksilberoxychlorid (s. oben) ein Strom trocknen Ammoniakgases geleitet wird²⁾; sehr leicht erhält man es ferner, wenn der sogenannte weisse Präcipitat (s. später) mit kaltem Wasser längere Zeit ausgewaschen oder mit Wasser, besser mit Kaliumhydroxyd oder Natriumhydroxyd bis zum Kochen erwärmt wird. Auch bildet sich das Chlorid, wenn die Million'sche Basis auf eine Lösung von Natriumchlorid einwirkt⁴⁾. Das Dimercurammoniumchlorid ist ein gelbes, in Wasser fast unlösliches, in Salpetersäure und Salzsäure leicht lösliches Pulver, welches durch Kaliumjodid, in das entsprechende braune Jodid verwandelt, durch überschüssiges Kaliumjodid sowie Kaliumsulfid dagegen unter Entwicklung von Ammoniak vollständig zersetzt wird.

Das Dimercurammoniumchlorid bildet mit Ammoniumchlorid zwei gut charakterisirte Doppelverbindungen, welche unter dem Namen weisser schmelzbarer und unschmelzbarer Präcipitat bekannt sind. Den weissen unschmelzbaren Präcipitat erhält man, wenn man eine Lösung von Quecksilberchlorid mit wenig überschüssigem Ammoniak versetzt. Der sich bildende weisse Niederschlag wurde früher für eine Verbindung von Quecksilberchlorid mit Ammoniak, dann von Ammoniumchlorid mit Quecksilberoxyd gehalten, bis Kane und Ullgren zeigten, dass ihm die empirische Formel HgClNH_2 zukomme, dass er mithin weniger Wasserstoff enthalte, als zur Bildung von Ammoniak erforderlich ist. Er entsteht nach der Gleichung: $\text{HgCl}_2 + 2\text{NH}_3 = \text{HgClNH}_2 + \text{NH}_4\text{Cl}$.

Der erhaltene Niederschlag darf nur mit kaltem Wasser und nicht zu lange ausgewaschen werden, da durch längeres Auswaschen, langsamer beim Kochen, schneller beim Erhitzen Ammoniumchlorid demselben entzogen wird und gelbes wasserhaltiges Dimercurammoniumchlorid $\text{NHg}_2\text{Cl} + \text{H}_2\text{O}$ zurückbleibt. Der letztere Körper bildet sich ferner, wenn der weisse Präcipitat mit verdünnter Kalilauge erwärmt wird; es wird hierbei die Hälfte des Stickstoffs in Form von Ammoniak frei. Diese Thatsachen machen es wahrscheinlich, dass der weisse unschmelzbare Präcipitat aufzufassen ist, als eine Doppelverbindung von Dimercurammoniumchlorid mit Ammoniumchlorid = $\text{NHg}_2\text{Cl} + \text{NH}_4\text{Cl}$. In der That wird das gelbe Chlorid weiss, wenn man es mit einer Lösung von Ammoniumchlorid behandelt.

Der weisse unschmelzbare Präcipitat stellt nach dem Trocknen eine amorphe, weisse, zusammenhängende Masse dar, welche sich leicht zerreiben lässt. Er schmeckt widerlich scharf metallisch und wirkt, wie alle Quecksilberpräparate, giftig. In Weingeist ist er unlöslich; mit Wasser gekocht, wird er gelb (s. oben). Säuren, Salpetersäure und Salzsäure, lösen ihn mehr oder weniger leicht auf zu Quecksilberammoniumdoppelsalzen⁵⁾. Aetzende Alkalien in verdünntem Zustande entwickeln, mit dem weissen Präcipitat gekocht, Ammoniak, indem das Ammoniumchlorid zerlegt wird und Dimercurammoniumchlorid zurückbleibt. Lösungen von Kaliumjodid und Natriumsulfid entwickeln namentlich in der Hitze Ammoniak unter Bildung von Quecksilberjodid, resp. Sulfid. In einer unten zugeschmolzenen Röhre erhitzt, giebt der Präcipitat ein weisses (durch Ammoniak zuweilen geschwärztes) Sublimat von Quecksilberchlorür, während ein Gasgemenge, welches aus 1 Vol. Stickstoff und 2 Vol. Ammoniak besteht, entweicht:



Von Interesse ist auch die von Schwarzenbach⁶⁾ beobachtete Einwirkung von Jod auf weissen Präcipitat. Werden beide Körper bei Gegenwart von Alkohol zusammengebracht, so explodirt nach einiger Zeit das Gemenge mit grosser Heftigkeit, jedenfalls in Folge der Bildung von Jodstickstoff; auch wenn sie im passenden Verhältniss (3 Atome des Präcipitats und 4 Atome Jod) zusammengerieben werden, tritt Verpuffung ein. Chlor und Brom wirken in ähnlicher Weise⁷⁾.

Wird eine Lösung von Ammoniumquecksilberchlorid (Alembrothsaltz) mit einer

Lösung von Natriumcarbonat versetzt, so entsteht ein weisser Niederschlag, welcher lange Zeit für identisch mit der vorigen Verbindung gehalten wurde, bis Wöhler zeigte, dass beide Körper in Eigenschaften und Zusammensetzung verschieden sind. Hauptsächlich unterscheidet er sich durch seine Schmelzbarkeit von dem weissen unschmelzbaren Präcipitat. Nach Mitscherlich erhält man ihn in reinerem Zustande, wenn man in ein kochendes Gemisch von Ammoniumchlorid und Ammoniak Quecksilberchloridlösung so lange tröpfelt, als sich der Niederschlag wieder löst und alsdann erkalten lässt. Die empirische Formel des schmelzbaren, weissen Präcipitats ist $\text{HgCl}_2 + 2\text{NH}_3$. Seinen Eigenschaften nach ist derselbe jedoch gleicherweise aufzufassen als eine Doppelverbindung von Dimercurammoniumchlorid und Ammoniumchlorid von der Formel: $\text{NHg}_2\text{Cl} + 3\text{NH}_4\text{Cl}$. Hierfür spricht besonders die Thatsache, dass, wie Rammelsberg gezeigt hat, durch Erhitzen mit verdünnter Kalilauge $\frac{3}{4}$ des Stickstoffs in Form von Ammoniak entwickelt werden, während gelbes Dimercurammoniumchlorid im Rückstande bleibt. Auch das Verhalten gegen Wasser, durch welches das Ammoniumchlorid ausgezogen wird, steht mit obiger Formel in Einklang. Es ist auch bemerkenswerth, dass der unschmelzbare Präcipitat durch Kochen mit einer Lösung von Ammoniumchlorid in schmelzbaren verwandelt wird und dass sich, wenn Quecksilberoxyd mit einer Lösung von Ammoniumchlorid gekocht wird, je nachdem von letzterem eine grössere oder kleinere Menge genommen wird, schmelzbarer oder unschmelzbarer Präcipitat entsteht. Freilich muss vorläufig dahingestellt bleiben, ob die nach verschiedenen Methoden dargestellten Präparate von gleicher Zusammensetzung wirklich identisch oder nur isomer sind. Dies gilt besonders auch von dem Körper, welchen Weyl²⁾ durch Behandlung von Quecksilberchlorid mit flüssigem Ammoniak nach dem Verdunsten des überschüssigen Ammoniaks aus der entstandenen Lösung erhielt.

Nach der Methode von Mitscherlich bereitet, bildet der weisse schmelzbare Präcipitat kleine mikroskopische Rhombendodekaëder, sonst ein amorphes, weisses Pulver. Im Verhalten gegen Säuren, Kaliumjodid, Kaliumsulfid, ferner bei der Destillation sind der schmelzbare und unschmelzbare Präcipitat sehr ähnlich.

Eine ähnliche Verbindung, welche sich als $\text{NHg}_2\text{Cl} + 2\text{NH}_4\text{Cl}$ betrachtet lässt, bildet sich nach Hirzel¹¹⁾, wenn man eine Lösung von Alembrothsalt auf überachtsiges wässeriges Ammoniak einwirken lässt.

Ausser mit Ammoniumchlorid geht das Dimercurammoniumchlorid mit Quecksilberchlorid, Quecksilberoxyd, sowie mit Quecksilberoxydchlorid Verbindungen ein, doch scheinen manche der hierher gehörigen Körper nicht einheitlicher Natur, sondern Gemenge zu sein. So bildet sich nach Mitscherlich eine Verbindung von der Formel $2\text{NHg}_2\text{Cl} + \text{HgCl}_2$, wenn der weisse Präcipitat vorsichtig bis zur Bildung von Quecksilberchlorür erhitzt wird; dieselbe besteht aus kleinen rothen Krystallschuppen und ist durch ihre Beständigkeit gegen Wasser, Alkalien, concentrirte Salpetersäure und verdünnte Schwefelsäure ausgezeichnet, während sie durch kochende Salzsäure zu Ammoniumchlorid und Quecksilberchlorid gelöst wird.

Wird der nach Mitscherlich bereitete schmelzbare Präcipitat gelinde erwärmt, so verliert er die Hälfte des Stickstoffs in Form von Ammoniak und verwandelt sich in eine Verbindung $\text{HgCl}_2 + \text{NH}_3$; Körper von derselben Zusammensetzung bilden sich, wenn Quecksilberchlorid in einem Strome von Ammoniak gelinde erwärmt (Rose), oder wenn nach Mitscherlich ein Gemenge von Quecksilberoxyd und Ammoniumchlorid der Destillation unterworfen wird. Vorausgesetzt, dass die so entstehenden Körper identisch sind, lassen sich dieselben als eine Verbindung von unschmelzbarem Präcipitat mit Ammoniumquecksilberchlorid: $(\text{NHg}_2\text{Cl} + \text{NH}_4\text{Cl}) + 2\text{HgCl}_2 \cdot \text{NH}_4\text{Cl}$ auffassen. In der That wird nach Kane, wenn die Verbindung mit Wasser behandelt wird, letzteres gelöst, während ersteres zurückbleibt; auf die nach Rose dargestellte Verbindung wirkt jedoch Wasser nur schwierig und nach längerem Kochen unter Gelbfärbung ein.

Eine Verbindung, welcher die Formel $2(\text{NHg}_2\text{Cl} + \text{H}_2\text{O}) + \text{HgO}$ zuzukommen scheint, ist von Schmieder⁶⁾ durch Fällung einer salzsauren Lösung von Dimercurammoniumsulfat mit Kali erhalten worden; dieselbe hinterlässt, mit Kali gekocht, eine gelbe Verbindung von der Formel $\text{NHg}_2\text{Cl} + \text{H}_2\text{O} + \text{HgO}$.

Wird eine Lösung von Quecksilberchlorid mit Ammoniumbicarbonat oder Ammoniak enthaltendem Natriumdicarbonat versetzt, so erhält man nach Thümmel¹⁰⁾ dem weissen Präcipitat ähnliche Niederschläge, welche die Formeln $(\text{NHg}_2\text{Cl} + \text{NH}_4\text{Cl}) + \text{HgO} \cdot \text{HgCl}_2$ und $(\text{NHg}_2\text{Cl} + \text{NH}_4\text{Cl}) + 6\text{HgO} \cdot \text{HgCl}_2$ besitzen. In gleicher Weise sind verschiedene weisse Niederschläge, welche Millon durch Behandlung von Quecksilberchloridlösung mit Ammoniak unter wechselnden Verhältnissen erhielt, wenn dieselben nicht Gemenge sind, als Verbindungen von unschmelzbarem Präcipitat mit Quecksilberoxyd anzusehen.

Durch die Einwirkung von Aethylamin¹⁹⁾, Anilin²⁰⁾, Toluidin²¹⁾, Diäthylamin²¹⁾ und Dimethylamin²¹⁾ auf Quecksilberchlorid entstehen dem schmelzbaren und unschmelzbaren Präcipitat analoge Verbindungen, deren Zusammensetzung sich jedoch vorläufig nicht in gleicher Weise deuten lässt. Auch die von Werther beschriebene Verbindung von Quecksilberchlorid mit Harnstoff (s. Bd. III, S. 600) dürfte hierher zu rechnen sein.

Das Chromat $\text{N}_2\text{Hg}_2\text{CrO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ bildet sich nach Hensgen¹²⁾, wenn Quecksilberchromat mit einer Lösung von normalem Ammoniumchromat digerirt wird. Quecksilberoxyd wird nach Hirzel¹⁾ durch eine siedende Lösung von Ammoniumdichromat in eine orangerothe Verbindung des Chromats mit basischem Quecksilberchromat verwandelt. Dieselbe entwickelt, mit Kali gekocht, kein Ammoniak, zersetzt sich aber mit Kaliumjodid und Kaliumsulfid, indem sämmtlicher Stickstoff als Ammoniak entweicht. Durch Behandlung mit Ammoniak erhält man aus dieser Verbindung das reine Chromat $\text{N}_2\text{Hg}_2\text{CrO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ als citronengelbes Pulver. Nach Hensgen¹²⁾ scheiden sich, wenn man in Wasser aufgeschwemmtes Quecksilberoxyd in eine warme, concentrirte Lösung von Ammoniumdichromat in kleinen Portionen einträgt, so lange es sich löst, nach dem Erkalten der Flüssigkeit goldgelbe Nadeln ab, welche mit Wasser, Alkohol und Aether gewaschen und an der Luft getrocknet die Zusammensetzung eines Doppelsalzes von Dimercurammoniumdichromat mit Ammoniumdichromat: $2(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + 3(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + 4\text{H}_2\text{O}$ besitzen. Durch Kochen mit Kali werden $\frac{3}{4}$ (die Formel würde $\frac{2}{3}$ verlangen) des Stickstoffs als Ammoniak entwickelt und es bleibt das reine Chromat $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + 2\text{H}_2\text{O}$ zurück.

Das Cyanid bildet sich nach Weyl¹³⁾ wahrscheinlich, wenn flüssiges Ammoniak auf ein Gemenge von 3 Mol. Quecksilberoxyd und 1 Mol. Quecksilbercyanid einwirkt; es ist sehr explosiv, sonst nicht näher untersucht.

Aus einer Lösung von Quecksilberfluorid in Fluorwasserstoffsäure, welche mit Ammoniak in geringem Ueberschuss versetzt wird, scheidet sich in der Kälte nach einiger Zeit, in der Wärme sofort eine weisse, gallertartige, nach dem Auswaschen und Trocknen über Schwefelsäure schön weisse pulverige Verbindung aus, welche die Zusammensetzung $\text{NH}_4\text{F} + \text{HF} + \text{H}_2\text{O}$ oder $\text{NH}_4\text{F} + \text{NH}_4\text{F} + [\text{HgF}_2 + \text{Hg}(\text{HO})_2]$ besitzt (Finkener¹³⁾).

Ein Doppelsalz von Dimercurammoniumjodat mit Ammoniumjodat bildet sich nach Millon⁴⁾, jedoch nicht in reinem Zustande, wenn jodsaures Quecksilberoxyd mit Ammoniak digerirt wird; dasselbe zersetzt sich bei ungefähr 180° mit Verpuffung unter Bildung von Quecksilberjodid.

Das wasserfreie Dimercurammoniumjodid NH_4J bildet sich nach Weyl¹³⁾, wenn das geschmolzene Gemenge von 3 Mol. Quecksilberoxyd und 1 Mol. Quecksilberjodid mit flüssigem Ammoniak behandelt wird; es ist ein braunes, nicht explosives Pulver. Die Verbindung mit 1 Mol. Wasser $\text{NH}_4\text{J} + \text{H}_2\text{O}$ entsteht, wenn Quecksilberoxydjodid in einem Strome von Ammoniakgas erwärmt wird⁵⁾; sie wird ferner leicht erhalten, wenn Quecksilberjodid mit überschüssigem Ammoniak, welches von Zeit zu Zeit erneuert werden muss, gekocht wird; durch Einwirkung von Kaliumjodidlösung (in äquivalenter, nicht überschüssiger Menge) auf das Chlorid und die meisten Salze des Dimercurammoniums (Rammelsberg), endlich durch Fällung einer alkalischen Lösung von Kaliumquecksilberjodid mit Ammoniak (Nessler¹⁴⁾). Letztere Reaction bildet die Grundlage für das bekannte Reagens auf Ammoniak. Die Verbindung bildet nach dem Trocknen ein braunes Pulver, welches oft einen Stich ins Purpurrothe besitzt, lässt sich durch Erhitzen nicht wasserfrei erhalten, sondern schmilzt zu einer dunkelbraunen Flüssigkeit, welche sich alsdann lebhaft fulminirend zersetzt. Kali, selbst kochendes, ist ohne Einwirkung; dagegen zersetzen Lösungen von Kaliumjodid und Kaliumsulfid in der Siedehitze leicht unter Entwicklung des ganzen Stickstoffs in Form von Ammoniak.

In einem Strome von Ammoniakgas absorhirt 1 Mol. Quecksilberjodid 2 Mol. Ammoniakgas (H. Rose); es bildet sich eine weisse Verbindung $\text{Hg}_2\text{J}_2 + 2\text{NH}_3$. Durch Einwirkung von wässrigem Ammoniak auf Quecksilberjodid oder concentrirte Lösungen von Kaliumquecksilberjodid (Rammelsberg, Nessler) erhält man die Verbindung $\text{Hg}_2\text{J}_2 + \text{NH}_3$. Lässt man endlich viel und concentrirte Ammoniakflüssigkeit auf Quecksilberjodid einwirken, so bilden sich weisse, nadelartige Krystalle von der Zusammensetzung $\text{Hg}_2\text{J}_2 + 2\text{NH}_3$. Diese Verbindungen sind wahrscheinlich, analog den Chlorverbindungen, aufzufassen als Doppelverbindungen von Dimercurammoniumjodid mit Ammoniumjodid $(\text{NH}_4\text{J} + 3\text{NH}_4\text{J})$ oder mit Ammoniumjodid und Quecksilberjodid $[(\text{NH}_4\text{J} + \text{NH}_4\text{J}) + (2\text{NH}_4\text{J} + \text{Hg}_2\text{J}_2)]$, unterscheiden sich jedoch von den entsprechenden Chlorverbindungen durch ihre leichte Zersetzbarkeit; sie verlieren schon an der Luft das Ammoniak unter Zurücklassung von Quecksilberjodid. Die Verbindung $\text{Hg}_2\text{J}_2 + 2\text{NH}_3$ wird

durch viel Wasser gleichfalls in Quecksilberjodid und Ammoniak zersetzt; während sie durch wenig Wasser, namentlich wenn dasselbe ammoniakhaltig ist, erst gelb und dann allmählig braun wird, so dass bei Anwendung der richtigen Wassermengen das Jodid $\text{NHg}_2\text{J} + \text{H}_2\text{O}$ zurückzubleiben scheint.

Ueber analoge, aber nicht gleiche Deutung zulassende Verbindungen, welche durch Einwirkung von Anilin und Toluidin auf Quecksilberjodid entstehen, vergl. O. Klein²¹⁾.

Das Nitrat $\text{NHg}_2\text{NO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ bildet sich nach Soubeiran, wenn eine verdünnte, heisse Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd mit einem kleinen Ueberschuss von Ammoniak erwärmt wird. Es ist ein körniges, weisses Pulver, welches durch Kaliumhydroxyd selbst in der Siedehitze nicht zersetzt, von Salpetersäure und Schwefelsäure kaum angegriffen wird; dagegen löst es sich sowohl in Salzsäure wie in Ammoniak, in beiden Lösungen entsteht durch Wasser wieder ein weisser Niederschlag. Auch durch directe Behandlung der Basis mit Salpetersäure kann das Nitrat erhalten werden. [Weyl¹²⁾, Rammelsberg³⁾, Gerresheim⁶⁾].

Wird eine verdünnte und nicht sehr saure Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd in der Kälte mit einer zur Fällung nicht ausreichenden Menge Ammoniak versetzt, so fällt eine Doppelverbindung des Nitrats mit Ammoniumnitrat von der Formel $3\text{NHg}_2\text{NO}_3 + \text{NH}_4\text{NO}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$ oder $3\text{H}_2\text{O}^{15)}$ nieder. Dieselbe bildet ein weisses, zartes Pulver, welches durch Kochen mit Wasser in das Nitrat und sich lösendes Ammoniumnitrat verwandelt und daher körnig wird. Es löst sich leicht in einer Lösung von Ammoniumnitrat, welche etwas freies Ammoniak enthält. Aus dieser Lösung scheiden sich beim Abdampfen gelbliche Krystalle aus, welche vielleicht als eine Doppelverbindung von 1 Mol. Dimercurammoniumnitrat und 1 Mol. Ammoniumnitrat $\text{NHg}_2\text{NO}_3 + \text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ aufzufassen sind. Sie zeichnen sich durch grosse Beständigkeit aus und werden von Säuren (ausgenommen Salzsäure), von Kali und von Ammoniak nicht oder nur wenig angegriffen (Mitscherlich). Es muss daher vorläufig dahingestellt bleiben, zumal auch über das Verhalten gegen Wasser keine Angaben vorliegen, ob die angeführte Formel wirklich die Constitution der Verbindung ausdrückt. Aus einer Lösung der durch Einwirkung von Ammoniak auf salpetersaures Quecksilberoxyd entstehenden Verbindung in einer concentrirten, heissen Lösung von Ammoniumnitrat erhielt Kane bei dem Abkühlen ein gleichfalls krystallisirtes Salz von der Formel $\text{NHg}_2\text{NO}_3 + 2\text{NH}_4\text{NO}_3$, welches durch Wasser in das Salz $3\text{NHg}_2\text{NO}_3 + \text{NH}_4\text{NO}_3$ und sich lösendes Ammoniumnitrat zerfällt. Dieselbe Verbindung entsteht auch nach Kane, wenn Quecksilberoxyd mit einer Lösung von Ammoniumnitrat gekocht wird, während Rammelsberg³⁾ bei dieser Reaction das reine Nitrat NHg_2NO_3 und Hirzel¹⁾ eine Verbindung des Nitrats mit basisch salpetersaurem Quecksilberoxyd $2\text{NHg}_2\text{NO}_3 + (\text{HgO})_5\text{N}_2\text{O}_5$ erhielt.

Das Oxalat $(\text{NHg}_2)_2\text{C}_2\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ stellte Millon dar durch Decantiren von oxalsäurem Quecksilberoxyd mit kaustischem Ammoniak im Ueberschuss; das Product wurde ausgewaschen, bis das Waschwasser keine alkalische Reaction mehr zeigte. Dieselbe Verbindung entsteht nach Hirzel, wenn Quecksilberoxyd mit einer Lösung von Ammoniumoxalat digerirt wird. Weisses, amorphes, lockeres Pulver, welches in der Hitze explodirt.

Aus der Lösung des Dimercurammoniumhydroxyds in Essigsäure fallen durch Kaliumpermanganat rothe Flocken nieder, welche Gerresheim⁶⁾ für das Permanganat hält.

Das Phosphat $\text{NHg}_2\text{PO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ erhielt Hirzel durch Einwirkung einer siedenden Lösung von Ammoniumphosphat $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ auf Quecksilberoxyd. Es ist eine weisse Verbindung, welche nicht beim Kochen mit Kali, wohl aber mit Kaliumjodid oder Kaliumsulfid Ammoniak entwickelt. Rammelsberg³⁾ erhielt aus der Millon'schen Basis eine basische Verbindung (Gemenge?) von der Formel $(\text{NHg}_2)_3\text{PO}_4 + 2\text{NHg}_2\text{OH} + 10\text{H}_2\text{O}$.

Das Rhodanid $\text{NHg}_2\text{CyS} + \text{H}_2\text{O}$ erhält man als schön gelben Niederschlag, wenn eine Lösung von Quecksilberrhodanid in Kaliumrhodanid mit Ammoniak versetzt wird. Die Verbindung, welche früher für Quecksilberoxyrhodanid gehalten wurde, zersetzt sich am Lichte unter Grünfärbung, detonirt in der Hitze und wird durch Jodkaliumlösung in das braune Jodid verwandelt, welches durch überschüssiges Jodkalium unter Ammoniakentwicklung zerlegt wird¹⁶⁾. Aus der Auflösung von gelbem Quecksilberoxyd in heisser wässriger Lösung von Ammoniumrhodanid erhielt A. Fleischer¹⁷⁾ tafelförmige Krystalle von der Zusammensetzung $2\text{Hg}(\text{CyS})_2 + 3\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$ [vielleicht: $3(\text{NHg}_2\text{CyS}) + 3\text{NH}_4\text{CyS} + 2\text{HgCy}_2\text{S}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$]. Dieselben hinterlassen, mit Wasser gekocht, das Rhodanid $\text{NHg}_2\text{CyS} + \text{H}_2\text{O}$. Vergl. auch Ehrenberg¹⁸⁾.

Das Sulfat $(\text{NH}_4)_2 \cdot \text{SO}_4 + 2 \text{H}_2\text{O}$ (Ammoniakurpeth), bereits von Fourcroy dargestellt, aber erst von Kane seiner Zusammensetzung nach richtig erkannt, wird erhalten, wenn man schwefelsaures Quecksilberoxyd in concentrirtem Ammoniak löst und die Lösung mit Wasser ausfällt. Auch wenn eine vollkommen gesättigte Lösung von schwefelsaurem Quecksilberoxyd in Ammoniak an der Luft oder über Schwefelsäure verdunstet, scheiden sich nach Millon auf der Oberfläche krystallinische Krusten, bestehend aus kleinen, sehr harten und glänzenden Krystallen dieser Verbindung aus. Man kann auch, nach Uilgren¹⁾, das basisch schwefelsaure Quecksilberoxyd mit einer Lösung von Ammoniumsulfat digeriren, bis das Ungelöste weiss geworden ist, oder nach Hirzel¹⁾ Quecksilberoxyd mit einer Lösung von Ammoniumsulfat kochen, oder endlich nach Rammelsberg die Basis Dimercurammoniumhydroxyd mit verdünnter Schwefelsäure behandeln.

Das Dimercurammoniumsulfat ist ein schweres weisses oder etwas gelbliches Pulver, welches sich in der Hitze unter Zersetzung bräunt. Es löst sich leicht in Salzsäure, in Wasser nur in Spuren. Nach Hirzel und Schmieder ist es in Salpetersäure unlöslich, nach Kane löslich, Schwefelwasserstoff wirkt auf die Verbindung ein unter Bildung von Quecksilbersulfid und normalem Ammoniumsulfat.

Es muss jedoch vorläufig dahingestellt bleiben, ob die nach den erwähnten Methoden dargestellten Körper untereinander identisch oder nur isomer sind; auch sogar die empirische Zusammensetzung einiger unter ihnen scheint noch nicht mit Sicherheit ermittelt. So ist nach Mitscherlich⁶⁾ der Körper, welcher sich aus einer in der Kälte allmählig verdunstenden Lösung von schwefelsaurem Quecksilberoxyd in überschüssigem Ammoniak ausscheidet, nicht das Sulfat, sondern eine Doppelverbindung desselben mit Ammoniumsulfat von der Formel $\text{N}_2\text{Hg}_4 \cdot \text{SO}_4 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + 2 \text{H}_2\text{O}$. Schmieder⁶⁾ beschreibt eine in ähnlicher Weise dargestellte Verbindung von der Formel $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + 3(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + 4 \text{H}_2\text{O}$ (das Wasser entweicht bei 115°). Diese Verbindung ist leicht löslich in wässrigem Ammoniumsulfat oder Ammoniumchlorid, in verdünnter und concentrirter Salzsäure, ferner in sehr verdünnter Schwefel- oder Salpetersäure, aber unlöslich in concentrirter Salpetersäure; wird die fein zerriebene Verbindung längere Zeit mit Wasser gekocht, so bleibt das Sulfat $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + 2 \text{H}_2\text{O}$ zurück. Durch kaltes Wasser zerfällt jedoch die Verbindung in ein weisses, erdiges, dem Sulfat ähnliches Pulver, welchem die Zusammensetzung $7(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + 12 \text{H}_2\text{O}$ zukommt. Dieselbe Verbindung soll sich auch bilden, wenn eine mit Quecksilberoxyd gesättigte Lösung von Ammoniumsulfat in Wasser gegossen wird. Mit verdünnter Kalilauge gekocht, wird die Verbindung theilweise, mit concentrirter allmählig vollständig unter Abscheidung von Quecksilberoxyd zersetzt. Frisch dargestellt, löst sie sich leicht in Ammoniumsulfat, in Salzsäure und verdünnter Schwefelsäure, während concentrirte Schwefelsäure und Salpetersäure nicht lösen. Schmieder beschreibt ausserdem eine andere ähnliche Verbindung von der Formel $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + \text{HgO} + 2 \text{H}_2\text{O}$. Dieselbe entsteht, wenn das Doppelsalz von Dimercurammoniumsulfat und Ammoniumsulfat in überschüssiger verdünnter Schwefelsäure gelöst und diese Lösung zu überschüssiger verdünnter Kalilauge gesetzt wird.

In einer Lösung des Doppelsalzes von Quecksilbersulfid und Ammoniumsulfat erzeugt Kali nach Hirzel einen Niederschlag, welcher nach dem Trocknen ein feines, weisses Pulver darstellt, welches in einer Lösung von Ammoniumsulfat löslich ist, von Salzsäure, jedoch nicht von Kali zersetzt wird. Dasselbe ist als eine Doppelverbindung des Sulfits mit schwefligsaurem Quecksilberoxyd $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3 + \text{HgSO}_3 + 2 \text{H}_2\text{O}$ zu betrachten.

Verbindungen, deren eine das Tartrat, die andere eine Doppelverbindung des Tartrats mit Ammoniumtartrat zu sein scheint, sind von Berzelius und Hirzel dargestellt.

b. Verbindungen, welche durch Einwirkung von Ammoniak auf Quecksilberoxydulsalze entstehen.

Dieselben sind sämmtlich grau oder schwarz gefärbt und weit weniger genau untersucht und bekannt, als die entsprechenden Quecksilberoxydverbindungen.

Auf nassem Wege dargestelltes Quecksilberchlorür nimmt nach H. Rose in einem Strome trocknen Ammoniakgases circa 7,38 Proc. Ammoniak auf und verwandelt sich hierdurch in ein schwarzes Pulver von der Zusammensetzung $\text{HgCl} + \text{NH}_3$, welches an der Luft oder bei gelindem Erhitzen wieder alles Ammoniak verliert unter Zurücklassung von Quecksilberchlorür. Wird dagegen Quecksilberchlorür mit wässrigem Ammoniak behandelt, so verwandelt es sich unter Verlust der Hälfte des Chlors in ein schwarzes, nach dem Trocknen graues Pulver von der

Zusammensetzung $\text{NHg}_2\text{H}_2\text{Cl}$. Dasselbe verändert sich weder, wenn es an der Luft auf 82° erhitzt, noch, wenn es mit Wasser oder Ammoniak längere Zeit gekocht wird. Auch Kali wirkt nur wenig in der Siedehitze ein; dagegen wird es von Jodkaliumlösung, während aller Stickstoff in Form von Ammoniak entweicht, zersetzt.

Auf nassem Wege dargestelltes Quecksilberfluorür (HgF) absorbiert nach Finkener, wenn auch langsam, trocknes Ammoniakgas; es bildet sich eine schwarze Verbindung $\text{HgF} + \text{NH}_3$, welche in trockner Luft ziemlich beständig ist, durch Wasser jedoch in metallisches Quecksilber und eine Quecksilberoxydverbindung zerlegt wird.

Quecksilberjodür, mit kaltem wässrigem Ammoniak behandelt, verwandelt sich nach Rammelsberg in ein schwarzes Pulver, welches schon während des Trocknens alles Ammoniak verliert. Wird das Quecksilberjodür mit Ammoniak gekocht, so erhält man ein schwarzes, mit Quecksilberkügelchen gemengtes Pulver und eine Lösung von Ammoniumquecksilberjodid.

Durch Fällung einer verdünnten Lösung von Quecksilberoxydulnitrat mit verdünntem, nicht zureichendem Ammoniak erhält man einen schwarzen Niederschlag (*Mercurius solubilis Hahnemann*), welcher jedoch, je nach der Menge des angewandten Ammoniaks und der Concentration der Lösung, eine wechselnde Zusammensetzung hat. Der bei grosser Verdünnung zuerst entstehende Niederschlag ist nach Lösch die Verbindung in reinem Zustande und nach der Formel $\text{NHg}_2\text{H}_2\text{NO}_3$ zusammengesetzt. Dieselbe wird durch verdünnte Chlorkaliumlösung in die entsprechende Chlorverbindung $\text{NHg}_2\text{H}_2\text{Cl}$ verwandelt. Im Uebrigen ist das Präparat ausserordentlich leicht zersetzbar; durch wässriges Ammoniak, sowie durch Einwirkung der Lösungen von Ammoniumsalzen scheidet sich, unter Bildung von Quecksilberoxydverbindungen, metallisches Quecksilber ab. Es muss daher bei der Darstellung jeder Ueberschuss von Ammoniak vermieden und letzteres nur in kleinen Portionen unter Umrühren zugesetzt werden. Auch im Lichte zersetzt sich die Verbindung allmählig in Metall und eine Quecksilberoxydverbindung.

Die übrigen Quecksilberoxydulsalze werden durch Ammoniak meist unter Abscheidung von Metall, während sich Quecksilberoxydverbindungen bilden, zersetzt.

Ph.

Quecksilberbranderz s. Zinnober.

Quecksilberbromide. Quecksilber und Brom verbinden sich in zwei Verhältnissen mit einander; es sind das Bromür (HgBr) und das Bromid (HgBr_2) bekannt.

Quecksilberbromür (HgBr). Man erhält diese Verbindung, wenn man eine Auflösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul mit Kaliumbromid fällt oder ein inniges Gemenge von 1 Atom Quecksilber mit 1 Mol. Quecksilberbromid der Sublimation unterwirft. Das auf nassem Wege dargestellte Salz bildet ein weisses, in Wasser unlösliches Pulver, das durch Sublimation gewonnene eine faserige, krystallinische Masse oder lange, in der Hitze gelbe, in der Kälte weisse Nadeln. Auch auf nassem Wege lässt sich das Quecksilberbromür nach A. Stroman¹⁾ krystallisirt erhalten, wenn es in einer heiss gesättigten Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul gelöst wird; es scheidet sich alsdann in rein weissen perlmutterglänzenden Blättchen aus. Desgleichen fällen alkoholische Bromlösungen sowie Bromwasser, bei vorsichtigem Zusatz, das Bromür in Form kleiner Krystallfitter. Das specif. Gewicht beträgt nach Karsten 7,307; die Dampfdichte fand Mitscherlich = 10,14 (Luft = 1).

Das Quecksilberbromür wird im unmittelbaren Sonnenlichte, wenigstens theilweise, zersetzt, sublimirt zwischen 340° und 350° , selbst bei schnellem Erhitzen, ohne Zersetzung und ohne vorher zu schmelzen¹⁾. Digerirt man es mit Kalilauge, so erhält man Kaliumbromid, unter Abscheidung von Quecksilberoxydul; durch Kochen mit der Lösung von Ammoniumbromid oder Kaliumbromid bildet sich

Quecksilberbromide: ¹⁾ A. Stroman, Ber. 1887, S. 2818. — ²⁾ Saytzeff u. Ginsky, Zeitschr. Chem. 1867, S. 675; JB. 1867, S. 563. — ³⁾ F. W. Clarke, Ber. 1878, S. 504. — ⁴⁾ Groth, Ber. 1869, S. 574. — ⁵⁾ K. Kraut, Ber. 1879, S. 1076. — ⁶⁾ Franchimont, Ber. 1883, S. 387. — ⁷⁾ Thomsen, J. pr. Chem. [2] 11, S. 282. — ⁸⁾ Gramp, Ber. 1874, S. 1721. — ⁹⁾ Nicklès, Compt. rend. 52, p. 869. — ¹⁰⁾ Handl. Wien. Acad. Ber. 37, S. 386. — ¹¹⁾ v. Bonsdorff, Ann. Phys. 17, S. 265; 19, S. 338. — ¹²⁾ Jürgensen, J. pr. Chem. [2] 18, S. 209; 19, S. 49; 20, S. 105. — ¹³⁾ Gerresheim, Ann. Chem. 195, S. 373. — ¹⁴⁾ Cameron u. E. W. Davy, Chem. News 44, p. 63; JB. 1881, S. 244. — ¹⁵⁾ J. M. Thomson u. W. Bloxam, Chem. Soc. J. 41, p. 379; JB. 1882, S. 69. — ¹⁶⁾ A. Ditte, Ann. ch. phys. [5] 17, p. 120; Ber. 1878, S. 302.

Quecksilberbromid unter Abscheidung von metallischem Quecksilber. Mit wässerigem Ammoniak behandelt, verwandelt es sich in ein graues, Quecksilberkugeln enthaltendes Pulver, welches in der Hitze Ammoniak entwickelt. Eine leicht zersetzbare Verbindung mit Aldehyd²⁾ $2 \text{HgBr} + \text{C}_2\text{H}_4\text{O}$ entsteht, wenn Monobromäthylen $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ mit einer Lösung von essigsaurem Quecksilberoxyd auf 100° erwärmt wird. Sonstige Doppelverbindungen des Quecksilberbromürs mit anderen Körpern sind nicht bekannt.

Quecksilberbromid. Man erhält dasselbe, wenn Quecksilber mit etwas Wasser und darauf mit Brom übergossen wird; das Quecksilber löst sich schnell auf und durch Verdampfen der Lösung bilden sich Krystalle von Quecksilberbromid. Es bildet sich auch durch Auflösen von Quecksilberoxyd in Bromwasserstoffsäure, sowie beim Abdampfen der gemischten Lösungen von salpetersaurem Quecksilberoxyd und Kaliumbromid. Die erhaltenen Krystalle werden durch Auflösen in Alkohol und Umkrystallisieren aus der Lösung rein erhalten (Löwig). Ferner lässt sich das Quecksilberbromid durch Sublimation von schwefelsaurem Quecksilberoxyd mit Kaliumbromid darstellen; jedoch ist in diesem Falle demselben Quecksilberbromür beigemengt (O. Henry).

Das Quecksilberbromid krystallisiert aus der wässerigen oder alkoholischen Lösung in zarten, silberglänzenden Blättchen und Nadeln; es ist isomorph mit Quecksilberchlorid¹⁰⁾ und der gelben Modification des Quecksilberjodids⁴⁾. Das spezifische Gewicht ist nach Karsten 5,92, nach Clarke³⁾ 5,7461 bei 18° und 5,7298 bei 16° ; es schmilzt bei 222° bis 223° und verflüchtigt sich unzersetzt; die Dampfdichte beträgt nach Mitscherlich 12,18 (Luft = 1). Das Salz löst sich in 94 Thln. Wasser von 9° und in 4 bis 5 Thln. kochenden Wassers; die wässrige Lösung röthet Lackmuspapier; in Alkohol löst es sich leicht, noch leichter in Aether, auch in geringer Menge in kaltem, in grösserer in heissem Benzol⁶⁾. Sättigt man Bromwasserstoffsäure von 1,18 spec. Gew. mit Quecksilberbromid bei 40° , so erhält man eine dicke Flüssigkeit, welche auf 1 Mol. Bromwasserstoffsäure 1 Mol. Quecksilberbromid enthält (Löwig). Thomsen⁷⁾ hat diese Verbindung mit 4 Mol. Wasser in fester Form dargestellt; sie krystallisiert in langen Nadeln, welche einen Schmelzpunkt von etwa 15° besitzen und sich durch ein ausserordentlich grosses Brechungsvermögen für Licht auszeichnen. — Setzt man eine wässrige Lösung von Quecksilberbromid dem Sonnenlichte aus oder bringt man dieselbe in Berührung mit Quecksilber oder Kupfer, so scheidet sich Quecksilberbromür ab. — Beim Erhitzen der Lösung des Quecksilberbromids mit Antimon oder Arsen lösen sich dieselben als Bromide auf, während sich metallisches Quecksilber abscheidet; Salpetersäure mit Quecksilberbromid gekocht, macht Brom frei; Schwefelsäure ist dagegen ohne Einwirkung. Rauchende Jodwasserstoffsäure verwandelt das Bromid bei gewöhnlicher Temperatur sofort in das Jodid⁸⁾. — Eine leicht zersetzbare Verbindung mit Aether, wahrscheinlich von der Formel $\text{HgBr}_2 + 3\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$, hat Nicklès⁹⁾ beschrieben. — Ueber die Einwirkung von Ammoniak vergl. den Artikel Quecksilberbasen.

Quecksilberoxybromid (basisches Quecksilberbromid) von der Formel $\text{HgBr}_2 + 3\text{HgO}$ wird nach Löwig als gelbes Krystallmehl erhalten, wenn eine Lösung von Quecksilberbromid mit Quecksilberoxyd oder der entsprechenden Menge Kali gekocht wird. Es wird durch Kali in der Siedehitze in reines Quecksilberoxyd verwandelt, ist leicht löslich in Alkohol, unlöslich in kaltem, etwas löslich in heissem Wasser und krystallisiert beim Erkalten der heissen Lösung in gelben Nadeln. Fällt man die Lösung des Quecksilberbromids mit Natriumcarbonat, so erhält man nach Rammelsberg ein Quecksilberoxybromid von derselben Zusammensetzung, aber anderen Eigenschaften. Dasselbe ist dunkelbraun, wird durch kochendes Kali nicht verändert und ist unlöslich in Weingeist. Salpetersäure löst aus der Verbindung das Quecksilberoxyd und lässt Quecksilberbromid zurück. Ueber Quecksilbersulfobromide s. den Artikel: „Quecksilbersulfide.“

Das Quecksilberbromid bildet Doppelverbindungen mit Quecksilberchlorid und Quecksilberjodid (s. diese Artikel); ausserdem bildet es leicht Doppelsalze mit anderen Brommetallen. Dieselben werden durch directe Vereinigung der Einzelsalze erhalten, sind in Wasser löslich, krystallisirbar, meist zerflüsslich; ihre wässrige Lösung reagirt neutral. Die meisten derselben sind von v. Bonsdorff¹¹⁾ beschrieben. Es sind bisher dargestellt die Doppelsalze mit den Bromiden von Ammonium (Löwig¹²⁾), Barium, Calcium, Bromopurpureokobalt¹²⁾, Chloropurpureokobalt¹²⁾, Chloropurpureochrom¹²⁾, Eisen (-bromür), Kalium, Magnesium, Mangan, Natrium, Strontium (Löwig) und Zink. Mit einigen derselben vereinigt sich das Quecksilberbromid in mehreren Verhältnissen. So sind vom Kaliumbromid die beiden Salze $\text{HgBr}_2 + \text{KBr}$ (+ H_2O , Bonsdorff) und $\text{HgBr}_2 + 2\text{KBr}$ († Löwig, Bonsdorff) bekannt; das erstere Salz hat nach Clarke⁵⁾ im wasserfreien Zu-

stande zwischen 17,20 und 24,50 das Vol.-Gew. 4,4 bis 4,419, im wasserhaltigen das Vol.-Gew. 3,865. Vom Strontumbromid hat Löwig die entsprechenden Salze $2 \text{HgBr}_2 + \text{SrBr}_2$ und $\text{HgBr}_2 + \text{SrBr}_2$ dargestellt. Auch mit Calciumbromid und Magnesiumbromid scheinen sich die entsprechenden beiden Doppelverbindungen zu bilden. Ein Doppelsalz mit Ammoniumchlorid von der Formel $\text{HgBr}_2 (\text{NH}_4\text{Cl})_2 + 3 \text{H}_2\text{O}$ ist von J. M. Thomson und W. Bloxam¹⁵⁾ beschrieben.

Nach A. Ditte¹⁶⁾ bildet sich, wenn Bromwasserstoffsäure auf Quecksilber(oxyd) sulfat oder Schwefelsäure auf Quecksilberbromid einwirkt, eine Verbindung $\text{HgBr}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4$, welche ähnlich wie die Chlorverbindung in weissen, glänzenden Blättchen sublimirt und in Wasser leicht löslich ist.

Aethylquecksilberbromid bildet sich nach Gerresheim¹³⁾, wenn Dimercurammoniumhydroxyd (die Millon'sche Basis, s. Quecksilberbasen) mit Bromäthyl auf 100° erhitzt wird; es schmilzt bei 147° bis 150°.

Eine Doppelverbindung von Quecksilberbromid mit Selencyankalium bildet flache, prismatische, glänzende Krystalle, welche in Wasser und Alkohol in der Kälte wenig, in der Hitze leicht löslich sind¹⁴⁾. Ph.

Quecksilberchloride. Chlor verbindet sich mit Quecksilber in zwei Verhältnissen. Die Verbindung von je einem Atom Quecksilber und Chlor, Quecksilberchlorür ist in Wasser unlöslich, während die aus einem Atom Quecksilber und zwei Atomen Chlor bestehende, Quecksilberchlorid, in Wasser löslich ist.

Quecksilberchlorür HgCl , Calomel (ältere Bezeichnungen: *Mercurius dulcis*, *Aquila alba*, *Draco mitigatus*, *Manna metallorum*, *Panacea mercurialis*) findet sich im krystallisirten Zustande, jedoch selten, in der Natur (Quecksilberhomerz). Es ist ein äusserst wichtiges Arzneimittel und wird daher in beträchtlicher Menge dargestellt. Auf trockenem Wege erhält man es, wenn 4 Thle. Quecksilberchlorid und 3 Thle. metallisches Quecksilber in einer Porzellanreischale unter Besprengung mit Weingeist innigst zerrieben werden und das Gemenge scharf getrocknet und in Glasgefässen im Sandbade der Sublimation unterworfen wird. Das erhaltene Sublimat bildet eine strahligh krystallinische, zusammenhängende Masse, welche von dem obenauf befindlichen, meist Quecksilberchlorid enthaltenen Pulver getrennt und erforderlichen Falls einer neuen Sublimation unterworfen wird. Zum Zwecke der arzneilichen Verwendung wird dasselbe alsdann in einer Porzellanreischale äusserst fein zerrieben, behufs Entfernung von etwa vorhandenem Quecksilberchlorid sorgfältig am besten auf einem Filtrum mit kaltem Wasser ausgewaschen und bei möglichstem Luftabschluss getrocknet. Statt des Quecksilberchlorids kann man auch ein Gemenge von schwefelsaurem Quecksilberoxyd (welches man durch Kochen von 2 Thln. Quecksilber mit $2\frac{1}{2}$ bis 3 Thln. concentrirter Schwefelsäure erhält) und abgekühtem Kochsalz anwenden. Auf nassem Wege kann man Quecksilberchlorür darstellen, indem man eine sehr verdünnte Auflösung von Quecksilberoxydulnitrat (dieselbe muss frei sein von Quecksilberoxydsalz und, um die Abscheidung basischer Salze zu vermeiden, mit Salpetersäure angesäuert werden) mit einer verdünnten Auflösung von Natriumchlorid, welche man mit Salzsäure sauer gemacht hat, versetzt. Der erhaltene Niederschlag wird gut ausgewaschen und getrocknet.

Quecksilberchlorür bildet sich ausserdem, wenn die Lösung des Quecksilberchlorids mit reducirend wirkenden Reagentien versetzt wird; eine derartige Reduction bewirken u. a. Zinnchlorür (bei überschüssigem Quecksilberchlorid), phosphorige Säure, ein Gemisch von Eisenvitriol und Kali (das gebildete Eisenoxyd wird durch Salzsäure entfernt), schweflige Säure (bei 60° bis 70°), Oxalsäure

Quecksilberchlorür: ¹⁾ Wöhler, Ann. Chem. 90, S. 124. — ²⁾ Sartorius, Ebend. 96, S. 335; vergl. auch Zinkeisen u. Muck, JB. 1855, S. 417; Bolley, Schweiz. polyt. Zeitschr. 1857, S. 119; Dingl. pol. J. 147, S. 316; Wagner, Dingl. pol. J. 176, S. 319. — ³⁾ Schorax, Ber. 1870, S. 11; Uloth, JB. 1871, S. 335; Eder, JB. 1880, S. 168. — ⁴⁾ Gmelin-Kraut 3, S. 783. — ⁵⁾ Mitscherlich, Ann. Phys. 29, S. 193; Deville u. Troost, Compt. rend. 45, p. 821; JB. 1857, S. 11; M. Fileti, Gazz. chim. ital. 1881, p. 341; JB. 1881, S. 6; Rieth, Ber. 1870, S. 668. Ueber die Dissociation des Dampfes vergl. auch Debray, Compt. rend. 83, p. 330; JB. 1876, S. 106; Odling, Chem. Soc. J. [2] 2, p. 211; JB. 1864, S. 280; Erlennmeyer, Ann. Chem. 131, S. 124. — ⁶⁾ F. Ruyssen u. E. Varenne, Compt. rend. 92, p. 1161; Ber. 1881, S. 1393. C. — ⁷⁾ Drechsel, J. pr. Chem. [2] 24, S. 46. — ⁸⁾ H. Rose, Ann. Phys. 70, S. 311. — ⁹⁾ Schwarzenbach, Vierteljahrsschr. pr. Pharm. 11, S. 21. — ¹⁰⁾ Birnbaum, Zeitschr. Chem. 1867, S. 521; JB. 1867, S. 320. — ¹¹⁾ Commaille, Bull. soc. chim. [2] 6, p. 263; JB. 1866, S. 268. — ¹²⁾ Gmelin-Kraut 3, S. 799. — ¹³⁾ Ebend. S. 883. — ¹⁴⁾ Descloiseaux, Compt. rend. 84, p. 1418; JB. 1877, S. 18.

und ameisensaure Salze. Die Wirkung der schwefligen Säure auf Quecksilberchlorid ist seiner Zeit von Wöhler⁷⁾ zur Bereitung des Calomels empfohlen worden; jedoch ist die Zersetzung des Quecksilberchlorids nur vollständig, wenn das Quecksilberchlorid in sehr starker Verdünnung (1 : 70) angewandt wird⁸⁾. Die Oxalsäure, besonders deren Ammoniumsalz, reducirt die Lösung des Quecksilberchlorids selbst in der Hitze nur schwierig und unvollständig, dagegen leicht schon in der Kälte, wenn das Gemisch dem directen Sonnenlichte ausgesetzt wird⁹⁾.

Das auf trockenem Wege dargestellte Quecksilberchlorür bildet dichte, strahlig krystallinische, etwas durchscheinende Massen, mitunter auch gut ausgebildete Krystalle des viergliederigen Systems, welche isomorph sind mit Quecksilberjodür¹⁴⁾. Auf nassem Wege dargestellt, ist es ein äusserst feines, zartes, weisses, geruch- und geschmackloses, häufig krystallinisches Pulver. Die Krystalle geben, mit härteren Körpern geritzt, einen gelben Strich. Die Angaben über das Volumgewicht des Quecksilberchlorürs variiren zwischen 6,482 und 7,410⁴⁾. Die specifische Wärme fand Regnault = 0,052. Die Dampfdichte, welche sich für die Formel $\text{HgCl} = 8,15$ berechnet, ist von verschiedenen Beobachtern⁵⁾ = 8,21, 8,35, 8,01, 8,3, 8,23 gefunden. Der Dampf des Quecksilberchlorürs scheint eine Dissociation in Quecksilber und Quecksilberchlorid zu erleiden, doch ist die hierbei stattfindende Zersetzung so gering, dass sich hieraus kein Argument für die von einigen Autoren vorgezogene Formel Hg_2Cl_2 herleiten lässt. Das Quecksilberchlorür verwandelt sich erhitzt in Dampf, ohne vorher zu schmelzen; am Lichte färbt es sich dunkler. Es löst sich nicht in Wasser und verdünnter Salzsäure oder Salpetersäure. Wird es mit concentrirter Salzsäure gekocht, so verwandelt es sich theilweise in metallisches Quecksilber und sich lösendes Quecksilberchlorid; wird es dagegen mit heisser verdünnter Salzsäure erwärmt, so löst sich bei Luftzutritt in Folge von Oxydation eine kleine Menge Quecksilberchlorid ohne Quecksilberabscheidung⁶⁾; kochende Salpetersäure löst Quecksilberchlorür allmählig unter Bildung von Quecksilberchlorid und salpetersaurem Quecksilberoxyd. Auch bei Gegenwart von Natrium-, Kalium- oder Ammoniumchlorid löst sich eine kleine Menge von Quecksilberchlorid, worauf bei der medicinischen Verwendung besonders zu achten ist. Durch Kochen mit Wasser und vielen Metallen (jedoch nicht Zink⁸⁾), ferner durch erhitze Zinnchlorürlösung wird das Quecksilberchlorür zu metallischem Quecksilber reducirt; durch ätzende Alkalien und Ammoniak wird es geschwärzt. In einer Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul, sowohl wie von salpetersaurem Quecksilberoxyd löst sich Quecksilberchlorür in der Hitze auf, scheidet sich jedoch in der Kälte wieder krystallinisch aus.

Verbindungen des Quecksilberchlorürs mit anderen Chloriden.

Nach v. Schwarzenbach⁹⁾ scheidet sich, wenn Quecksilberchlorür mit einer Lösung von Wasserstoffplatinchlorid behandelt wird, metallisches Platin aus und aus der hiervon abfiltrirten Lösung krystallisiren farblose, seidenglänzende Nadeln von der Zusammensetzung $\text{PtCl}_4 + 4\text{HgCl} (?)$, welche sich am Lichte roth färben und gegläht, Platinschwamm in Form der ursprünglichen Krystalle hinterlassen; die weingeistige Lösung zersetzt sich in der Siedehitze unter Abscheidung des ganzen Platingehaltes. Nach Birnbaum¹⁰⁾ zerfällt jedoch Quecksilberchlorür, mit Wasserstoffplatinchloridlösung behandelt, in metallisches Quecksilber und sich lösendes Quecksilberchlorid. Eine Lösung von Quecksilberoxydulnitrat giebt mit Wasserstoffplatinchlorid leicht zersetzbare gelbe oder braune Niederschläge. Nach Commaille¹¹⁾ hat der Niederschlag, wenn das Quecksilbersalz im Ueberschuss angewandt wird, die Zusammensetzung $\text{PtCl}_2, 2\text{HgCl}, 2\text{HgO} + 5\text{H}_2\text{O}$.

Nach älteren Angaben¹²⁾ bildet sich eine Verbindung des Quecksilberchlorürs mit Chlorschwefel von der Formel $2\text{HgCl} + \text{SCl}_2$, wenn ein inniges Gemenge von 94 Thln. Quecksilberchlorid und 6 Thln. Schwefel sehr gelinde in einer mit Trichter bedeckten Porzellanschale erhitzt wird; die Verbindung scheidet sich alsdann auf der Oberfläche in Krystallkrusten ab, welche von Zeit zu Zeit abgehoben werden. Auch durch Destillation eines Gemenges von Quecksilberchlorür und Chlorschwefel, sowie eines Gemisches von Quecksilberchlorid und Fünffach-Schwefelarsen (in letzterem Falle unter gleichzeitiger Bildung von Zinnober) lässt sich diese Verbindung erhalten. Sie krystallisirt in wie es scheint zweigliederigen Prismen, welche in der Hitze schmelzen und ohne Zersetzung verdampfen; durch Wasser werden sie augenblicklich in Quecksilberchlorid und Schwefel zerlegt.

Wird ein Gemenge von Zinnamalgalam (3 Thle. Zinn und 1 Thl. Quecksilber) und Quecksilberchlorür oder Quecksilberchlorid vorsichtig erwärmt, so erhält man neben Zinnchlorid und metallischem Quecksilber eine Verbindung von der Formel $2\text{HgCl} + \text{SnCl}_2$, welche durch vorsichtige fractionirte Destillation gewonnen

werden kann. Dieselbe bildet weisse, octaëdrische Krystalle, welche in der Hitze, jedoch nicht ohne Zersetzung, verdampfen und durch Wasser unter Abscheidung von metallischem Quecksilber zersetzt werden¹³⁾.

Quecksilberchlorid (Quecksilbersublimat, *Hydrargyrum bichloratum corrosivum*, *Mercurius sublimatus corrosivus*) HgCl_2 wird im Grossen meist durch Sublimation eines Gemenges von gleichen Theilen schwefelsaurem Quecksilberoxyd und Natriumchlorid dargestellt, welche Operation wegen der Giftigkeit der Dämpfe nur unter einem gut ziehenden Rauchfang und unter Beobachtung peinlichster Vorsichtsmaassregeln vorgenommen werden darf. Eine Verunreinigung des Sublimats mit Quecksilberchlorür wird am besten vermieden durch Zusatz von etwas Braunnstein oder, nach Fleck's¹⁾ Vorschlag durch Sublimation in einer Atmosphäre von Salzsäure. Auf nassem Wege erhält man Quecksilberchlorid leicht, wenn metallisches Quecksilber in Königswasser gelöst und die Lösung unter Zusatz überschüssiger Salzsäure abgedampft wird. Desgl. bildet sich Quecksilberchlorid, wenn Quecksilberoxyd in Salzsäure gelöst wird, ferner durch doppelte Zersetzung von Quecksilberoxyd, resp. Quecksilberoxydsalzen mit vielen Chlormetallen, sowie durch Ueberleiten von Chlor über metallisches Quecksilber.

Das durch Sublimation gewonnene Quecksilberchlorid ist eine durchsichtige, krystallinische Masse von grobkörnigem Bruch; das aus den Lösungen abgeschiedene bildet zweigliederige, prismatisch ausgebildete Krystalle. Auch durch Sublimation lassen sich gut ausgebildete Krystalle erhalten, welche verschieden von den auf nassem Wege gebildeten zu sein scheinen und isomorph mit Quecksilberbromid sind²⁾. Das Volum-Gewicht des Quecksilberchlorids ist 5,32 (Schiff), 5,448 (H. Schröder); seine spezifische Wärme ist nach Regnault = 0,06889, nach Kopp = 0,064 und nach Carnelley = 0,06404. Es schmilzt bei ungefähr 265° zu einer farblosen Flüssigkeit, welche bei 293° siedet; seine Dampfdichte beträgt⁴⁾ nach Mitscherlich = 9,82, nach Rieth = 9,6, nach V. Meyer = 9,55 (berechnet 9,36).

Das Quecksilberchlorid ist in Wasser, besonders in heissem, ziemlich leicht löslich. Nach Poggiale lösen 100 Thle. Wasser von 0° 5,73 Thle.; bei 10° 6,57 Thle.; bei 20° 7,39 Thle.; bei 30° 8,43 Thle.; bei 40° 9,62 Thle.; bei 50° 11,34 Thle.; bei 60° 13,86 Thle.; bei 70° 17,29 Thle.; bei 80° 24,3 Thle.; bei 90° 37,05 Thle. und bei 100° 53,96 Thle. Die wässrige Lösung röthet Lackmus. In Alkohol ist das Salz bei weitem löslicher, indem es nur 2½ Thle. desselben bei gewöhnlicher Temperatur und 1½ Thle. siedenden Alkohols zur Lösung bedarf; fast ebenso löslich ist es in Aether. Schüttelt man daher eine wässrige Lösung von Quecksilberchlorid mit Aether, so zieht letzterer den grössten Theil desselben aus. Auch heisses Benzol löst reichlich Quecksilberchlorid, welches sich beim Erkalten in Krystallen wieder ausscheidet⁶⁾. Wird die alkoholische oder ätherische Lösung zum Sieden erhitzt, so verflüchtigen sich mit dem Alkohol und Aether nicht unerhebliche Mengen von Quecksilberchlorid. — Viele Substanzen, namentlich

Quecksilberchlorid: ¹⁾ Fleck, J. pr. Chem. 99, S. 247. — ²⁾ Handl, Wien. Acad. Ber. 37, S. 386. — ³⁾ Schiff, Ann. Chem. 108, S. 21; H. Schröder, Ebend. 173, S. 251. — ⁴⁾ Rieth, Ber. 1870, S. 668; V. Meyer, Ebend. 1880, S. 401. — ⁵⁾ Franchimont, Ber. 1883, S. 387. — ⁶⁾ V. Meyer, Ebend. 1887, S. 2970. — ⁷⁾ Roucher, Ann. ch. phys. [3] 27, p. 353; JB. 1849, S. 283. — ⁸⁾ G. André, Compt. rend. 104, p. 431; Ber. 1887, S. 161. — ⁹⁾ Voit, Ann. Chem. 104, S. 341. — ¹⁰⁾ H. Köhler, Ber. 1879, S. 1187; vergl. auch Gmelin-Kraut 3, S. 800. — ¹¹⁾ Ann. Phys. 93, S. 461. — ¹²⁾ Clarke, Ber. 1878, S. 1504. — ¹³⁾ A. Ditte, Ann. ch. phys. [5] 17, p. 120; 22, p. 551; Ber. 1878, S. 302; JB. 1881, S. 115. — ¹⁴⁾ J. Holmes, Chem. News 5, p. 351; Chem. Centr. 1863, S. 271. — ¹⁵⁾ J. W. Thomsen u. W. Blorum, Chem. Soc. J. 41, p. 379; JB. 1882, S. 69. — ¹⁶⁾ Rammelsberg, Ann. Phys. 90, S. 83; JB. 1853, S. 382. — ¹⁷⁾ Wagner, Dingl. pol. J. 176, S. 135. — ¹⁸⁾ Voit, Ann. Chem. 104, S. 341. — ¹⁹⁾ Godeffroy, Arch. Pharm. [3] 12, S. 47; JB. 1878, S. 287; Ber. 1875, S. 9. — ²⁰⁾ S. M. Jörgensen, J. pr. Chem. [2] 6, S. 82. — ²¹⁾ S. M. Jörgensen, Ebend. [2] 18, S. 209; 20, S. 105; 19, S. 49; 23, S. 227; 30, S. 1; 31, S. 49; O. F. Christensen, J. pr. Chem. [2] 23, S. 26; Clève, JB. 1862, S. 150. — ²²⁾ Darby, Ann. Chem. 65, S. 204, 306; vergl. auch Richmond u. Abel, Ann. Chem. 76, S. 253; F. W. Clarke u. D. Stern, Am. Chem. J. 3, p. 351; JB. 1881, S. 297; Hahn, Arch. Pharm. [2] 99, S. 147; Zepharowich, Wien. Acad. Ber. 39, S. 17; Clarke, Ber. 1878, S. 1504. — ²³⁾ O. A. Cameron u. E. M. Davy, Chem. News 44, p. 68; JB. 1881, S. 294. — ²⁴⁾ Loir, Ann. Chem. 87, S. 369. — ²⁵⁾ Baudrimont, Ann. ch. phys. [4] 2, p. 45. — ²⁶⁾ Thaulow, J. pr. Chem. [1] 31, S. 370. — ²⁷⁾ Boullay, Ann. ch. phys. [2] 46, p. 306. — ²⁸⁾ v. Bonadorff, Ann. Phys. [1] 17, S. 122; 19, S. 336. — ²⁹⁾ Wöhler u. Hüttheroth, Ann. Chem. 53, S. 142.

Metalle, wie Arsen, Antimon, Wismuth, Zink, Zinn, Blei, Eisen, Nickel, Kupfer zersetzen das Quecksilberchlorid auf trockenem Wege, indem sie ihm die Hälfte seines Chlorgehaltes entziehen, unter Abscheidung von Quecksilberchlorür; häufig auch geht die Reduction weiter bis zu metallischem Quecksilber, welches alsdann mit dem überschüssigen Metall meist ein Amalgam bildet. Aus der Lösung des Quecksilberchlorids wird metallisches Quecksilber besonders leicht durch Zink, Cadmium, Arsen und Nickel gefällt, langsamer durch Eisen, Wismuth, Blei und Kupfer. Reducirend wirken auch viele organische Körper, besonders bei gleichzeitiger Einwirkung des Sonnenlichtes; deshalb darf man Auflösungen von Quecksilberchlorid, welche Gummi, Extract, irgend ein flüchtiges Oel, Spiritus oder dergl. enthalten, nicht an den Sonnenstrahlen ausgesetzten Punkten stehen lassen. Wird trocknes Sublimat mit kaustischen, fixen Alkalien oder deren Carbonaten erhitzt, so sublimirt metallisches Quecksilber, während Sauerstoff, resp. Kohlensäure entweichen; im Rückstande findet sich die Chlorverbindung des angewandten Alkali-metalle. Schweflige Säure fällt aus einer warmen wässerigen Lösung von Quecksilberchlorid Quecksilberchlorür; ebenso wirkt schwefligsaures Ammoniak, welches jedoch, im Ueberschuss angewandt, bei länger andauerndem Kochen die Ausscheidung von metallischem Quecksilber veranlasst. Die Reduction zu Quecksilberchlorür wird ferner bewirkt durch die unter Quecksilberchlorür aufgeführten Substanzen; sie wird in vielen Fällen verzögert oder verhindert bei Gegenwart von Salzsäure, Kalium-, Natrium-, Ammoniumchlorid und selbst Essigsäure.

Bemerkenswerth ist die starke Verwandtschaft des Quecksilbers zum Chlor (sowie zu den anderen Halogenen), welche veranlasst, dass das Quecksilberchlorid selbst durch Kochen mit concentrirter Schwefelsäure nicht zersetzt wird, während andererseits die Quecksilberoxydsalze der Sauerstoffsäuren, selbst das Sulfat, mit Leichtigkeit durch Salzsäure oder lösliche Chlormetalle in Quecksilberchlorid verwandelt werden. In Folge der grossen Beständigkeit des Quecksilberchlorids zeigt die Lösung desselben vielfach andere Reactionen, als die der Quecksilberoxydsalze mit Sauerstoff enthaltenden Säuren (s. Quecksilberoxydsalze, S. 1121).

Das Quecksilberchlorid dient als Heilmittel, vorzüglich bei syphilitischen Krankheiten; da es jedoch ein sehr heftiges Gift ist, erfordert seine Anwendung die grösste Vorsicht. Als Gegenmittel in Vergiftungsfällen werden Eiweiss, mit welchem das Quecksilberchlorid einen Niederschlag giebt, sowie Schwefelleber enthaltende Flüssigkeiten benutzt. Ausserdem hat das Quecksilberchlorid vielfache Verwendung zu technischen Zwecken gefunden, so u. a. in der Kattundruckerei, und seiner fäulnisswidrigen Eigenschaften wegen zur Conservirung von anatomischen Präparaten, Holz (Kyanisiren) u. s. w. Verdünnte Quecksilberchloridlösungen für antiseptische Zwecke müssen, wenn sie haltbar sein sollen, mit reinem Wasser hergestellt oder in gut verschlossenen Gefässen gegen den Einfluss des Lichtes geschützt werden ⁹⁾.

Das Quecksilberchlorid besitzt grosse Neigung, mit Quecksilberoxyd basische Salze, sowie mit vielen Chlormetallen und anderen Salzen Doppelverbindungen einzugehen. Eine grosse Anzahl organischer Basen, resp. deren Salze giebt mit Quecksilberchlorid wohl charakterisirte Niederschläge (vergl. hierüber die betreffenden Artikel).

Ueber die Einwirkung des Ammoniaks auf Quecksilberchlorid s. den Artikel Quecksilberbasen.

Quecksilberoxychloride. Dieselben bilden sich 1) durch Einwirkung von Quecksilberchloridlösung auf gelbes oder rothes Quecksilberoxyd in der Kälte oder Hitze. 2) Durch Erhitzen eines trocknen Gemenges von Quecksilberchlorid und Quecksilberoxyd. 3) Durch Fällung einer Lösung von Quecksilberchlorid mit einer unzureichenden Menge Kali oder mit kohlensauren Alkalien. 4) Durch Einwirkung von Chlor oder unterchloriger Säure auf Quecksilberoxyd. Unter verschiedenen Versuchsbedingungen vereinigen sich Quecksilberchlorid und Quecksilberoxyd in mehreren Verhältnissen, und es ist meist schwierig, die einzelnen Verbindungen rein und nicht gemischt mit anderen zu erhalten. Bemerkenswerth ist der Umstand, dass die beiden Modificationen des Quecksilberoxyds, das gelbe und rothe, auch in diesen Verbindungen sich wiederfinden, insofern als einige derselben durch Behandlung mit Kali gelbes, andere rothes Quecksilberoxyd abscheiden. In der Wärme geben die Oxychloride im Allgemeinen ein Sublimat von Chlorid oder (unter Entwicklung von Sauerstoff) von Chlorid und Chlorür und hinterlassen Quecksilberoxyd. Nach Millon verfährt man behufs Reindarstellung der Verbindungen am besten so, dass man eine bei 150° gesättigte Lösung von Monokaliumcarbonat mit einer ebenso gesättigten Lösung von Quecksilberchlorid mischt. Je nach dem Mengenverhältniss der beiden Lösungen erhält man alsdann die verschiedenen Verbindungen. Auch durch Lösungen von einfach-kohlensaurem

Kali wird aus Quecksilberchlorid basisches Chlorid niedergeschlagen; jedoch fällt hierbei im Anfange reines Quecksilberoxyd aus, während Kohlensäure frei wird, welche das übrige Carbonat in Monocarbonat verwandelt.

1) Halbbasisches Quecksilberchlorid $2\text{HgCl}_2 + \text{HgO}$ bildet sich nach Roucher⁷⁾ neben der Verbindung $\text{HgCl}_2 + 2\text{HgO}$, wenn Quecksilberchloridlösung mit Quecksilberoxyd gekocht wird; es scheidet sich, wenn man die Flüssigkeit, sobald sie auf 60° erkaltet ist, decantirt, in kleinen rhombischen Prismen aus, welche sich von beigemengtem Chlorid durch absoluten Alkohol trennen lassen. Die Verbindung ist in Wasser etwas löslich und giebt mit Kali gelbes Oxyd.

2) Anderthalbfach-basisches Quecksilberchlorid $2\text{HgCl}_2 + 3\text{HgO}$ scheidet sich nach G. André⁸⁾ aus, wenn eine Auflösung von Quecksilberoxyd in Magnesiumchlorid mit viel Wasser verdünnt wird.

3) Siebenviertelbasisches Quecksilberchlorid. Eine nach Zusatz von Natriumchlorid neutral reagirende Sublimatlösung kann, wenn sie etwas verdünnt ist, durch Zusatz von etwas Natron ohne Fällung alkalisch reagirend gemacht werden; auf Zusatz von mehr Natron fällt alsdann ein weisses Oxychlorid von der Formel $4\text{HgCl}_2 + 7\text{HgO}$ nieder. Wird der Zusatz der Natronlauge noch weiter vermehrt, so entsteht ein Niederschlag des rothbraunen, dreifach-basischen Chlorids und zuletzt von reinem Oxyd. Die Menge des anwesenden Natriumchlorids übt insofern einen Einfluss aus, als es, wenn dieselbe beträchtlich ist, nicht zur Ausscheidung der oxydreicheren Verbindung oder des Oxyds kommt⁹⁾.

4) Zweifach-basisches Quecksilberchlorid $\text{HgCl}_2 + 2\text{HgO}$ wird erhalten, wenn man 1 Thl. der gesättigten Lösung des Monokaliumcarbonats mit 6 bis 10 Thln. gesättigter Quecksilberchloridlösung mischt, umrührt und den entstandenen Niederschlag sogleich abfiltrirt. Die Verbindung stellt dann ein ziegelrothes, nicht krystallinisches Pulver dar, aus welchem durch Kali gelbes Quecksilberoxyd abgeschieden wird. Wendet man nur 3 bis 4 Thle. Quecksilberchloridlösung an und lässt nach dem Umrühren stehen, so entsteht Anfangs ein gelber Niederschlag, welcher allmählig, besonders beim Schütteln roth wird, später einen Stich ins Purpurrothe erhält und zuletzt violett wird; er besitzt dieselbe Zusammensetzung. Bei heftigem Umschütteln entsteht unter Umständen ein Niederschlag von derselben Zusammensetzung, aber glänzend schwarzer Farbe, aus welchem durch Kali rothes Oxyd abgeschieden wird. Dieselbe schwarze Verbindung bildet sich nach Thanlow¹⁰⁾ bei der Einwirkung von Chlorhydrat auf Quecksilberoxyd, ferner nach Roucher⁷⁾ neben der weissen Verbindung $2\text{HgCl}_2 + \text{HgO}$, wenn eine Lösung von Quecksilberchlorid mit Quecksilberoxyd gekocht oder rothes Quecksilberoxyd mit überschüssiger Quecksilberchloridlösung in der Kälte behandelt wird.

5) Dreifach-basisches Quecksilberchlorid $\text{HgCl}_2 + 3\text{HgO}$ bildet sich, wenn man gleiche Volumina der gesättigten Lösungen von Monokaliumcarbonat und Quecksilberchlorid zusammenmischt und die Mischung ruhig stehen lässt; nach einiger Zeit scheiden sich goldglänzende Krystallschuppen aus, welche sich mit Wasser grau oder braun färben unter Beibehaltung ihres Glanzes. Dieselbe Verbindung bildet sich von gelber Farbe⁷⁾, wenn gelbes Quecksilberoxyd in der Kälte mit Quecksilberchloridlösung behandelt wird. Nach Voit⁹⁾ erhält man diese Verbindung und zwar von rothbrauner Farbe bei der Einwirkung von Natron auf eine bis zur neutralen Reaction mit Natriumchlorid versetzte Quecksilberchloridlösung, und nach André⁸⁾, wenn eine heisse concentrirte Lösung von Quecksilberoxyd in Calciumchlorid in viel Wasser gegossen wird; in letzterem Falle ist der Niederschlag ziegelroth. Diese Verbindungen scheiden sämmtlich, mit Kali behandelt, gelbes Quecksilberoxyd aus.

6) Vierfach-basisches Quecksilberchlorid $\text{HgCl}_2 + 4\text{HgO}$. Vermischt man 4 bis 6 Thle. der gesättigten Lösung von Monokaliumcarbonat mit 1 Thl. Quecksilberchloridlösung, so entsteht Anfangs kein Niederschlag; allein nach einiger Zeit beobachtet man die Entwicklung von Kohlensäure und die Bildung von Krystallkrusten an der Oberfläche der Flüssigkeit. Dieselbe Verbindung setzt sich nach und nach aus allen Flüssigkeiten ab, welche von den vorhergehenden Oxychloriden abfiltrirt worden sind, und wird ausserdem erhalten, wenn man eine Lösung von Quecksilberchlorid in der Wärme unvollständig ausfällt oder wenn man überschüssiges rothes Quecksilberoxyd mit wässriger gesättigter Quecksilberchloridlösung in der Kälte unter häufiger Erneuerung derselben verreibt; in letzterem Falle ist die Verbindung schwarz. Diese Verbindungen werden sämmtlich durch Kali unter Abscheidung von rothem Quecksilberoxyd zersetzt. Die meisten übrigen Oxychloride verwandeln sich durch Behandlung mit siedendem Wasser

gleichfalls in das vierfach-basische Quecksilberchlorid, welches sich beim Erkalten aus dem Wasser in Form musivgoldähnlicher glänzender Krystallachuppen absetzt; jedoch scheidet Kali aus diesem Oxychlorid gelbes Oxyd ab.

7) Fünffach-basisches Quecksilberchlorid $\text{HgCl}_2 + 5 \text{HgO}$ wird nach Roucher⁷⁾ neben anderen Verbindungen und schwierig in reinem Zustande erhalten, wenn man rothes Quecksilberoxyd mit kalter gesättigter Quecksilberchloridlösung übergiesst und längere Zeit in der Ruhe stehen lässt. Es ist dunkelbraun, fast schwarz, von goldenem Reflex und hinterlässt, mit Kali behandelt, rothes Oxyd.

8) Sechsfach-basisches Quecksilberchlorid entsteht nach Roucher⁷⁾ unter anderen, wenn überschüssiges rothes Quecksilberoxyd mit wässriger Quecksilberchloridlösung längere Zeit behandelt wird; es bildet sich ein gelbes krystallinisches Pulver, welches noch 1 Mol. Wasser enthält und durch Kali unter Abscheidung von rothem Quecksilberoxyd zersetzt wird.

Ueber Sulfochloride s. den Artikel Quecksilbersulfide.

Doppelverbindungen des Quecksilberchlorids mit anderen Salzen.

Dieselben werden der Mehrzahl nach dargestellt, indem das Gemisch der Lösungen der einfachen Salze der allmähigen Verdunstung überlassen wird.

Quecksilberchlorojodid $\text{HgCl}_2 + \text{HgJ}_2$ scheidet sich aus einer mit Quecksilberjodid gesättigten Quecksilberchloridlösung während des Erkaltes aus; es bildet sich besonders leicht, wenn ein Gemenge von Quecksilberchlorid und Quecksilberjodid oder von Quecksilberchlorür und Jod im zugeschmolzenen Rohr mit etwas Wasser auf 140° bis 160° erhitzt wird; man erhält eine citronengelbe, grossblättrige Krystallmasse, welche nach 12 Stunden vollkommen roth wird. Die gelbe Modification ist zweigliederig, die rothe viergliederig, entsprechend den beiden Modificationen des Quecksilberjodids. Die Verbindung wird im Capillarröhrchen bei etwa 225° citronengelb, schmilzt dann bei 153° zu einer goldgelben Flüssigkeit, welche bei 146° wieder erstarrt; bei etwa 315° beginnt sie zu sieden, wie es scheint, ohne Zersetzung. In heissem Wasser ist das Chlorojodid nur sehr schwer löslich und nicht ohne theilweise Zersetzung, ziemlich löslich dagegen in heissem Alkohol. Aus der Lösung in verdünnter Salzsäure fällt durch Schwefelwasserstoff ein zeisiggelber Niederschlag, der, wie es scheint, die Zusammensetzung $\text{HgS} + \text{HgClJ}$ besitzt.

Quecksilberchlorocyanid $\text{HgCl}_2 + \text{HgCy}_2$. Man erhält diese Verbindung durch Einleiten von Chlorgas in eine kalte Auflösung von Quecksilbercyanid bis zur Sättigung¹¹⁾ oder durch Auflösen gleicher Moleküle Quecksilberchlorid und Quecksilbercyanid in Wasser und Verdampfen der filtrirten Flüssigkeit bei gelinder Wärme. Beim Erkalten scheidet sich die Doppelverbindung in halbdurchscheinenden Krystallen aus, welche sich an der Luft nicht verändern und in Wasser löslich sind. Ihr specifisches Gewicht ist nach Clarke¹²⁾ bei $21,7^\circ = 4,531$, bei $26^\circ = 4,514$.

Quecksilberchlorid-Chlorwasserstoff. Quecksilberchlorid löst sich in grosser Menge in siedender concentrirter Salzsäure, so dass die Lösung beim Erkalten zu einer krystallinischen Masse von perlmutterartigem Glanze erstarrt; diese Masse hat nach Boullay²⁷⁾ die Zusammensetzung $\text{HgCl}_2 + \text{HCl}$; wird die Erwärmung längere Zeit fortgesetzt, so lösen sich 2 Mol. Quecksilberchlorid in 1 Mol. Salzsäure. Nach A. Ditte¹³⁾ vereinigen sich, wenn man eine Quecksilberchloridlösung mit Salzsäure sättigt, beide Körper je nach der angewandten Temperatur in verschiedenen Verhältnissen. Derselbe giebt an, die folgenden Verbindungen erhalten zu haben: $\text{HgCl}_2, 2 \text{HCl} + 7 \text{H}_2\text{O}$; $3 \text{HgCl}_2, 4 \text{HCl} + 14 \text{H}_2\text{O}$; $2 \text{HgCl}_2, \text{HCl} + 6 \text{H}_2\text{O}$; $\text{HgCl}_2, 2 \text{HCl} + 9 \text{H}_2\text{O}$ und $3 \text{HgCl}_2, \text{HCl} + 5 \text{H}_2\text{O}$. Nach demselben bildet das Quecksilberchlorid auch mit Schwefelsäure eine Verbindung von der Zusammensetzung $\text{HgCl}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4$; dieselbe bildet sich bei der Einwirkung von gasförmigem Chlorwasserstoff auf Quecksilberoxydsulfat, ferner, wenn eine Auflösung von Quecksilberoxydsulfat mit concentrirter Salzsäure verdampft wird, endlich, wenn man Quecksilberchlorid im richtigen Verhältniss mit Schwefelsäure erhitzt. Die Verbindung ist schmelzbar, ohne Zersetzung flüchtig und sublimirt in schönen, weissen Nadeln.

Quecksilberchlorid-Ammoniumchlorid. Beide Salze vereinigen sich in verschiedenen Verhältnissen mit einander zu Doppelsalzen. Das Salz $\text{HgCl}_2 + 2 \text{NH}_4\text{Cl}$ (Alembrotsalz) krystallisirt in platten rhombischen Prismen mit 1 Mol. Krystallwasser. In trockner Luft verliert es das Wasser und wird undurchsichtig, ohne seine Form zu verändern; es löst sich in 0,66 Thl. Wasser von 10° und fast in jeder Menge kochenden Wassers. Ausserdem sind noch folgende krystallisirte Doppelsalze beschrieben: $\text{HgCl}_2 + \text{NH}_4\text{Cl}$ (wasserfrei und mit 1 Mol. Wasser.

Kane); $9 \text{ Hg Cl}_2 + 2 \text{ N H}_4 \text{ Cl}^{14)}$; $3 \text{ Hg Cl}_2 + 2 \text{ N H}_4 \text{ Cl}^{14)}$; $\text{Hg Cl}_2 + 2 \text{ N H}_4 \text{ Cl} + 3 \text{ H}_2 \text{ O}^{15)}$.

Quecksilberchlorid-Calciumchlorid. v. Bonsdorff²⁸⁾ hat zwei Salze beschrieben; das eine $\text{Ca Cl}_2, 5 \text{ Hg Cl}_2 + 8 \text{ H}_2 \text{ O}$ scheidet sich aus dem Gemische der Lösungen beider Salze, wenn dasselbe bei gelinder Wärme verdunstet, in grossen, schönen Tetraëdern aus, welche durchsichtig, stark glänzend und luftbeständig sind. Durch kaltes Wasser werden sie weiss und zersetzt, indem vorzugsweise Calciumchlorid gelöst wird; in der Wärme löst sich jedoch das Doppelsalz als solches auf. Das Salz $\text{Ca Cl}_2 + 2 \text{ Hg Cl}_2 + 6 \text{ H}_2 \text{ O}$ krystallisiert in grossen, rhombischen Tafeln, welche über Schwefelsäure verwittern, aber in freier Luft schnell zerfliessen.

Quecksilberchlorid-Eisenchlorür²⁸⁾ $\text{Hg Cl}_2 + \text{Fe Cl}_2 + 4 \text{ H}_2 \text{ O}$ krystallisiert in Formen des zweigliederigen Systems, isomorph mit dem entsprechend zusammengesetzten Mangansalz und wahrscheinlich auch dem Kobalt- und Zinksalz.

Quecksilberchlorid-Kaliumchlorid. Das Salz $\text{Hg Cl}_2 + 2 \text{ K Cl} + \text{H}_2 \text{ O}$ bildet kleine rhombische Prismen, welche nach Rammelsberg¹⁶⁾ isomorph sind mit denen des Alembrotsalzes. Ausserdem erwähnt v. Bonsdorff²⁸⁾ die beiden Salze $\text{Hg Cl}_2 + \text{K Cl} + \text{H}_2 \text{ O}$ (welches auch von Wagner¹⁷⁾ durch Sättigung der Lösung des Carnallits mit Quecksilberoxyd und Verdampfen der von der ausgeschiedenen Magnesia abfiltrirten Flüssigkeit erhalten wurde) und $2 \text{ Hg Cl}_2 + \text{K Cl} + 2 \text{ H}_2 \text{ O}$, welche beide in feinen, asbestartigen Krystallen anschliessen.

Quecksilberchlorid-Magnesiumchlorid. v. Bonsdorff²⁸⁾ hat zwei Salze dargestellt. Das eine $2 \text{ Mg Cl}_2 + 3 \text{ Hg Cl}_2 + 5 \text{ H}_2 \text{ O}$ krystallisiert in schuppenförmigen Krystallen und ist luftbeständig; das andere $\text{Mg Cl}_2 + \text{Hg Cl}_2 + 6 \text{ H}_2 \text{ O}$ krystallisiert zweigliederig und ist zerfliesslich.

Quecksilberchlorid-Natriumchlorid $2 (\text{Hg Cl}_2 + \text{Na Cl}) + 3 \text{ H}_2 \text{ O}$ ist in Wasser, aber auch in Alkohol und Aether leicht löslich. Aus der mit überschüssigem Natriumchlorid versetzten Lösung krystallisiert nach Voit¹⁸⁾ ein Salz von der Zusammensetzung $\text{Hg Cl}_2 + 2 \text{ Na Cl}$ in langen, durchsichtigen Nadeln, welches sich in Lösung leicht in Natriumchlorid und das vorige Salz zersetzt.

Quecksilberchlorid-Phosphorchlorid. Erhitzt man im Oelbade ein Gemenge von 2 Mol. Phosphorpentachlorid und 3 Mol. Quecksilberchlorid, so findet bei 200⁰ bis 220⁰ theilweise Vereinigung statt und es sublimirt die Verbindung $3 \text{ Hg Cl}_2 + 2 \text{ P Cl}_5$, welche durch nochmalige Sublimation gereinigt wird. Dieselbe bildet schöne, weisse Nadeln, welche an der Luft rauchen, schmelzbar und flüchtig sind, bei starkem Erhitzen in Phosphorpentachlorid und Quecksilberchlorid zerfallen, und in Wasser unter Zersetzung löslich sind²⁵⁾.

Ausserdem sind hauptsächlich von v. Bonsdorff²⁸⁾ Verbindungen des Quecksilberchlorids mit den Chloriden folgender Metalle dargestellt: Barium ($\text{Ba Cl}_2 + 2 \text{ Hg Cl}_2 + 2 \text{ H}_2 \text{ O}$), Beryllium, Cer, Cäsium¹⁹⁾ ($\text{Hg Cl}_2 + 2 \text{ Cs Cl}$), Didym ($\text{D}_2 \text{ Cl}_6 + 9 \text{ Hg Cl}_2 + 24 \text{ H}_2 \text{ O}$), Kupfer, Lanthan ($2 \text{ La}_2 \text{ Cl}_6 + 9 \text{ Hg Cl}_2 + 24 \text{ H}_2 \text{ O}$), Lithium, Nickel, Rubidium¹⁹⁾ ($\text{Hg Cl}_2 + 2 \text{ Rb Cl}$, wasserfrei und mit 2 Mol. Wasser; $\text{Hg Cl}_2 + \text{Rb Cl}$ und $2 \text{ Hg Cl}_2 + \text{Rb Cl}$), Strontium, Thallium²⁰⁾ ($\text{Tl Cl} + \text{Hg Cl}_2$) und Yttrium. Insbesondere besitzen die Chloride der Metallbasen²¹⁾, sowie vieler organischer Basen (s. diese) grosse Neigung, mit Quecksilberchlorid zum Theil charakteristische Doppelverbindungen einzugehen.

Auch mit anderen Salzen bildet das Quecksilberchlorid leicht Doppelverbindungen, von welchen die folgenden genauer untersucht sind:

Ein Doppelsalz von Quecksilberchlorid mit Kaliumdichromat²²⁾ von der Formel $\text{Hg Cl}_2 + \text{K}_2 \text{ Cr}_2 \text{ O}_7$ bildet prächtig rothe Krystalle des zweigliederigen Systems. Vermischt man eine Auflösung von 2 Mol. Quecksilberchlorid und 1 Mol. normalem Kaliumdichromat und löst den Niederschlag von chromsaurem Quecksilberoxyd in möglichst wenig Salzsäure, so erhält man beim Verdampfen kleine, blassrothe, in Wasser mit gelber Farbe lösliche Krystalle von der Zusammensetzung $\text{Hg Cl}_2 + \text{K}_2 \text{ Cr}_2 \text{ O}_7$.

Ein dem Kaliumsalz analoges Doppelsalz von Quecksilberchlorid mit Ammoniumdichromat²³⁾ $\text{Hg Cl}_2 + (\text{N H}_4)_2 \text{ Cr}_2 \text{ O}_7$ ist von Darby²³⁾ gleichfalls dargestellt worden. Es krystallisiert mit 1 Mol. $\text{H}_2 \text{ O}$ (nach Clarke wasserfrei) in Formen des zwei- und eingliederigen Systems und hat bei 21⁰ das Vol.-Gew. = 3,329. Ferner ist von Richmond und Abel²²⁾ dargestellt das Salz $\text{Hg Cl}_2 + 3 (\text{N H}_4)_2 \text{ Cr}_2 \text{ O}_7$.

Vermischt man die Lösungen von Kaliumselenocyanid und Quecksilberchlorid, so erhält man einen weissen Niederschlag, welcher sich jedoch wieder löst, bis zu einem gewissen Punkte ein bleibendes, farbloses, krystallinisches Salz erhalten wird²⁴⁾. Dasselbe hat die Zusammensetzung $\text{K Se Cy} + \text{Hg Cl}_2$. Vergl. auch Quecksilberselenocyanide.

Nach Wöhler und Hüttheroth²⁹⁾ erhält man ferner eine Verbindung von Quecksilberchlorid mit basisch-essigsäurem Kupferoxyd von der Zusammensetzung

$\text{HgCl}_2 + \text{CuO} + (\text{C}_2\text{H}_3\text{O})_2\text{Cu} \cdot \text{O}_2$ aus dem Gemisch der bei gewöhnlicher Temperatur gesättigten Lösungen von Quecksilberchlorid und neutralem essigsaurem Kupfer in concentrisch strahligen Halbkugeln von ausgezeichnet schöner tiefblauer Farbe. Die Verbindung ist in kaltem Wasser fast unlöslich; von siedendem wird sie zersetzt.

Verbindungen von Quecksilberchlorid mit Schwefeläthyl und Schwefelmethyl bilden sich nach Loir²⁾, wenn man zu einer wässrigen Lösung von Quecksilberchlorid einige Tropfen Schwefeläthyl oder Schwefelmethyl setzt und umschüttelt. Durch Waschen mit Wasser und Alkohol und Umkrystallisiren aus siedendem Alkohol lassen sie sich rein darstellen. Ph.

Quecksilbercyanide. Das Quecksilber bildet auch mit dem Cyan zwei Verbindungen, welche dem Quecksilberchlorür und Quecksilberchlorid entsprechen; jedoch ist das Quecksilbercyanür HgCy ausserordentlich unbeständig und zerfällt meist schon bei der Bildung (aus Quecksilberoxydulsalzen und Cyanwasserstoff und Cyankalium) in metallisches Quecksilber und Quecksilbercyanid. Nach P. M. M. Richter¹⁾ wird es als dunkelgrüner, leicht zersetzbarer, amorpher Niederschlag erhalten, wenn neutrales Quecksilberoxydulchromat mit Cyankaliumlösung behandelt wird.

Das Quecksilbercyanid HgCy_2 entsteht leicht, wenn eine verdünnte Auflösung von Cyanwasserstoffsäure mit Quecksilberoxyd gesättigt und die noch etwas freie Säure enthaltende Lösung zur Krystallisation abgedampft wird. Desgl. erhält man dieses Salz, wie schon Scheele fand, wenn man Berlinerblau mit Quecksilberoxyd und Wasser kocht. Die Verwandtschaft des Quecksilbers zum Cyan ist so gross, dass das Quecksilberoxyd bei Gegenwart von Wasser fast alle Cyanverbindungen, selbst wenn dieselben in Wasser unlöslich sind, unter Abscheidung der Oxyde und Bildung von Quecksilbercyanid zersetzt; auch wenn Cyanwasserstoff mit den Lösungen anderer Quecksilberoxydsalze vermischt wird, bildet sich stets Quecksilbercyanid.

Das Quecksilbercyanid bildet farblose Säulen des viergliederigen Systems, schmeckt bitter und metallisch und wirkt im höchsten Grade giftig; in Wasser löst es sich ziemlich leicht, weniger in Alkohol. Das Volum-Gewicht wird von verschiedenen Autoren bei mittleren Temperaturen zu 3,77 bis 4,026 angegeben²⁾; die specifische Wärme fand Kopp = 0,100. Das vollkommen trockne Salz zerfällt bei vorsichtigem Erhitzen fast vollständig in Quecksilber und Cyan; beim schnellen Erhitzen bleibt eine dem Cyan gleich zusammengesetzte feste schwarze Substanz, Paracyan, zurück; ist es feucht, so treten gleichzeitig Kohlensäure, Ammoniak und Cyanwasserstoffsäure auf. Die Sauerstoffsäuren zersetzen selbst im concentrirten Zustande das Cyanid nicht, oder nur äusserst schwierig; dagegen wird durch Wasserstoffsäuren die Cyanwasserstoffsäure in Freiheit gesetzt; deaglichen wird die Zersetzbarkeit auch durch verdünnte Sauerstoffsäuren befördert, wenn der Lösung etwas Natriumchlorid hinzugefügt wird³⁾. Chlor und Jod zersetzen leicht die Lösung des Quecksilbercyanids unter Bildung von Chlorcyan und Jodcyan. Wird ein Gemenge von Ammoniumchlorid und Quecksilbercyanid destillirt, so bildet sich Ammoniumcyanid und Quecksilberchlorid.

Eine heisse Lösung von Quecksilbercyanid löst Quecksilberoxyd (bis 3 Mol.) reichlich auf und wird dabei alkalisch. Aus einer Lösung gleicher Moleküle beider Körper scheiden sich weisse Nadeln der Verbindung Quecksilberoxycyanid $\text{HgCy}_2 \cdot \text{HgO}$ aus, welche in kaltem Wasser wenig auflöslich sind, sich aber reichlich in heissem Wasser lösen. Ihr Volum-Gewicht ist nach Clarke⁴⁾ bei 19,2° = 4,437. bei 23,2° = 4,423.

Das Quecksilbercyanid bildet mit anderen Cyanmetallen, ferner mit vielen

Quecksilbercyanide: ¹⁾ P. u. M. M. Richter, Ber. 1882, S. 1489. — ²⁾ Bödeker, JB. 1860, S. 16; Clarke, Ber. 1878, S. 1504; H. Schröder, Ber. 1880, S. 1070. — ³⁾ Plugge, Ber. 1879, S. 2088. C. — ⁴⁾ Handwbt. 1. Aufl. 6, S. 775. — ⁵⁾ J. Löwe, JB. d. physik. Vereins zu Frankfurt a. M. f. 1855—1856, S. 57; Thomson a. Bloxam, Chem. Soc. J. 41, p. 379; JB. 1882, S. 69. — ⁶⁾ C. Frommüller, Inauguraldissertation, Marburg 1876; JB. 1876, S. 316; Ber. 1878, S. 91. — ⁷⁾ Bloxam, Chem. News 45, p. 161; JB. 1883, S. 1581. — ⁸⁾ Dexter, Sill. Am. J. [2] 33, p. 121; Chem. Centr. 1862, S. 597. — ⁹⁾ H. Geuther, Ann. Chem. 106, S. 241. — ¹⁰⁾ J. E. Ahlén, JB. 1877, S. 299. — ¹¹⁾ Raoul, Varet, Compt. rend. 106, p. 1080. — ¹²⁾ P. T. Clève, Bull. soc. chim. [2] 23, p. 71; JB. 1875, S. 237. — ¹³⁾ C. A. Cameron u. E. W. Davy, Chem. News 44, p. 63; JB. 1881, S. 296. — ¹⁴⁾ Böckmann, Ann. Chem. 22, S. 153; J. Philipp, Ann. Phys. 131, S. 86. — ¹⁵⁾ Xyländer, J. pr. Chem. 79, S. 379. — ¹⁶⁾ St. Evre, Ann. ch. phys. [3] 41, p. 461.

Chlorüren, Bromüren, Jodüren und verschiedenen Sauerstoffsalzen Verbindungen, welche entweder aus den heiss gemischten Lösungen der Bestandtheile während des Erkaltes auskrystallisiren oder durch Verdampfen der Lösung krystallisirt erhalten werden. Ueber die gleichfalls zahlreichen Verbindungen des Quecksilbercyanids mit organischen Basen vergl. diese, über die Verbindung des Quecksilberchlorids mit Quecksilbercyanid den Artikel Quecksilberchloride.

1. Verbindungen von Quecksilbercyanid mit anderen Cyanmetallen.

Kalium-Quecksilbercyanid $\text{HgCy}_2 + 2\text{KCy}$ krystallisirt in luftbeständigen, farblosen Octaëdern vom Vol.-Gew. ²⁾ 2,447 bei 21,2° und 2,455 bei 24°, löst sich in $4\frac{1}{2}$ Thln. kaltem Wasser, verknistert stark beim Erhitzen, schmilzt sodann und zerfällt in Quecksilberdampf und Cyangas. Wasserstoffsäuren zersetzen dasselbe vollständig; sauerstoffhaltige wirken nur auf das Cyankalium. In den Lösungen verschiedener Metallsalze bewirkt die Lösung des Salzes Niederschläge, welche bald einfache Cyanüre, bald Doppelcyanüre sind. Kocht man Quecksilberoxyd mit einer Lösung von Cyankalium, so entsteht ebenfalls dieses Salz, indem freies Kali in die Flüssigkeit übergeht.

Ausserdem sind noch folgende Verbindungen von Quecksilbercyanid mit Cyanmetallen dargestellt: Bariumquecksilbercyanid $2\text{BaCy}_2 + 3\text{HgCy}_2 + 23\text{H}_2\text{O}$ (?) [Jackson ⁴⁾]; Calciumquecksilbercyanid $\text{CaCy}_2 + 2\text{HgCy}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$, krystallisirt in Octaëdern [Jackson ⁴⁾]; Kaliumeisencyanür-Quecksilbercyanid $\text{FeCy}_6\text{K}_4 + 3\text{HgCy}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$, durch Vereinigung beider Salzlösungen oder Einwirkung von metallischem Quecksilber auf eine Lösung von Kaliumeisencyanid erhalten ⁵⁾; Magnesium-Quecksilbercyanid $\text{MgCy}_2 + 2\text{HgCy}_2 + \text{H}_2\text{O}$ ⁴⁾, ähnlich dem Calciumsalz; Natrium-Quecksilbercyanid $\text{NaCy} + \text{HgCy}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$ (Jackson ⁴⁾), krystallisirt in Octaëdern; Strontium-Quecksilbercyanid $\text{SrCy}_2 + \text{HgCy}_2$ (Jackson ⁴⁾). Mit Cyanthallium bildet das Quecksilbercyanid zwei Doppelsalze ⁶⁾. Das eine $2\text{TiCy} + \text{HgCy}_2$ besteht aus farblosen, regulären Krystallen, welche sich in ca. 10 Thln. Wasser von 10° und ca. 13 Thln. Wasser von 1° lösen; das andere $\text{HgCy}_2 + 2\text{TiCy}$ bildet warzenförmige, farblose, reguläre Krystalle, welche sich in 10 Thln. Wasser von 19,5°, 17 Thln. Wasser von 9,5° und 27,8 Thln. Wasser von 0° lösen. Eine Verbindung ⁷⁾ von der Zusammensetzung $\text{HgCy}_2 + 7\text{HgCy} + 2\text{HgO}$ wird in Form eines krystallinischen Niederschlages erhalten, wenn man zu einer stark mit Ammoniak versetzten Lösung von Silbernitrat allmählig eine Lösung von Quecksilbercyanid setzt.

2. Doppelverbindungen von Quecksilbercyanid mit anderen Haloidmetallen.

Diese Classe ist besonders zahlreich. Quecksilbercyanid-Ammoniumchlorid $\text{HgCy}_2 + \text{NH}_4\text{Cl}$ krystallisirt in langen, seidenglänzenden Nadeln, welche an der Luft undurchsichtig werden ⁵⁾; eine andere Verbindung, welche aus der Mutterlauge der vorigen Verbindung sich in glänzenden Blättchen ausscheidet, hat die Zusammensetzung $4\text{NH}_4\text{Cl} + \text{HgCy}_2$ [Poggiale ⁴⁾]. Quecksilbercyanid-Bariumbromid $2\text{HgCy}_2 + \text{BaBr}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ [Caillot ⁴⁾], glänzende Blättchen. Quecksilbercyanid-Bariumchlorid $2\text{HgCy}_2 + \text{BaCl}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$ [6 H_2O ⁸⁾], schöne, an der Luft verwitternde Prismen des viergliederigen Systems [Poggiale ⁴⁾]. Quecksilbercyanid-Bariumjodid $2\text{HgCy}_2 + \text{BaJ}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$, in Wasser und Weingeist löslich [Custer ⁴⁾]. Quecksilbercyanid-Calciumbromid $2\text{HgCy}_2 + \text{CaBr}_2 + 5\text{H}_2\text{O}$, sehr leicht in Wasser und Alkohol löslich [Custer ⁴⁾]. Quecksilbercyanid-Calciumchlorid $2\text{HgCy}_2 + \text{CaCl}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ (Poggiale ⁴⁾), leicht löslich in Wasser, verwittert an der Luft. Quecksilbercyanid-Calciumjodid $2\text{HgCy}_2 + \text{CaJ}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ (Poggiale ⁴⁾), dem vorigen ähnlich. Quecksilbercyanid-Kaliumbromid $\text{HgCy}_2 + \text{KBr} + 2\text{H}_2\text{O}$, in kaltem Wasser schwer, in heissem sehr leicht löslich ⁴⁾. Quecksilbercyanid-Kaliumchlorid $2\text{HgCy}_2 + 2\text{KCl} + \text{H}_2\text{O}$ [nach Dexter ⁸⁾ $\text{HgCy}_2 + \text{KCl} + \text{H}_2\text{O}$], in Wasser und Weingeist ziemlich leicht löslich ⁴⁾. Quecksilbercyanid-Kaliumjodid $\text{HgCy}_2 + \text{KJ}$ ist in Wasser schwer löslich; Säuren scheiden aus der Lösung rothes Quecksilberjodid ab ⁴⁾ ⁹⁾. Die Verbindungen des Quecksilbercyanids mit den Chloriden der selteneren Erdmetalle (Ce, La, Di, Y, Er) sind nach der allgemeinen Formel $\text{R}_2\text{Cl}_6 + 6\text{HgCy}_2 + 16\text{H}_2\text{O}$ zusammengesetzt, sehr leicht löslich; sie krystallisiren nur aus Lösungen, welche einen Ueberschuss des Chlorids enthalten ¹⁰⁾. Ausserdem sind noch die folgenden Verbindungen beschrieben: $\text{Fe}_2\text{Cl}_6 + 4\text{HgCy}_2 + 7\text{H}_2\text{O}$ ⁸⁾; $2\text{CoCl}_2 + \text{HgCy}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$ ⁴⁾; $\text{MgCy}_2 + 2\text{HgCy}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ ⁴⁾; $\text{MnCl}_2 + \text{HgCy}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$; $2\text{NaBr} + 2\text{HgCy}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ ⁴⁾;

$2 \text{NaCl} + \text{HgCy}_3$ ⁴⁾; $\text{NaJ} + \text{HgCy}_3 + 2 \text{H}_2\text{O}$ ⁴⁾; $\text{NiCl}_2 + \text{HgCy}_3 + 6 \text{H}_2\text{O}$ ⁴⁾ [$7 \text{H}_2\text{O}$ ⁵⁾]; $\text{SrCl}_2 + 2 \text{HgCy}_3 + 6 \text{H}_2\text{O}$ ⁴⁾; $\text{ZnCl}_2 + 2 \text{HgCy}_3 + 6 \text{H}_2\text{O}$ ⁴⁾; die letztere Verbindung bildet mit Ammoniak ein Salz von der Zusammensetzung $\text{ZnCl}_2 + 2 \text{HgCy}_3 + 3 \text{NH}_3$ ¹¹⁾.

P. T. Cleve ¹²⁾ hat folgende Doppelverbindungen von Quecksilbercyanid mit Schwefelcyanmetallen dargestellt: $\text{HgCy}_3 + \text{NH}_4\text{CyS} + 2 \text{HgCy}_3, \text{Ba}(\text{CyS})_2 + 4 \text{H}_2\text{O}$; $2 \text{HgCy}_3 + \text{Cd}(\text{CyS})_2 + 4 \text{H}_2\text{O}$; $2 \text{HgCy}_3 + \text{Ca}(\text{CyS})_2 + 8 \text{H}_2\text{O}$; $2 \text{HgCy}_3 + \text{Fe}(\text{CyS})_2 + 4 \text{H}_2\text{O}$; $\text{HgCy}_3 + \text{KCyS}$; $2 \text{HgCy}_3 + \text{Co}(\text{CNS})_2 + 4 \text{H}_2\text{O}$; $2 \text{HgCy}_3 + \text{Cu} \begin{smallmatrix} 2 \text{NH}_3, \text{CNS} \\ 2 \text{NH}_3, \text{CNS} \end{smallmatrix}$; $2 \text{HgCy}_3 + \text{Mg}(\text{CNS})_2 + 4 \text{H}_2\text{O}$; $2 \text{HgCy}_3 + \text{Mn}(\text{CyS})_2 + 4 \text{H}_2\text{O}$; $\text{HgCy}_3 + \text{NaCyS} + 2 \text{H}_2\text{O}$; $2 \text{HgCy}_3 + \text{Ni}(\text{CNS})_2 \text{ aq.}$; $2 \text{HgCy}_3 + \text{Sr}(\text{CyS})_2 + 4 \text{H}_2\text{O}$; $2 \text{HgCy}_3, \text{Zn}(\text{CNS})_2 + 4 \text{H}_2\text{O}$; $2 \text{HgCy}_3 + \text{Zn}(\text{CNS})_2 + 3 \text{NH}_3$.

Ein Doppelsalz des Quecksilbercyanids mit Selencyankalium zu gleichen Molekülen ¹³⁾ wird durch Vermischen der Lösungen beider Salze als weisser, krystallinischer Niederschlag erhalten, welcher in kaltem Wasser, Alkohol oder Aether nur wenig löslich ist. Das entsprechende Doppelsalz mit Schwefelcyanalkalium $\text{HgCy}_3 + \text{KCyS} + 2 \text{H}_2\text{O}$ scheidet sich aus verdünnten Lösungen in perlmutterglänzenden Blättchen oder feinen Prismen aus ¹⁴⁾.

3. Verbindungen des Quecksilbercyanids mit sauerstoffhaltigen Salzen.

Mit den salpetersauren Salzen des Mangans, Eisens, Kobalts, Nickels, Zinks und Cadmiums bildet das Quecksilbercyanid eine Reihe von Salzen, welchen die allgemeine Formel $2 \text{HgCy}_3 + \text{M N}_3\text{O}_6 + 7 \text{H}_2\text{O}$ zukommt. Diese Salze werden durch Wasser zersetzt, lösen sich aber ohne Zersetzung in Alkohol. Das Mangannitrat bildet ausserdem noch ein zweites Salz $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 + \text{HgCy}_3 + 5 \text{H}_2\text{O}$, dem auch ein gleich zusammengesetztes Kupfersalz entspricht ¹⁵⁾. Ein Doppelsalz von der Zusammensetzung $\text{HgCy}_3 + \text{AgNO}_3 + 2 \text{H}_2\text{O}$ bildet schöne, lange Nadeln, welche bei 100° schmelzen und dann verpuffen ⁹⁾. — Ein Doppelsalz von der Zusammensetzung $3 \text{HgCy}_3 + 2 \text{K}_2\text{CrO}_4$ [$+ 1 \text{H}_2\text{O}$ ⁸⁾] oder $2 \text{HgCy}_3 + \text{K}_2\text{CrO}_4$ ¹⁶⁾ lässt sich durch Vereinigung der Lösungen beider Salze, ferner durch Einwirkung von überschüssiger Cyankaliumlösung auf chromsaures Quecksilberoxydul, wobei sich metallisches Quecksilber ausscheidet ¹⁾, oder endlich durch anhaltendes Kochen von Quecksilberkaliumcyanidlösung mit basisch-chromsaurem Quecksilberoxyd ⁹⁾ erhalten; es bildet schön gelbe Krystalle vom Vol.-Gew. 3,514 bei $21,8^\circ$. Durch Einwirkung von Silbernitrat und Salpetersäure auf dieses Salz erhielt Darby ein schön rothes, nadelförmiges Doppelsalz von der Formel $\text{HgCy}_3 + \text{Ag}_3\text{Cr}_2\text{O}_7$, welches in kaltem Wasser ziemlich schwer, in warmem leichter löslich ist und in der Hitze explodirt ⁴⁾.

Sättigt man concentrirte wässrige Blausäure mit allmählig zugesetztem Quecksilberoxyd unter Umschütteln und behandelt dann die Masse mit siedendem Wasser, so krystallisirt nach dem Abkühlen der Lösung Quecksilbercyanid heraus und aus der Mutterlauge soll sich ein Doppelsalz von Quecksilbercyanid mit oxalsaurem Quecksilberoxydul (?) $4 \text{HgCy}_3 + \text{Hg}_2\text{C}_2\text{O}_4$ in glimmerartigen Blättchen ausscheiden, welche durch Umkrystallisiren gereinigt werden können. Das Salz ist wenig löslich in kaltem, leicht löslich in siedendem Wasser und detonirt beim Erhitzen. Kalilauge scheidet daraus fein zertheiltes Quecksilber aus ¹⁶⁾.

Ausserdem finden sich noch Angaben über Doppelsalze des Quecksilbercyanids mit ameisensaurem Ammoniak ⁴⁾ [$\text{HgCy}_3 + 2(\text{NH}_4 \cdot \text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)$], essigsäurem Natron ⁴⁾ ($\text{HgCy}_3 + 2 \text{Na} \cdot \text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2 + 7 \text{H}_2\text{O}$), unterschwefligsaurem Kali ⁴⁾ ($\text{HgCy}_3 + \text{K}_2\text{S}_2\text{O}_3$), Silbersulfat ⁹⁾ ($2 \text{HgCy}_3 + \text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}$), chromsaurem Kupfer und molybdänsaurem Ammoniak ¹⁵⁾.

Ph.

Quecksilberfahlers ist Tetraëdrit mit wechselndem Gehalte von HgS .

Quecksilberfluoride. Man kennt zwei Verbindungen des Quecksilbers mit dem Fluor, dem Oxydul und Oxyd entsprechend.

Das Quecksilberfluorür (HgF) wird nach Finkener ¹⁾ erhalten, wenn man überschüssiges, frisch gefälltes Quecksilberchlorür in eine Lösung von Fluorsilber einträgt; die Lösung setzt während des Eindampfens kleine, gelbe, ansehnend würfelförmige Krystalle von Quecksilberfluorür ab. Leichter noch erhält man diese Verbindung, wenn man frisch gefälltes kohlen-saures Quecksilberoxydul in Fluorwasserstoffsäure einträgt; zuerst tritt Lösung ein, jedoch bei weiterem Zusatz

Quecksilberfluoride: ¹⁾ Finkener, Ann. Phys. 110, S. 142, 628; 111, S. 246. Gmelin-Kraut, Anorgan. Chem. 3, S. 801, 865. — ²⁾ Ber. 1876, S. 855.

von kohlensaurem Salz scheidet sich die Fluorverbindung als hellgelbes, krystallinisches Pulver aus. Die Verbindung wird theilweise durch Wasser zersetzt in Quecksilberoxydul und Fluorwasserstoffsäure; wird sie in trockner Luft erhitzt, so zersetzt sie sich oberhalb 260° unter Abscheidung von metallischem Quecksilber, während das Glasgefäß stark geätzt wird.

Ueber das Verhalten zu Ammoniak s. den Art. Quecksilberbasen.

Quecksilbersilicofluorid wird leicht erhalten aus einer Lösung von kohlensaurem Quecksilberoxydul in Kieselfluorwasserstoffsäure; es hat die Zusammensetzung $\text{Hg}_2\text{SiF}_6 + 2\text{H}_2\text{O}$ und bildet wasserhelle, prismatische Krystalle.

Quecksilberfluorid (HgF_2) wird erhalten durch Eintragen von trockenem Quecksilberoxyd in einen grossen Ueberschuss von Fluorwasserstoffsäure oder besser durch wiederholte Behandlung von Quecksilberoxydfluorid mit Fluorwasserstoffsäure. Es bildet eine weisse, krystallinische Masse, welche 2 Mol. Wasser enthält und schon bei 50° unter Abscheidung von Quecksilberoxydfluorid, und durch Wasser fast vollständig in Quecksilberoxyd und Fluorwasserstoffsäure zersetzt wird. Ueber das Verhalten gegen Ammoniak s. den Artikel Quecksilberbasen. Wird frisch gefälltes Quecksilberoxyd in Fluorwasserstoffsäure eingetragen oder eine flusssäure Lösung von Quecksilberoxyd langsam eingedampft, so bildet sich Quecksilberoxydfluorid $\text{HgF}_2 \cdot \text{HgO} + \text{H}_2\text{O}$ in Form eines krystallinischen Pulvers oder orangefarbener Krystalle. Die Verbindung wird durch Wasser schon in der Kälte fast vollständig zersetzt in Quecksilberoxyd und Fluorwasserstoffsäure. Ueber 100° erhitzt, schmilzt sie und wird alsdann unter Abscheidung von metallischem Quecksilber zerstört.

Quecksilberfluorosulfid s. Quecksilbersulfid.

Ein basisches Siliciumfluorid $\text{HgSiF}_6 \cdot \text{HgO} + 3\text{H}_2\text{O}$ bildet sich, wenn eine Lösung von Quecksilberoxyd in Kieselfluorwasserstoffsäure abgedampft wird, in Gestalt kleiner nadelförmiger, schwach gelblicher Krystalle, welche durch Wasser in ein sehr lösliches saures Salz und in eine gelbe basischere Verbindung zersetzt werden. Unter 15° scheiden sich aus der durch Abdampfen concentrirten Lösung treppenförmig aneinander gereihte, leicht zerfliessliche, über Schwefelsäure verwitternde Krystalle aus, welche wahrscheinlich das normale Fluorid $\text{HgSiF}_6 + 6\text{H}_2\text{O}$ sind.

Eine Doppelverbindung von Niobfluorid mit Quecksilberfluorid von der Formel $3\text{HgF}_2 + \text{NbF}_5 + 8\text{H}_2\text{O}$ beschreibt Santesson²⁾. Ph,

Quecksilberglanz syn. Tiemannit.

Quecksilberhornerz, Quecksilberhornspath syn. Kalomel.

Quecksilberjodide. Sowohl die dem Oxydul, wie die dem Oxyd entsprechende Jodverbindung des Quecksilbers ist bekannt; ausserdem bildet das Quecksilber noch eine intermediäre Verbindung $\text{HgJ} + \text{HgJ}_2$ und ein Superjodid HgJ_3 .

1) Quecksilberjodür wird leicht erhalten, wenn gleiche Atome Quecksilber und Jod, mit Alkohol befeuchtet, aufs Innigste gemischt werden. Desgl. bildet es sich, wenn Quecksilberjodid mit der erforderlichen Menge Quecksilber, während man gleichfalls mit Alkohol anfeuchtet, zusammengerieben wird. In beiden Fällen enthält das Quecksilberjodür meist noch etwas Jodid, welches durch Behandlung mit Alkohol, welcher das Jodid, nicht aber das Jodür löst, entfernt wird; auch durch eine Lösung von Natriumchlorid²⁾ an Stelle von Alkohol lässt sich das beigemengte Jodid auswaschen. Wird das Gemisch gewogener Mengen von Quecksilber und Jod bei einer 250° nicht übersteigenden Temperatur sublimirt, so erhält man Quecksilberjodür (oder Quecksilberjodür-jodid, s. dieses) in gut ausgebildeten, schön rothen Krystallen, welche nach dem Erkalten gelb werden¹⁾. Auf nassem Wege stellt man Quecksilberjodür dar durch doppelte Zersetzung eines Quecksilberoxydulsalzes, am besten des essigsauren, mit Jodkaliumlösung. Behufs Erzielung eines Präparates, welches frei von Jodid ist, ist es nothwendig, einen Ueberschuss des Quecksilberoxydulsalzes³⁾, welches selbstverständlich möglichst frei von Quecksilberoxydsalz sein muss, zu nehmen und den Niederschlag gegen den Einfluss des Lichtes zu schützen. Erhitzt man eine gesättigte, schwach salpetersäure- und möglichst oxydfreie Lösung von Quecksilberoxydulnitrat mit überschüssigem Jod bis zum Sieden, so bedeckt sich letzteres mit einem gelben Pulver, welches zum Theil gelöst wird. Die überstehende klare Flüssigkeit scheidet, in eine erwärmte Schale abgegossen, in der Kälte und im Dunkeln gelbe, demantglänzende, durchscheinende Blättchen aus, welche krystallisirtes Quecksilberjodür sind: $2\text{HgNO}_3 + \text{J} = \text{HgJ} + \text{Hg}(\text{NO}_3)_2$. Dieselben Krystalle bilden sich ferner, wenn die gesät-

Quecksilberjodide: 1) P. Yvon, Compt. rend. 76, p. 1607; JB. 1873, S. 288. —

2) Williams, Pharm. J. Trans. [3] 3, p. 1015; JB. 1873, S. 288. — 3) A. Stroman,

tigte Lösung von Quecksilberoxydulnitrat in der Kälte vorsichtig mit einer mässig concentrirten Lösung von Jod in Alkohol versetzt und umgeschüttelt wird. Wird die Jodlösung schnell zugesetzt, so entsteht ein gelber, flockiger Niederschlag, welcher ebenfalls reines Quecksilberjodür ist³⁾.

Das Quecksilberjodür besitzt im reinen Zustande eine gelbe Farbe; nach Ströman ist die von früheren Autoren beobachtete grüne Farbe eine Folge schon eingetretener, wenn auch geringfügiger Zersetzung, welche durch Anwendung eines Ueberschusses von Jodkalium bei der Darstellung veranlaßt wird³⁾. Es färbt sich, besonders im feuchten Zustande, schon im zerstreuten Tageslichte allmählig dunkler, zuletzt schwarz und ist in Wasser spurenweise, in Alkohol gar nicht löslich; sein Vol.-Gew. ist 7,64 bis 7,75, die specifische Wärme nach Regnault = 0,0395. Die Krystalle sowohl der sublimirten, wie der auf nassem Wege dargestellten Verbindung gehören dem viergliederigen System an. Setzt man das Quecksilberjodür einer allmählig sich steigenden Hitze aus, so wird es dunkelgelb, dann orange und zuletzt granatroth, welche Farben während des Erkaltes in umgekehrter Reihenfolge wieder auftreten. Es beginnt zwischen 110° und 120° (nach Yvon bei 190°) zu sublimiren, schmilzt bei 290° und siedet bei 310°¹⁾; der Dampf scheint vollständig zu zerfallen in Quecksilber und Quecksilberjodid. Ammoniak und ätzendes Kali färben das Jodür grünlich, in der Hitze schwarz; ebenso wirkt Jodkaliumlösung, welche, im Ueberschuss angewandt, Ausscheidung von metallischem Quecksilber bewirkt, während sich Kaliumquecksilberjodid löst.

2) Quecksilberjodür-jodid⁴⁾ $\text{HgJ} + \text{HgJ}_2$ bildet sich auf nassem Wege, wenn eine Lösung von Quecksilberoxydulnitrat mit Jodkaliumlösung versetzt und der Niederschlag erst dann filtrirt wird, wenn seine grüne Farbe in eine gelbe übergegangen ist, ferner, wenn Quecksilberoxydulnitrat mit Jodkaliumlösung, in welcher $\frac{1}{2}$ Atom Jod aufgelöst ist, gefällt wird. Auf trockenem Wege erhält man es durch Zusammenreiben von 3 Mol. Quecksilberjodid und 1 At. Quecksilber, sowie bei der Sublimation von Quecksilberjodür. Es besitzt eine gelbe Farbe, welche bei jedesmaligem Erhitzen carminroth wird, ist schmelzbar und sublimirt alsdann in dunkelcarminrothen Krystallen, welche in der Kälte wieder gelb werden. Am Lichte färbt es sich dunkler. Wässrige Jodwasserstoffsäure und Lösungen von Jodmetallen nehmen zuerst Quecksilberjodid auf und hinterlassen Quecksilberjodür, welches alsdann auch in sich lösendes Jodid und sich abscheidendes metallisches Quecksilber zerlegt wird. Weingeist entzieht der Verbindung kein Jod.

3) Quecksilberjodid HgJ_2 wird am leichtesten rein erhalten durch wechselseitige Zersetzung einer Lösung von Quecksilberchlorid mit einer Lösung von Kaliumjodid. Wenn man 1 At. Quecksilber mit 2 At. Jod unter Weingeist zusammenreibt, so bildet sich zwar auch Quecksilberjodid, jedoch ist diese Methode zur Darstellung weniger zu empfehlen, weil das Präparat meist noch freies Jod und etwas Quecksilberjodür enthält.

- Ber. 1887, S. 2818. — ⁴⁾ Gmelin-Kraut 3, S. 771. — ⁵⁾ Köhler, Ber. 1879, S. 608, 1234. — ⁶⁾ G. F. Rodwell u. H. M. Elder, Lond. R. Soc. Proc. 28, p. 284; JB. 1879, S. 300. — ⁷⁾ R. Weber, Ann. Phys. 100, S. 127. — ⁸⁾ Schiff, Ann. Chem. 108, S. 21; J. W. Clarke, Ber. 1878, S. 1504. — ⁹⁾ Oppenheim, Ber. 1869, S. 571. — ¹⁰⁾ E. Bourgoin, Ann. ch. phys. [6] 3, p. 429; JB. 1884, S. 443. — ¹¹⁾ Rosenfeld, Ber. 1880, S. 1475. — ¹²⁾ Fr. Gramp, Ber. 1874, S. 1721. — ¹³⁾ K. Kraut, Ber. 1885, S. 3461. — ¹⁴⁾ H. Rose, Ann. Phys. 118, S. 165. — ¹⁵⁾ Boullay, Ann. ch. phys. 34, p. 343. — ¹⁶⁾ Kékulé, Ann. Chem. Suppl. 2, S. 101; JB. 1882, S. 610. — ¹⁷⁾ Gmelin-Kraut 3, S. 775, 777, 832, 853, 858, 861, 862, 864, 881, 888. — ¹⁸⁾ A. Oppenheim, Ber. 1869, S. 571. — ¹⁹⁾ Groth, Ebend. 1869, S. 574. — ²⁰⁾ C. Rohrbach, Ann. Phys. [2] 20, S. 169. — ²¹⁾ F. W. Clarke, Ber. 1878, S. 1504. — ²²⁾ J. M. Thomsen u. W. Bloxam, Chem. Soc. J. 41, p. 379; JB. 1882, S. 69. — ²³⁾ Caventou u. Willm, Ber. 1870, S. 143; Ph. Hess, Dingl. pol. J. 218, S. 183; Meusel, Ber. 1870, S. 123; R. Böttger, JB. 1876, S. 162. — ²⁴⁾ F. W. Clarke u. A. E. Heighway, Sill. Am. J. [3] 14, p. 281. — ²⁵⁾ Lea, Ebend. [3] 7, p. 34; T. Orme, Chem. News 30, p. 205; JB. 1874, S. 243. — ²⁶⁾ S. M. Jörgensen, J. pr. Chem. [2] 2, S. 347. — ²⁷⁾ F. W. Clarke u. E. A. Kehler, Am. Chem. J. 5, p. 325; JB. 1883, S. 388. — ²⁸⁾ Jörgensen, J. pr. Chem. [2] 28, S. 209; 20, S. 105. — ²⁹⁾ H. Gerresheim, Ann. Chem. 195, S. 373. — ³⁰⁾ C. A. Cameron u. E. W. Davy, Chem. News 44, p. 63; JB. 1881, S. 294. — ³¹⁾ J. Philipp, Ann. Phys. 131, S. 86. — ³²⁾ A. Loir, Compt. rend. 46, p. 1280; Ann. Chem. 107, S. 234. — ³³⁾ K. Kraut, Ber. 1885, S. 3461; s. auch Gmelin-Kraut 3, S. 828. — ³⁴⁾ J. M. Eder u. G. Ullm, Wien. Acad. Ber. 85, S. 584; JB. 1882, S. 356; Fr. Field, Chem. Soc. J. [2] 1, p. 28; J. pr. Chem. 91, S. 60. — ³⁵⁾ S. M. Jörgensen, J. pr. Chem. [2] 2, S. 347.

Auf nassem Wege dargestellt, bildet das Quecksilberjodid ein prächtig scharlachrothes Pulver, welches, von der gelben Natriumflamme beleuchtet, rein weiss erscheint. Es löst sich leicht in der Auflösung von Jodkalium und krystallisirt aus der heiss bereiteten Lösung, wenn dieselbe langsam erkaltet, in schön rothen Krystallen des viergliederigen Systems, welche isomorph sind mit denen des Quecksilbercyanids¹⁹⁾. Wird das Quecksilberjodid erhitzt, so färbt es sich bei 150°²⁰⁾ [26°²¹⁾] gelb; bei 253° bis 254°²²⁾ schmilzt es zu einer dunkelrothen, bromähnlichen Flüssigkeit, welche alsdann siedet und in Krystallen von schön gelber Farbe sublimirt, welche dem zweigliederigen System angehören und isomorph sind mit denen des Quecksilberchlorids und Quecksilberbromids. Das Quecksilberjodid ist mithin dimorph. Die gelben Krystalle nehmen schon bei gewöhnlicher Temperatur in kürzerer oder längerer Zeit die ursprüngliche Farbe wieder an, indem sie sich in ein Aggregat von rothen Krystallen verwandeln; diese Umwandlung erfolgt sofort, wenn die Krystalle zerdrückt, zerrieben oder nur an einer Stelle geritzt werden. Vermischt man die Lösungen von Quecksilberchlorid und Kaliumjodid, so ist der Niederschlag im ersten Augenblick ebenfalls gelb, wird aber unter der Flüssigkeit, besonders wenn dieselbe erhitzt wird, schnell roth. Aus den Lösungen des Jodids in Alkohol, Aether, Jodkaliumlösung erhält man es von rother Farbe, wenn es sich langsam ausscheidet; dagegen von gelber Farbe, wenn diese Ausscheidung schnell erfolgt; die gelbe Modification ist jedoch auch hier nicht beständig und geht schnell in die rothe über. Besonders schöne, demantglänzende Krystalle mit grünem Reflex werden erhalten, wenn man die Lösung des Quecksilberjodids in siedender, concentrirter Salzsäure langsam erkalten lässt⁶⁾. Bei dem Uebergange der rothen in die gelbe Modification wird Wärme absorbiert, während die umgekehrte Veränderung unter Temperaturerhöhung stattfindet⁶⁾ 7); auch ist die durch die Hitze bewirkte Umwandlung des rothen Jodids in das gelbe von einer merklichen Volumvergrösserung begleitet⁶⁾.

Das Volum-Gewicht des Quecksilberjodids ist nach älteren Angaben 6,2 (Karsten) bis 6,32 (Boullay), nach neueren 5,91⁸⁾; 6,297 bei 0°⁶⁾ und 6,231 bei 10° bis 19°⁸⁾. Die specifische Wärme fand Regnault = 0,042. Der Dampf des Quecksilberjodids ist Anfangs farblos, nimmt aber in Folge eintretender Dissociation in Jod und Quecksilber mit steigender Temperatur violette Färbung an.

In Wasser ist das Quecksilberjodid nur wenig löslich (1 Liter von 17,5° nimmt 0,025 g, von 22° = 0,053 g auf), leichter dagegen in absolutem Alkohol (1 Liter = 11,86 g), Schwefelkohlenstoff und Aether¹⁰⁾. Besonders leicht löst es sich in Lösungen von Jodkalium, Cyankalium, unterschwefligsauren Salzen und auch in Chlorammonium. Die entstehenden Lösungen sind in Folge der Bildung von Doppelsalzen farblos. Siedende concentrirte Salzsäure löst beträchtliche Mengen, welche sich in der Kälte grösstentheils wieder ausscheiden⁶⁾; ähnlich verhält sich concentrirte Essigsäure, besonders Essigsäureanhydrid¹¹⁾. Lässt man Chlor auf Quecksilberjodid einwirken, so bildet sich Quecksilberchlorid und Dreifach-Chlorjod; umgekehrt wird aber auch Quecksilberchlorid oder -bromid, wenn man es mit Jod und Wasser im zugeschmolzenen Rohr auf 250° erhitzt, in Quecksilberjodid umgewandelt. Quecksilberchlorid wird durch rauchende Jodwasserstoffsäure schon in der Kälte völlig in Jodid verwandelt, während letzteres durch concentrirte Salzsäure nicht zersetzt wird¹²⁾. Kochende Salpetersäure von 1,5 Vol.-Gew. verwandelt Quecksilberjodid in unlösliches weisses Quecksilberjodat, eine verdünntere Säure löst es unter Bildung eines Doppelsalzes mit Quecksilberoxydnitrat¹³⁾. Metallisches Zink zersetzt leicht und vollständig unter Abscheidung von metallischem Quecksilber¹⁴⁾.

Wasserstoffquecksilberjodid. Ein Molekül Quecksilberjodid löst sich in der concentrirten, wässrigen Lösung von 1 Mol. Jodwasserstoffsäure, aus welcher Lösung eine Verbindung beider (vermuthlich $\text{HgJ}_2 + \text{HJ}$) in gelben, durchsichtigen Nadeln krystallisirt; dieselbe zerfällt, mit Wasser behandelt, sofort in ihre Bestandtheile und zersetzt sich schon an trockner Luft, indem die Jodwasserstoffsäure verunstet¹⁵⁾. In der concentrirten Lösung des Quecksilberjodids in Jodwasserstoffsäure bringt Schwefelwasserstoff keine Fällung hervor¹⁶⁾.

Quecksilberoxyjodid von der Formel $3\text{HgO} + \text{HgJ}_2$ wird erhalten, wenn beide Körper in dem durch die Formel ausgedrückten Verhältniss zusammengeschmolzen werden oder Quecksilberjodid mit verdünntem Kali erhitzt wird; in letzterem Falle ist ihm überschüssiges Quecksilberoxyd beigemengt.

Ueber das Verhalten des Quecksilberjodids zu Ammoniak s. den Art. Quecksilberbasen.

Quecksilberchlorojodid s. den Art. Quecksilberchloride.

Quecksilbersulfojodid s. den Art. Quecksilbersulfid.

Doppelverbindungen des Quecksilberjodids.

Quecksilberbromojodid ¹⁸⁾ $\text{Hg Br J} = \text{Hg Br}_2 + \text{Hg J}_2$ bildet sich bei der Einwirkung der Jodverbindungen der Alkoholradicale auf in Aceton gelöstes Quecksilberbromid. Schöne, gelbe Krystalle (zweigliederig, isomorph mit Quecksilberbromid und gelbem Quecksilberjodid), welche sich unverändert sublimiren lassen und aus der Lösung in Aether unverändert schuppenförmig krystallisiren; sie schmelzen bei 229°.

Ammoniumquecksilberjodid ¹⁷⁾. Die wässrige Lösung von 2 Mol. Ammoniumjodid löst in der Hitze 3 Mol. Quecksilberjodid auf; aus der erkaltenden Lösung scheidet sich ein Theil des Quecksilberjodids aus und die übrige Flüssigkeit liefert alsdann gelbe, luftbeständige Nadeln des Salzes $\text{NH}_4\text{J} + \text{HgJ}_2 + \text{H}_2\text{O}$. Wasser scheidet aus den Krystallen wieder einen Theil des Quecksilberjodids aus, so dass die Lösung alsdann auf 2 Mol. Jodammonium 1 Mol. Quecksilberjodid enthält; wird die Lösung eingedampft, so erhält man wieder Krystalle von $\text{HgJ}_2 + \text{NH}_4\text{J} + \text{H}_2\text{O}$.

Bariumquecksilberjodid bildet sich bei der Lösung von Quecksilberjodid in Bariumjodid; dieselbe zeichnet sich durch ihr hohes Vol.-Gew. (3,57 bis 3,58) aus ²⁰⁾.

Kaliumquecksilberjodid ¹⁷⁾. Quecksilberjodid löst sich leicht in Jodkaliumlösung, und aus der gesättigten Lösung krystallisirt das Salz $2(\text{HgJ}_2 + \text{KJ}) + 3\text{H}_2\text{O}$ in gelblichweissen Säulen. Man erhält dieselbe Verbindung, wenn man in der Siedehitze Quecksilberjodid in Kali oder Quecksilberoxyd in Jodkalium löst, auch wenn man eine weingeistige Lösung von 2 At. Jod in 1 Mol. Jodkalium mit metallischem Quecksilber schüttelt. Das Salz ist in trockner Luft beständig, in feuchter etwas zerflüsslich und löst sich ohne Zersetzung in Alkohol und Aether; sein Vol.-Gew. ist bei 23,5° = 4,289; bei 22° = 4,254 ²¹⁾; das seiner gesättigten Lösung = 2,4 bis 3,1. Verdünnte stärkere Säuren scheiden sämtliches Quecksilberjodid ab. Behandelt man das Salz mit Wasser, so bleibt ungefähr die Hälfte des Quecksilberjodids zurück, während ein Salz, welches auf 1 Mol. Quecksilberjodid 2 Mol. Jodkalium enthält, und sich auch im krystallisirten Zustande darstellen lässt ²²⁾, in Lösung geht; eine gleich zusammengesetzte Lösung entsteht, wenn die wässrige Lösung von Jod in Jodkalium mit metallischem Quecksilber geschüttelt wird. Die Lösung des Quecksilberjodids in Jodkalium ist ein empfindliches Reagens auf Alkaloide, mit deren Lösungen es gelblichweisse, in Wasser, Säuren und verdünnten Alkalien unlösliche, dagegen in Alkohol und meist in Aether leicht lösliche Niederschläge giebt. Die Lösung giebt ferner mit Ammoniak einen charakteristischen braunen Niederschlag von Dimercurammoniumjodid (s. d. Art. Quecksilberbasen) und dient, mit Kali vermisch, als empfindliches Reagens auf Ammoniumsalze (Nessler's Reagens).

Kupferquecksilberjodür $\text{CuHgJ}_2 = \text{HgJ}_2 + \text{CuJ}$ bildet sich, wenn eine Auflösung von Quecksilberjodid in Jodkalium (zu gleichen Molekülen) mit einer Lösung von Kupfervitriol gefällt wird. Behufs Reinigung wird der Niederschlag mit einer Lösung von unterschwefligsaurem Natron (welche das beigemengte Jod entfernt) ausgewaschen und aus kochender Salzsäure, in welcher er löslich ist, umkrystallisirt. Das Salz ist in der Kälte schön roth gefärbt, wird auf 70° bis 100° erhitzt, dunkelbraun bis schwarz, nimmt aber in der Kälte die ursprüngliche Farbe wieder an ²³⁾. Sein Vol.-Gew. ist bei 15° = 6,1602, bei 13° = 6,1412 ²⁴⁾. Mit Jodsilber und Chlorsilber giebt das Quecksilberjodid ähnliche Doppelverbindungen. Werden die erwärmten Lösungen von Quecksilberjodid, Jodkalium und schwefelsaurem Cuprotetrammonium gemischt, so scheidet sich eine Verbindung von der Formel $\text{CuJ}_2, 2\text{HgJ}_2, 4\text{NH}_3$ aus; die Krystalle müssen schnell mit Wasser und alkoholischem Ammoniak gewaschen und, vor dem Lichte geschützt, getrocknet werden ²⁵⁾. Bei langsamem Erkalten obigen Gemisches werden ebenfalls leicht, zersetzbare, undeutlich ausgebildete blaue Krystalle der Verbindung $\text{CuJ}_2, \text{HgJ}_2, 4\text{NH}_3$ erhalten ¹⁷⁾.

Von anderen Jodmetallen, mit denen das Quecksilberjodid Doppelsalze bildet, sind noch zu erwähnen: Calciumjodid ¹⁷⁾, Cadmiumjodid ($\text{CdJ}_2 + 3\text{HgJ}_2$) ²⁷⁾, Eisenjodür ¹⁷⁾, Magnesiumjodid ¹⁷⁾, Natriumjodid ¹⁷⁾, Strontiumjodid ¹⁷⁾, Zinkjodid ¹⁵⁾ und die Jodide verschiedener Kobalt- und Chrombasen ²⁸⁾. Durch Erhitzen von Jodäthyl mit der Millon'schen Basis auf 100° bildet sich nach Gerresheim ²⁹⁾ die Verbindung $2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{J} + 3\text{HgJ}_2$, gelbe, bei 153° bis 159° schmelzende Krystalle.

Quecksilberjodid-Selencyankalium wird durch Auflösen von Quecksilberjodid in einer alkoholischen Lösung von Selencyankalium dargestellt; farblose, perlmutterglänzende Krystalle, welche wenig in kaltem, leicht in heissem

Wasser oder Alkohol löslich sind ⁸⁰⁾. Ein Doppelsalz von Quecksilberjodid mit Schwefelcyankalium $\text{HgJ}_2 + 2\text{KCyS} + 2\text{H}_2\text{O}$ krystallisirt aus der concentrirten Lösung von Quecksilberjodid in Rhodankalium; es ist gelblichweiss, zerfliesslich und wird durch Wasser unter Abscheidung von Quecksilberjodid zersetzt ⁸¹⁾.

Quecksilberjodid-Aethylsulfid. Wird eine Mischung von Alkohol, Jodäthyl und der Verbindung von Quecksilberchlorid mit Schwefeläthyl (s. S. 1110) in einer zugeschmolzenen Röhre mehrere Stunden auf 100° erhitzt, oder fein gepulvertes Schwefelquecksilber mit Alkohol und Jodäthyl in derselben Weise behandelt, so erhält man eine Verbindung von Quecksilberjodid mit Schwefeläthyl: $\text{HgJ}_2 + (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S}$; dieselbe ist gelb, schmilzt bei 110° und zersetzt sich bei 180° in Schwefeläthyl und Quecksilberjodid. Die ebenso darstellbare Methylverbindung $\text{HgJ}_2 + (\text{CH}_3)_2\text{S}$ schmilzt bei 87° und zersetzt sich bei 165° ⁸²⁾.

Quecksilberjodonitrat. Quecksilberjodid löst sich, wenn es mit Salpetersäure vom Vol.-Gew. 1.3 gekocht wird, vollständig auf, und aus der jodhaltigen Flüssigkeit krystallisiren nach einiger Zeit weisse, glänzende Blätter der Verbindung $\text{HgJ}(\text{NO}_3) = \text{HgJ}_2 + \text{Hg}(\text{NO}_3)_2$. Dieselbe bildet sich auch, wenn Jod zu der kochenden Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd gesetzt, oder letztere mit Quecksilberjodid gesättigt wird. Wasser zersetzt die Verbindung unter Abscheidung von Quecksilberjodid ⁸³⁾.

Quecksilberjodosulfat bildet sich, wenn Quecksilberjodür (weniger gut Quecksilberjodid) mit concentrirter Schwefelsäure erhitzt wird. Es hat die Zusammensetzung $\text{Hg}_2\text{J}_2\text{SO}_4 = \text{HgJ}_2 + \text{HgSO}_4$ und bildet schöne, weisse, seiden-glänzende Krystalle, welche sich ohne Zersetzung mit starkem Weingeist waschen lassen, durch Wasser, sowie in der Hitze, jedoch in Quecksilberjodid und schwefelsaures Quecksilberoxyd zersetzt werden ¹⁷⁾.

Quecksilberjodid löst sich endlich in einer Auflösung von unterschwefligsaurem Natron im Verhältniss von 1 Mol. Quecksilberjodid zu 2 Mol. unterschwefligsaurem Natron. Das Salz $\text{HgJ}_2 + 2\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, welches in dieser Lösung anzunehmen ist, lässt sich jedoch nicht in fester Form erhalten. Die farblose Lösung ist sehr leicht zersetzbar und scheidet, besonders in der Wärme, rothes Quecksilbersulfid ab ⁸⁴⁾.

4) Ein Superjodid des Quecksilbers von der Zusammensetzung HgJ_6 entsteht als brauner, krystallinischer Niederschlag, wenn man zu einer weingeistigen, auf 50° erwärmten Lösung von Jod in Jodkalium (KJ_3) zuerst einen Ueberschuss von Quecksilberchloridlösung, dann kaltes Wasser hinzusetzt und das Ganze $\frac{1}{4}$ Stunde sich selbst überlässt oder das Gemisch der erwärmten Lösungen ohne Zusatz von kaltem Wasser langsam abkühlt; in letzterem Falle erhält man die Verbindung (jedoch gemengt mit Quecksilberjodid) in deutlichen Krystallen, welche denen des gelben Quecksilberjodids gleichen. Dieselben sind etwas dichroitisch, werden durch Weingeist, wässrige Kaliumjodidlösung oder längeres Auswaschen mit Wasser zersetzt und verlieren an der Luft nach und nach Jod ⁸⁵⁾. Ph.

Quecksilberlebererz s. Quecksilbersulfid.

Quecksilberlebererz, Quecksilber-Schwefellebererz s. Zinnober.

Quecksilberlegirungen. Das Quecksilber verbindet sich leicht mit anderen Metallen; die entstehenden Metallgemische werden Amalgame genannt. Man erhält sie meist durch directe Vereinigung, welche häufig durch die Anwesenheit verdünnter Säure unterstützt wird. Einige Amalgame entstehen auch, wenn Quecksilber zu der Lösung eines Metallsalzes (z. B. Silbernitrat) gesetzt oder das Metall in die Lösung eines Quecksilbersalzes gebracht wird. Die an Quecksilber reichen Amalgame sind gewöhnlich flüssig, diejenigen, welche weniger enthalten, fest und häufig krystallisirt. Ob die Amalgame chemische Verbindungen oder nur Metallgemische sind, lässt sich nicht mit genügender Sicherheit beantworten. Für die erstere Ansicht spricht u. a. der Umstand, dass ihre Bildung unter Umständen unter bedeutender Wärmeentwicklung stattfindet. Andererseits erfolgt jedoch die Vereinigung vieler Metalle mit Quecksilber unter Bindung von Wärme, wie solche bei der Lösung von Salzen in Wasser einzutreten pflegt. Gegen die Auffassung, dass die Amalgame chemische Verbindungen seien, fällt besonders der Umstand ins Gewicht, dass es nicht gelingt, aus Amalgamen, welche überschüssiges Quecksilber enthalten, durch allmähliches Verdunsten des letzteren, Verbindungen von bestimmter Zusammensetzung zu erhalten, da schon bei Temperaturen, welche den Siedepunkt des Quecksilbers nur wenig übersteigen, fast sämmtliches Quecksilber

Quecksilberlegirungen: 1) V. Merz u. W. Weith, Ber. 1881, S. 1438. — 2) Joule, Mem. Manch. Lit. Phil. Soc. [3], p. 2.

entweicht¹⁾. Aus einigen Amalgamen lässt sich schon durch Anwendung eines hohen Druckes alles Quecksilber auspressen²⁾.

Mehrere Amalgame finden technische Verwendung. So wird Zinnamalgam zur Belegung von Spiegeln benutzt; ein Zink und Zinn enthaltendes Amalgam dient als Ueberzug der Reibkissen bei Elektrisirmaschinen (Kienmayer's Amalgam), die Amalgame des Cadmiums und Kupfers (Pettenkofer's Amalgam) zum Ausfüllen hohler Zähne, zum Abklatschen von Medaillen u. s. w. Gold- und Silberamalgam finden für die Zwecke der Vergoldung und Versilberung Verwendung; die Eigenschaft des Goldes und Silbers, sich leicht mit Quecksilber zu veramalgamiren, wird ferner im Grossen benutzt zur Extraction und Gewinnung dieser edeln Metalle aus ihren Erzen.

Die Eigenschaften der einzelnen Amalgame sind bei den betreffenden Metallen abgehandelt. Ph.

Quecksilbermercaptid s. Quecksilbersulfid.

Quecksilbermethyl s. Quecksilberradical.

Quecksilbermoör s. Quecksilbersulfid.

Quecksilbernitrid, Stickstoffquecksilber, Trimercuramin, N_2Hg_3 . Nach Plantamour erhält man diesen Körper, wenn man trocknes Ammoniak in der Kälte über gelbes, also durch Fällung bereitetes, Quecksilberoxyd bis zur Sättigung leitet und die entstandene Verbindung (s. den Art. Quecksilberbasen) unter fortwährendem Ueberleiten von Ammoniakgas auf 150^0 (nach Hirzel 100^0 , wobei sich jedoch nach Weil Dimercurammoniumoxyd N_2Hg_4O bildet) so lange erhitzt, als sich noch Wasser bildet. Etwas beigemengtes Quecksilberoxyd wird dem Producte durch verdünnte Salpetersäure entzogen. Das Quecksilbernitrid ist ein braunes Pulver, welches in der Hitze oder durch den Schlag eines Hammers heftig, unter gleichzeitiger Lichtentwicklung explodirt; auch durch Berührung mit concentrirter Schwefelsäure erfolgt in Folge der hierdurch erzeugten starken Wärmeentwicklung Detonation. In Salzsäure sowohl wie in concentrirter Salpetersäure löst sich das Quecksilbernitrid auf.

Die von Mitscherlich durch Erhitzen des weissen, schmelzbaren Präcipitats erhaltene rothe Verbindung ist vielleicht als eine Verbindung des Quecksilbernitrids mit Quecksilberchlorid von der Formel $N_2Hg_3 + 2HgCl_2$ aufzufassen. Ueberhaupt lassen sich das Dimercurammoniumoxyd sowie viele Salze desselben als Verbindungen von Quecksilbernitrid mit Quecksilberoxyd oder Quecksilberoxydsalzen betrachten, z. B. $N_2Hg_4O = N_2Hg_3 + HgO$; $NHg_2Cl = N_2Hg_3 + HgCl_2$. (Frühere Ansicht von Rammelsberg u. Hirzel, s. den Art. Quecksilberbasen). Ph.

Quecksilberoxyde. Das Quecksilber bildet mit Sauerstoff zwei Verbindungen: Quecksilberoxydul (Hg_2O) und Quecksilberoxyd (HgO).

Das Quecksilberoxydul erhält man, wenn man die Lösung eines Quecksilberoxydsalzes oder Quecksilberchlorür mit Kali oder Natron zusammenbringt; der Niederschlag muss bei Ausschluss des Lichtes ausgewaschen und getrocknet werden. Das Quecksilberoxydul ist ausserordentlich leicht zersetzbar und nicht in reinem Zustande darzustellen, da es sich schon während des Auswaschens stets, wenigstens theilweise in metallisches Quecksilber und Quecksilberoxyd zerlegt; befördert wird diese Zersetzung durch Reiben im Mörser. Nach neueren Beobachtungen oxydirt es sich ausserdem an der Luft, besonders im feuchten Zustande zu Quecksilberoxyd¹⁾. Das Quecksilberoxydul ist ein braunschwarzes bis schwarzes, geschmack- und geruchloses Pulver, welches in der Glühhitze in Quecksilber und Sauerstoff zerfällt. Es ist eine starke Base und bildet, mit Säuren zusammengebracht, die Quecksilberoxydulsalze. Kocht man es mit Jodkaliumlösung, so erhält man metallisches Quecksilber und Quecksilberkaliumjodid geht in Lösung; bei Ueberschuss des Oxyduls bildet sich auch Quecksilberjodür. Vermischt man die alkoholischen Lösungen von salpetersaurem Quecksilberoxydul und Aetzkali, nachdem man sie auf -40^0 abgekühlt hat, so entsteht ein lichtumbrärfarbiger, flockiger Niederschlag, welcher Quecksilberoxydulhydrat zu sein scheint²⁾.

Die Quecksilberoxydulsalze werden erhalten durch Auflösen von Quecksilber in Säuren (z. B. das Nitrat), durch Behandlung des Oxyduls (oder Carbonats) mit Säuren, durch Einwirkung von metallischem Quecksilber auf Quecksilberoxydsalze,

Quecksilbernitrid: ¹⁾ Plantamour, Ann. Chem. 40, S. 115; Weyl, Ann. Phys. 131, S. 524; Hirzel, Ann. Chem. 84, S. 258.

Quecksilberoxyde: ¹⁾ W. Bruns u. O. v. d. Pfordten, Ber. 21, S. 2010. — ²⁾ G. B. Bird, Am. Chem. J. 8, p. 426; Ber. 1887, S. 163. — ³⁾ Echols, Chem. News 44,

endlich durch doppelte Zersetzung. Von den bekannteren Salzen ist nur das Nitrat in beträchtlicher Menge in Wasser löslich, während das Sulfat und Acetat schwer löslich, das Chlorür, Bromür und Jodür sowie die Salze der meisten übrigen Säuren unlöslich sind. Das Nitrat, zum Theil auch das Sulfat und Acetat werden durch Wasser in ein unlösliches basisches und ein lösliches saures Salz zerlegt; ausserdem kann, besonders wenn die Salze mit Wasser gekocht werden, eine theilweise Zersetzung in Metall und Oxydsalz eintreten. Die in Wasser unlöslichen Salze lösen sich meist in verdünnter Salpetersäure. Die neutralen Quecksilberoxydsalze rüthen Lackmus und schmecken metallisch; sie wirken sehr heftig auf den menschlichen Körper.

Die Auflösungen der Quecksilberoxydsalze verhalten sich gegen Reagentien, wie folgt: Kaliumhydroxyd erzeugt einen schwarzen, im Ueberschuss des Fällungsmittels unlöslichen, in Salpetersäure leicht löslichen Niederschlag von Quecksilberoxydul. Ammoniak giebt ebenfalls einen schwarzen Niederschlag (s. Quecksilberbasen), der in verdünnter Salpetersäure unlöslich, durch Kochen mit derselben gelöst wird. Dieselbe Einwirkung üben Kali und Ammoniak auf die unlöslichen Quecksilberoxydsalze. Kohlensaures Kali oder Natron bewirkt einen schmutzig gelben, beim Kochen schwarz werdenden und in einem grossen Ueberschuss des Fällungsmittels löslichen Niederschlag; ähnlich verhält sich kohlensaures Ammoniak. Phosphorsaures Natron, Oxalsäure und oxalsäure Alkalien bewirken weisse Niederschläge von phosphorsaurom, resp. oxalsaurom Quecksilberoxydul; deagl. fällt verdünnte Schwefelsäure, sowie essigsaures Natron aus nicht zu verdünnten Auflösungen weisses, schwer lösliches Sulfat, resp. Acetat. Chromsaures Kali erzeugt einen rothen, Kaliumeisencyanür einen weissen, Kaliumeisencyanid einen rothbraunen Niederschlag, welcher nach längerer Zeit weiss wird. Schwefelwasserstoff und Ammoniumhydrosulfür geben auch in geringer Menge einen schwarzen Niederschlag, welcher aus einem Gemisch von Quecksilbersulfid und metallischem Quecksilber besteht und sich in Schwefelkalium unter Zurücklassung des letzteren löst; aus dieser Lösung wird durch Salzsäure schwarzes Quecksilbersulfid gefällt. Chlorwasserstoffsäure, ebenso wie die Lösungen von Chlormetallen, erzeugt, selbst in verdünnten Lösungen, einen weissen Niederschlag von Quecksilberchlorür, welcher in verdünnten Säuren unlöslich und durch Ammoniak geschwärzt wird. Jodkalium bewirkt einen grünlichgelben Niederschlag, welcher durch einen grösseren Zusatz des Fällungsmittels eine schwärzliche Farbe annimmt und im Ueberschuss desselben unter Abscheidung von metallischem Quecksilber löslich ist. Metallisches Zink, Kupfer, Cadmium, Eisen, Zinn, Blei, Wismuth, Antimon, Arsen, ferner Phosphor, schweflige Säure, Eisenvitriol, Zinnchlorür, sowie viele organische Substanzen scheiden aus den Lösungen der Quecksilberoxydsalze in der Kälte oder in der Wärme metallisches Quecksilber aus; eine schwach angesäuerte Lösung erzeugt auf einem Kupferblech einen schwarzen Fleck, welcher, mit einem Tuch gelinde gerieben, silberweisse Farbe annimmt und bei schwachem Erhitzen wieder verschwindet. — Cyanwasserstoffsäure und Cyankalium fällen die Hälfte des Quecksilbers unter Bildung von Quecksilbercyanid. — Werden Quecksilberoxydsalze in einer Glasröhre, welche an einem Ende zugeschmolzen ist, mit trockner Soda gemengt, geglüht, so sublimirt Quecksilber als grauer Anflug, in welchem sich leicht durch Berührung mit einem Glasstabe (bei kleineren Mengen mittelst einer Loupe) sichtbare Quecksilberkügelchen bilden. Diese Reaction, sowie das Verhalten gegen Kupferblech dient häufig zur Erkennung von Quecksilber.

Quecksilberoxyd (HgO). Dasselbe war schon den Arabern im 8. Jahrhundert bekannt; Geber und später Richard Lull lehrten es durch Erhitzen des salpetersauren Quecksilberoxyds, und Boyle gegen Ende des 17. Jahrhunderts durch Erhitzen des Quecksilbers an der Luft darstellen. — Das Quecksilberoxyd bildet sich, wenn man Quecksilber längere Zeit an der Luft bis zu seinem Siedepunkt erhitzt, ferner durch Zersetzung des salpetersauren oder schwefelsauren

p. 189; JB. 1881, S. 1138. — ⁴) Nordenskiöld, Ann. Phys. 114, S. 112. — ⁵) Desclouzeaux, Ann. ch. phys. [4] 20, p. 201; JB. 1871, S. 334. — ⁶) Rammelsberg, Berl. Acad. Ber. 1888, S. 173; vergl. auch Gmelin-Kraut 3, S. 745. — ⁷) Bineau, Compt. rend. 61, p. 509; J. pr. Chem. 67, S. 219; Wallace, Chem. Gaz. 1858, p. 345. — ⁸) J. Fonberg, Ann. ch. phys. [4] 1, p. 300; Chem. Centr. 1884, S. 901. — ⁹) Lipmann, Ber. 1874, S. 1775; Ann. Phys. 66, S. 302; Rammelsberg, Ann. Phys. 48, S. 182. — ¹⁰) H. Debray, Compt. rend. 94, p. 1222; JB. 1882, S. 355. — ¹¹) G. André, Compt. rend. 104, p. 431; Ber. 1887, S. 161; H. Klinger, Ber. 1883, S. 997. — ¹²) St. Meunier, Compt. rend. 60, p. 557, 1232; Chem. Centr. 1865, S. 365, 794. — ¹³) Beketow, Ber. 1883, S. 1854. — ¹⁴) H. Rose, Ann. Phys. 70, S. 311.

Quecksilberoxyds in der Hitze, endlich auf nassem Wege durch Fällung eines Quecksilberoxydsalzes mit Kali. Die directe Vereinigung des Quecksilbers mit Sauerstoff erfolgt nur schwierig (bei 450° ³); behufs Darstellung grösserer Mengen muss man das Metall 3 bis 4 Wochen in einem weiten, mit Luft gefüllten, mit einer langen, lose schliessenden Röhre versehenen Kolben bis zum Sieden erhitzen. Das so erhaltene Product führt den Namen *Mercurius praecipitatus per se*. Durch Zersetzung des salpetersauren Quecksilberoxyds mittelst höherer, langsam steigender Temperatur erhält man den *Mercurius praecipitatus ruber*.

Das auf trockenem Wege dargestellte Quecksilberoxyd bildet schöne, lebhaft rothe, glänzende Schuppen, welche mehr oder weniger krustenartig zusammenhängen oder ein mattes, ziegelrothes Pulver; durch Zerreiben nimmt es in jedem Falle eine hell pomeranzengelbe Farbe an. Es krystallisirt im zweigliederigen (zwei- und eingliederigen ⁶) System, isomorph mit Bleioxyd ⁴). In der Hitze färbt es sich dunkler roth, bis bräunlichroth, nimmt aber beim Erkalten die ursprüngliche Farbe wieder an. Das auf nassem Wege dargestellte Oxyd, welches, entgegen früheren Angaben, stets wasserfrei ist ⁶), besitzt eine gelbe Farbe. Man hat in Folge dessen zwei Modificationen des Quecksilberoxyds, eine gelbe und rothe unterschieden. In der That zeigen beide Reagentien gegenüber merkbare Unterschiede; jedoch sind dieselben in den meisten Fällen darauf zurückzuführen, dass das gelbe Quecksilberoxyd feiner vertheilt und daher angreifbarer ist, z. B. durch Säuren bedeutend leichter gelöst wird. Bemerkenswerth ist aber in dieser Beziehung das Verhalten beider Modificationen gegen Quecksilberchlorid (s. Quecksilberchloride), insofern, als aus den gebildeten Oxychloriden häufig durch Kali das Quecksilberoxyd in derselben Modification abgeschieden wird, in der es angewandt worden ist. Auf nassem Wege erhält man die rothe Modification durch längeres Auswaschen des essigsauren oder salpetersauren Quecksilberoxyds. Auch aus der Lösung von Quecksilberchlorid, welche mit einer grossen Menge von Chlornatrium versetzt ist, fällt in der Siedehitze durch Kali nach längerer Zeit rothes, krystallinisches Oxyd nieder ¹⁰).

Das Quecksilberoxyd besitzt bei mittleren Temperaturen ein Volumgewicht 11 bis 11,29 ⁶); seine specif. Wärme ist gleich 0,049 (Neumann), 0,052 (Regnault), 0,053 (Kopp). In Wasser ist es in kleinen Mengen löslich ⁷); die wässrige Lösung schmeckt stark metallisch, reagirt nicht auf Lackmuspapier, wohl aber deutlich alkalisch auf Zusatz von Chlornatriumlösung; sie wird durch Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium gebräunt und durch Ammoniak merklich getrübt. Das Quecksilberoxyd ist ausserordentlich giftig und verhindert die Fäulniss organischer Stoffe; an der Luft, besonders im Lichte schwärzt es sich allmählig in Folge von theilweiser Reduction; in der Glühhitze verflüchtigt es sich, indem es sich (bei 530°) ⁸) in Quecksilber und Sauerstoff zersetzt. Die meisten Säuren lösen Quecksilberoxyd mit Leichtigkeit auf; desgl. ist es löslich in Jodkalium unter Bildung von Kaliumquecksilberjodid, in Chlorammonium und in Chlormagnesium. Chlorbarium, Chlorstrontium, Chlorkalcium lösen in der Siedehitze gleichfalls Quecksilberoxyd, jedoch nur schwierig; aus diesen Lösungen scheiden sich beim Erkalten Verbindungen des Quecksilberoxyds mit dem Chlormetall, welche die Zusammensetzung $\text{HgO} \cdot \text{BaCl}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{HgO} \cdot \text{SrCl}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ und $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{HgO} + 4\text{H}_2\text{O}$ ¹¹) haben, aus. Die Löslichkeit des Quecksilberoxyds in den vorgenannten Salzen wird erleichtert, wenn die frei gewordenen Erden durch gleichzeitig eingeleitete Kohlensäure entfernt werden ⁸). Lösungen von sauerstoffhaltigen Salzen werden durch Quecksilberoxyd gar nicht oder nur unvollständig zersetzt. Chlorgas bildet mit Quecksilberoxyd unterchlorige Säure und Quecksilberoxychlorid; durch Einwirkung von Jod auf Quecksilberoxyd bei Gegenwart von Wasser oder Alkohol entsteht ein Gemenge von Quecksilberjodid und Quecksilberjodat ⁹). Oxydirbare Körper, wie Phosphor, Schwefel, Kalium, Natrium, Zinkfeile, Zinnfeile, Antimoonpulver zersetzen das Quecksilberoxyd mit Heftigkeit; bei Gegenwart von Wasser wird es leicht zu Metall oder Oxydul reducirt, durch phosphorige Säure, Zinnchlorür, Eisenoxydul, Eisenoxydulsalze, sowie durch erhitze Zuckerköhlungs.

Das Quecksilberoxyd ist eine Base und bildet mit Säuren leicht Salze; doch scheint es starken Basen gegenüber die Rolle einer Säure spielen zu können. Es löst sich in schmelzendem Kali auf und aus der gesättigten Lösung erhält man bei langsamem Erkalten eine violettbraune Masse und nach dem Auslaugen mit Wasser ein schweres, violettes, krystallinisches und ein leichteres graugrünes Pulver, welche durch Schlämmen getrennt werden können. Beide werden durch Wasser zersetzt. Das violette Pulver, mit absolutem Alkohol gewaschen, ist ein Gemenge von amorphem Quecksilberoxyd und einer krystallisirten Verbindung $\text{K}_2\text{Hg}_2\text{O}_3$, welche, unter dem Mikroskop betrachtet, durchsichtige, rhombische Octaeder bildet und das Volumgewicht 10,3 besitzt. Die Zusammensetzung des

graugrünen Pulvers konnte nicht festgestellt werden. Gegen Natriumhydroxyd verhält sich Quecksilberoxyd ähnlich¹²⁾. Eine Verbindung Na_2HgO_2 von grau-weißer Farbe soll sich bilden, wenn Quecksilberoxyd im eisernen Tiegel mit Natriumamalgam erhitzt wird¹³⁾. Eine Verbindung von Quecksilberoxyd mit Kalk soll sich ferner in gelben, durchsichtigen Krystallen abscheiden, wenn man Quecksilberoxyd mit Kalk und Wasser kocht und die Lösung bis zur Krystallisation eindampft.

Ueber das Verhalten des Quecksilberoxyds gegen Ammoniak s. den Artikel Quecksilberbasen.

Die Quecksilberoxydsalze werden erhalten durch Auflösen des Oxyds in Säuren, oder des Metalles in heisser überschüssiger Schwefelsäure, Salpetersäure und in Königswasser, ferner durch Oxydation von Quecksilberoxydulsalzen mittelst Salpetersäure, Chlor oder Brom, endlich durch doppelte Zersetzung. Die Haloidsalze entstehen auch durch directe Vereinigung der Elemente. Die neutralen Salze, welche nicht färbende Säuren enthalten, sind farblos, die basischen meist gelb gefärbt; sie schmecken metallisch widrig und sind sehr giftig. Wasser, besonders heisses, zersetzt das schwefelsaure und salpetersaure Oxyd in sich lösendes saures und ungelöst bleibendes basisches Salz; die Haloidverbindungen werden durch Wasser nicht zersetzt. Die in Wasser unlöslichen Salze lösen sich sämmtlich in Salzsäure oder Salpetersäure, meist auch in Chlorammonium oder Ammoniumnitrat. Die Lösungen der Salze mit Sauerstoffsäuren röthen stark Lackmuspapier; die der Haloidverbindungen reagieren gleichfalls sauer, wenn auch nur schwach, zeigen jedoch neutrale Reaction, wenn sie mit den entsprechenden Haloidsalzen des Kaliums oder Natriums vermischt werden. Ueberhaupt zeigen die Lösungen des schwefelsauren und salpetersauren Oxyds zum Theil wesentlich andere Reactionen, als die der Haloidsalze.

Fixe Alkalien fällen zunächst rothbraune basische Salze, welche durch überschüssiges Kali in gelbes Oxyd verwandelt werden; bei Anwesenheit von grösseren Mengen anderer Salze oder von viel freier Säure entsteht der Niederschlag nicht oder erst nach längerer Zeit. Sind Ammoniaksalze zugegen, so ist der Niederschlag weiss; bei Gegenwart von organischen Stoffen ist er mitunter in Folge von Reduction schwarz. Quecksilbercyanid wird durch Kali überhaupt nicht gefällt. — Ammoniak, sowie kohlen-saures Ammoniak erzeugt einen weissen Niederschlag (s. Quecksilberbasen); eine Auflösung des Nitrats, welche viel freie Säure enthält, giebt mit Ammoniak keinen Niederschlag. Kohlensaures Kali oder Natron fällen rothbraune, basische Salze; ebenso verhalten sich die Bicarbonate gegen das Nitrat und Sulfat, während Quecksilberchlorid mit Bicarbonaten nur dann einen Niederschlag giebt, wenn es im Ueberschuss vorhanden ist. — Bariumcarbonat fällt aus der Lösung des schwefelsauren oder salpetersauren Quecksilberoxyds sogleich alles Quecksilber als braunes, basisches Salz; Quecksilberchlorid wird selbst beim Kochen nicht gefällt. — Kaliumdichromat erzeugt mit Quecksilberchlorid keinen Niederschlag, mit den Lösungen von Nitrat und Sulfat, falls dieselben nicht zu verdünnt sind, gelbrothes, chromsaures Quecksilberoxyd, leicht in Salzsäure oder Salpetersäure löslich; ebenso fällen phosphorsaures Natron und Oxalsäure aus den Lösungen des Nitrats und Sulfats, nicht aber aus der des Chlorids phosphorsaures, resp. oxalsaures Quecksilberoxyd. — Setzt man zur Lösung eines Quecksilberoxydsalzes Schwefelwasserstoffwasser oder die Lösung eines Schwefelalkalimetalles, so erhält man, wenn das Quecksilbersalz in grossem Ueberschuss vorhanden ist, einen weissen Niederschlag; derselbe wird auf weiteren Zusatz des Reagens gelb, dann braun, endlich schwarz und besteht alsdann aus Schwefelquecksilber. Letzteres ist in Salzsäure, sowie in Salpetersäure unlöslich, dagegen leicht löslich in Königswasser; auch die Lösung von Schwefelkalium oder Schwefelnatrium löst leicht Schwefelquecksilber zu einer farblosen Flüssigkeit, aus welcher es durch Salzsäure, sowie durch Chlorammonium wieder mit schwarzer Farbe abgeschieden wird. Eine mit viel Chlor-natrium versetzte Lösung von Quecksilberchlorid, in der Kali keinen Niederschlag erzeugt, wird auch durch Schwefelwasserstoff nicht oder nur unvollständig gefällt. — Jodwasserstoff, sowie Jodkalium erzeugt einen im ersten Augenblick gelben, aber schnell schön roth werdenden Niederschlag von Quecksilberjodid, welcher sowohl im Ueberschuss von Quecksilberchlorid, wie von Jodkalium löslich ist. — Aus den Lösungen der Quecksilberoxydsalze wird durch dieselben Stoffe, welche auf Quecksilberoxydulsalze reducirend wirken, Metall gefällt, in den meisten Fällen nach vorhergehender Reduction zu Oxydulsalz. Die Reduction wird häufig verhindert durch die Anwesenheit von viel Salzsäure oder Chloralkalien. — Aus den mit Salpetersäure oder Schwefelsäure versetzten Lösungen von schwefelsaurem und salpetersaurem Quecksilberoxyd, ebenso aus der nicht angesäuerten Lösung des Quecksilberchlorids wird leicht alles Quecksilber metal-

lisch durch Zink niedergeschlagen, ohne sich mit letzterem zu amalgamiren; in einer angesäuerten Lösung des Quecksilberchlorids amalgamirt sich das Zink schnell und das Quecksilber wird erst nach längerer Zeit, mit Zink verbunden, gefällt¹⁴⁾. — Gegen Kupferblech, sowie gegen Natriumcarbonat (in Glühhitze) verhalten sich die Quecksilberoxydsalze wie die Quecksilberoxydulsalze.

Quecksilberphosphide. Phosphor und Quecksilber verbinden sich nicht direct mit einander¹⁾; bei der Einwirkung von Phosphor auf Quecksilberoxyd oder Quecksilbersalze scheinen Phosphorverbindungen des Quecksilbers zu entstehen, welche jedoch nicht näher untersucht sind²⁾. — Leitet man Phosphorwasserstoff durch die Lösungen von Quecksilberoxydsalzen, so entstehen Niederschläge, welche den Verbindungen zu entsprechen scheinen, welche unter ähnlichen Verhältnissen durch Ammoniak erzeugt werden. In der Lösung von Quecksilberchlorid entsteht zuerst ein gelber, dann rother, zuletzt brauner Niederschlag. Der gelbe Niederschlag [nach H. Rose: $2(\text{PHg}_2\text{Cl} + \text{HgCl}_2) + 3\text{H}_2\text{O}$] besitzt nach Aschan³⁾ die Zusammensetzung: $3\text{PHg}_2\text{Cl} + 2\text{HgCl}_2$, während der rothe nach der Formel $\text{PHg}_2\text{Cl} + \text{HgCl}_2$ zusammengesetzt und der braune als das reine Mercurphosphoniumchlorid PHg_2Cl aufzufassen ist. Die letztere Verbindung geht durch Schütteln mit alkoholischer Quecksilberchloridlösung in die anderen Verbindungen über. Sie sind sämtlich leicht zersetzbar und müssen daher schnell mit kaltem Wasser gewaschen und im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet werden⁴⁾. Die gelbe Verbindung zerfällt nach H. Rose, wenn man sie mit Wasser kocht, in metallisches Quecksilber, welches sich ausscheidet, und in Salzsäure und phosphorige Säure, welche in die Flüssigkeit gehen; dieselbe Zersetzung erfolgt allmählig bei gewöhnlicher Temperatur in feuchter Luft. In einer Lösung von schwefelsaurem Quecksilberoxyd (in verdünnter Schwefelsäure) erzeugt Phosphorwasserstoff einen gelben, bald weiss werdenden, in Salpetersäure löslichen Niederschlag von der Zusammensetzung $(\text{PHg}_2)_2\text{SO}_4 + 3\text{HgSO}_4 + 2\text{HgO} + 4\text{H}_2\text{O}$ ⁵⁾. — Der in einer Lösung von Quecksilbernitrat durch Phosphorwasserstoff hervorgerufte Niederschlag explodirt mit grosser Heftigkeit. Ph.

Quecksilberpräcipitat, weisser s. Quecksilberbasen; rother s. Quecksilberoxyde.

Quecksilberradiale, organische. Quecksilber lässt sich verhältnissmässig leicht mit Kohlenwasserstoffradicalen verbinden.

Quecksilbermethyl $\text{Hg}(\text{CH}_3)_2$. Quecksilber vereinigt sich direct mit Jodmethyl im Sonnenlicht zu Quecksilbermethyljodid¹⁾, aus dem durch Destillation mit festem Cyankalium oder (jedoch weniger gut) mit Kalihydrat Quecksilbermethyl entsteht²⁾. Auch durch Einwirkung von Zinkmethyl auf Quecksilberchlorid lässt es sich erhalten. Am einfachsten erhält man es durch Einwirkung von Jodmethyl und etwas Essigäther auf Natriumamalgam³⁾. Während Natriumamalgam und Jodmethyl auch bei längerem Erwärmen nicht auf einander wirken, setzen sie sich bei Gegenwart von wenig Essigäther leicht um in Jodnatrium und Quecksilbermethyl. Wie sich die katalytische Wirkung des Essigäthers erklären lässt, ist bis jetzt noch nicht bekannt. Zur Darstellung grösserer Mengen von Quecksilbermethyl trägt man in ein Gemenge von 10 Vol. Jodmethyl und 1 Vol. Essigäther allmählig einprocentiges Natriumamalgam ein, bis das Gemisch breiig geworden ist. Man destillirt nun auf dem Wasserbade die flüchtigen Bestandtheile ab, und behandelt sie aufs neue mit Natriumamalgam. Das aus dem Product mit Wasserdämpfen übergetriebene Quecksilbermethyl wird zur Entfernung von Essigäther mit wenig alkoholischem Kali digerirt, dann mit Wasser gewaschen und rectificirt⁴⁾.

Farblose, in Wasser kaum lösliche, eigenthümlich stäusslich riechende Flüssigkeit. Siedepunkt 93° bis 96° . Spec. Gewicht 3,069⁵⁾. Es entzündet sich nicht von selbst, verbrennt aber angezündet unter Verbreitung eines Quecksilberrauches. Es ist ausserordentlich giftig, und man muss beim Arbeiten damit aufs sorgfältigste vermeiden, seine Dämpfe einzuathmen, da in Folge davon leicht der Tod eintreten kann. Mit Zink auf 120° erhitzt, bildet sich Zinkmethyl und metallisches Quecksilber¹⁰⁾. Durch Oxydation mit Kaliumpermanganat wird es in das Quecksilbermethylhydroxyd übergeführt. Aus der Lösung lässt sich durch Salzsäure das Chlorid fällen¹⁸⁾. In weingeistiger Lösung mit Jod behandelt, entsteht unter Abscheidung von Jodmethyl

Quecksilberphosphide: ¹⁾ Emmerling, Ber. 1879, S. 152. — ²⁾ Gmelin-Kraut 3, S. 753. — ³⁾ K. A. Archau, Ber. 1886, R. S. 160; H. Rose, Ann. Phys. 40, S. 79.

Quecksilberradiale: ¹⁾ Frankland, Ann. Chem. 85, S. 361. — ²⁾ Frankland & Duppa, Ebend. 130, S. 105. — ³⁾ Buckton, Ann. Chem. 108, S. 103. — ⁴⁾ Strecker.

Quecksilbermethyljodid $\text{Hg}(\text{CH}_3)\text{J}$, farblose flüchtige Blättchen von unangenehmem Geruch, in Wasser unlöslich. Schmelzpunkt 143° und sublimirbar ¹⁾).

Quecksilbermethylchlorid $\text{Hg}(\text{CH}_3)\text{Cl}$ entsteht durch Einwirkung von concentrirter Salzsäure auf Quecksilbermethyl neben Sumpfgas, oder beim Erhitzen von Jodmethyl mit überschüssigem Quecksilberchlorid; farblose Krystalle ²⁾. Spec. Gew. 4,063 ³⁾.

Quecksilbermethylnitrat $\text{Hg}(\text{CH}_3)\text{NO}_3$ entsteht durch Einwirkung von Silbernitrat auf das Jodid oder Chlorid. Farblose Blättchen vom Schmelzpunkt 100° ⁴⁾.

Quecksilbermethylsulfat $(\text{HgCH}_3)_2\text{SO}_4$ bildet sich bei der Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf Quecksilbermethyl. Krystalle ⁵⁾.

Quecksilbermethylacetat $\text{Hg}(\text{CH}_3)_2\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$ bildet sich beim Erhitzen des Quecksilbermethyls mit concentrirter Essigsäure auf 130° neben Methan. Es krystallisirt aus Eisessig in prachtvoll glänzenden, dünnen, rhombischen Tafeln vom Schmelzpunkt 142° bis 143° , die einen lang anhaftenden, widrigen Geruch heizten. In Wasser und kalter Essigsäure so gut wie unlöslich, leichter löslich in heisser Essigsäure und Weingeist. Flüchtig mit Wasserdämpfen ⁶⁾.

Quecksilberäthyl $\text{Hg}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ bildet sich in analoger Weise bei der Einwirkung von Zinkäthyl auf Quecksilberchlorid oder -chlorür, sowie am einfachsten, indem man $\frac{1}{2}$ procentiges Natriumamalgam mit Jodäthyl ⁷⁾ oder Bromäthyl ⁸⁾, dem $\frac{1}{10}$ seines Gewichtes Essigäther oder Ameisenäther zugesetzt ist, übergiesst und unter Abkühlung schüttelt. Das teigige Product wird mit Wasser gemischt und damit destillirt, das ätherartige Destillat mit alkoholischem Kali behandelt, mit Wasser gewaschen, mit Chlorcalcium getrocknet und rectificirt.

Farblose, in Wasser unlösliche Flüssigkeit. Siedepunkt 159° . Spec. Gew. 2,444. Sehr giftig. Ueber die Wirkung desselben auf den Organismus vergl. Hepp ¹⁹⁾. Durch Erhitzen mit Zink, Cadmium und Wismuth wird Quecksilber gefällt und ein entsprechendes Metalläthyl gebildet ¹⁰⁾. Mit Eisen, Kupfer, Silber, Gold werden keine solche Verbindungen erhalten. Die beim Erhitzen auf 150° entstehenden gasförmigen Körper bilden sich auch aus dem Quecksilberäthyl allein, wenn es auf diese Temperatur erhitzt wird ¹⁰⁾. Beim Eintropfen in Chlorgas entzündet es sich, unter Wasser langsam mit Brom oder Jod gemischt, bildet sich Brom- bezw. Jodäthyl und Quecksilberäthylbromid bezw. -jodid ⁹⁾. Gegen Schwefelsäure und Salzsäure verhält es sich wie das Quecksilbermethyl, es entsteht Aethan und Quecksilberäthylsulfat, oder Quecksilberäthylchlorid ⁹⁾. Mit Jodäthyl wirkt es unter Bildung von Diallyl und Jodäthyl, mit Jodoform entsteht Aethylen, Acetylen, Jodäthyl neben Quecksilberäthyljodid ¹⁶⁾. Gegen Chamäleonlösung verhält es sich wie das Quecksilberdimethyl ¹⁸⁾.

Quecksilberäthyljodid $\text{Hg}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{J}$ entsteht aus Quecksilber und Jodäthyl im zerstreuten Tageslicht; im Sonnenlicht wird es unter Bildung von Quecksilberjodür zersetzt ⁴⁾. Auch bei der Einwirkung von Jod oder Jodwasserstoffsäure auf Quecksilberäthyl wird es gebildet. Farblose, glänzende Blättchen, die sich aus Aether-Alkohol umkrystallisiren lassen, langsam bei 100° sublimiren, bei höherer Temperatur schmelzen und sich ohne Zersetzung verflüchtigen. Im Sonnenlichte färben sie sich gelb, dann roth unter Bildung von Jodquecksilber. Durch Kalilauge wird es nur unvollständig zersetzt. Mit Hülfe von Silberoxyd lässt sich jedoch die freie Base, das

Quecksilberäthylhydroxyd $\text{Hg}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{OH}$ darstellen als eine in Wasser leicht lösliche, kaustisch wirkende Flüssigkeit, die Ammoniak aus seinen Salzen austreibt, Thonerde und andere Metalloxyde fällt und sich direct mit Säuren verbindet.

Ann. Chem. 92, S. 75. — ⁶⁾ Schröder, Ber. 12, S. 563. — ⁶⁾ Otto, Zeitschr. Chem. 1870, S. 25. — ⁷⁾ Buckton, Ann. Chem. 109, S. 218. — ⁸⁾ Chapmann, Zeitschr. Chem. 1866, S. 376. — ⁹⁾ Buckton, Ann. Chem. 112, S. 221. — ¹⁰⁾ Frankland u. Duppa, Ann. Chem. 130, S. 107. — ¹¹⁾ Frankland, Ebend. 111, S. 57. — ¹²⁾ Dünhaupt, Ann. Chem. 92, S. 379. — ¹³⁾ Cahours, Compt. rend. 76, p. 748; JB. 1873, S. 517. — ¹⁴⁾ Cahours, Compt. rend. 76, p. 1403; JB. 1873, S. 521. — ¹⁵⁾ Chapmann u. Smith, Ber. 1869, S. 128. — ¹⁶⁾ Suida, Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) 82, S. 549; Ber. 1880, S. 2238. — ¹⁷⁾ Eichler, Ber. 1879, S. 1880. — ¹⁸⁾ Seidel, J. pr. Chem. [2] 29, S. 134. — ¹⁹⁾ Hepp, Ber. 1887, R. S. 798. — ²⁰⁾ Sakurai, Ber. 1880, S. 2088; 1881, S. 2684. — ²¹⁾ Zinin, Ann. Chem. 96, S. 363. — ²²⁾ Oppenheim, Ber. 1871, S. 670. — ²³⁾ Linnemann, Ann. Chem. 140, S. 180. — ²⁴⁾ Krasowsky, Ber. 1870, S. 625. — ²⁵⁾ Linnemann, Ann. Chem. Suppl. 3, S. 262. — ²⁶⁾ Paterno u. Colombo, Ber. 1877, S. 1749.

Quecksilberäthylchlorid $\text{Hg}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{Cl}$ erhält man am besten durch Einwirkung von Quecksilberäthyl auf Quecksilberchlorid. Perlmutter- oder silberglänzende Blättchen, die schon bei 40° sublimiren¹²⁾. Spec. Gew. 3,482⁶⁾. Löst sich reichlich in kochendem, schwierig in kaltem Weingeist, wenig in Aether, fast gar nicht in Wasser¹²⁾.

Quecksilberäthylbromid $\text{Hg}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Br}$ entsteht aus Quecksilberäthyl und Brom, beim Neutralisiren des Quecksilberäthylhydroxyds mit Bromwasserstoffsäure und bei der Zersetzung von Wismuthäthyl mit Quecksilberbromid. Gleich der Chlor- und Jodverbindung.

Quecksilberäthylsulfid $[\text{Hg}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_2\text{S}$ bildet sich aus der Chlorverbindung und Schwefelammonium als pulveriger, gelblichweisser Niederschlag, leicht in Aether und Weingeist löslich.

Quecksilberäthylnitrat $\text{Hg}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NO}_3$ bildet sich durch Umsetzung des Jodids mit Silbernitrat⁴⁾, oder durch Sättigen der freien Base mit Salpetersäure¹²⁾. Wasserhelle Prismen, in Wasser leicht löslich⁴⁾; talgartige Masse, die beim Erhitzen verpufft¹²⁾.

Quecksilberäthylsulfat $[\text{Hg}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_2\text{SO}_4$ entsteht bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Quecksilberäthyl⁹⁾, oder beim Schütteln des Chlorids mit Silbersulfat¹²⁾. Silberglänzende Blättchen¹²⁾.

Quecksilberäthylphosphat wird dargestellt durch Einwirkung von phosphorsaurom Silber auf das Chlorid als zähe, durchscheinende, fast farblose Masse. Auch das Carbonat, Oxalat und Acetat sind dargestellt und krystallisirt erhalten worden¹²⁾.

Quecksilberäthylacetat $\text{Hg}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\cdot\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$ entsteht beim Auflösen des Quecksilberäthyls in Eisessig. Gleich der Methylverbindung, schmilzt bei 178° ⁹⁾.

Quecksilberäthylcyanid bildet sich bei der Zersetzung von Wismuthäthyl mit einer weingeistigen Lösung von Cyanquecksilber, besser beim Sättigen der freien Base mit starker Blausäure. Krystallisirt, ist sehr flüchtig und entwickelt einen äusserst widerwärtigen, die Respirationsorgane stark afficirenden Geruch. Leicht löslich in Weingeist und Aether¹²⁾.

Ein gemischtes Quecksilberäthylmethyl $\text{Hg}(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{CH}_3)$ versuchte Frankland¹⁷⁾ vergebens darzustellen. Bei der Einwirkung von Zinkäthyl auf Quecksilbermethyljodid tritt zwar nach einiger Zeit die Ausscheidung von Jodzink ein. Bei der Destillation erhält man aber nur Zinkmethyl und Quecksilberäthyl. Die Umsetzung findet daher nach der Gleichung: $2\text{HgC}_2\text{H}_5\text{J} + 2\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 = \text{ZnJ}_2 + \text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 + \text{Hg}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ statt. Bei der Einwirkung von Zinkmethyl auf Quecksilberäthylchlorid bildet sich zwar eine beträchtliche, zwischen 127° bis 157° siedende Flüssigkeit. Dieselbe lässt sich jedoch durch wiederholte Destillation in Quecksilbermethyl und Quecksilberäthyl zerlegen. Vergl. auch Buckton⁹⁾.

Quecksilberpropyl $\text{Hg}(\text{C}_3\text{H}_7)_2$. Wurde von Cahours¹⁵⁾ durch Einwirkung von Natriumamalgam auf eine Mischung von Propyljodid und Essigäther erhalten. Man behandelt die teigige Masse mit Potasche und Wasser, erwärmt das Oel im Wasserbade, so lange noch flüchtige Producte übergehen, und rectificirt den Rückstand über freiem Feuer.

Farblose, sehr bewegliche Flüssigkeit von schwachem, beim Erwärmen sehr penetrantem Geruch, siedet zwischen 189° bis 191° . Spec. Gew. bei 16° 2,124, fast unlöslich in Wasser, etwas mehr in Alkohol, sehr leicht in Aether. Jod löst sich unter heftigem Zischen und Abscheidung von

Quecksilberpropyljodid $\text{Hg}(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{J}$; perlmutterglänzende, unangenehm riechende Schüppchen. Das Jodid bildet sich auch bei der Einwirkung von Jodwasserstoff auf Quecksilberpropyl.

Quecksilberpropylbromid und -chlorid entstehen analog bei der Einwirkung von Chlor oder Bromwasserstoffsäure bzw. von Brom auf das Quecksilberpropyl.

Quecksilberpropylsulfat und -nitrat bilden sich bei der Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure oder schwacher Salpetersäure als in schönen Tafeln krystallisirende Salze.

Quecksilberpropylacetat $\text{Hg}(\text{C}_3\text{H}_7)_2\cdot\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$ bildet sich beim Erhitzen mit Eisessig in verschlossenen Gefässen auf 100° .

Quecksilberpropylhydroxyd $\text{Hg}(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{OH}$. Die freie Base bildet sich durch Zersetzung des Jodids mit feuchtem Silberoxyd und hinterbleibt beim Verdampfen der Lösung als zähe Masse, die über Schwefelsäure krystallisirt, und die mit Säuren die schon oben beschriebenen Salze bildet. Cyanwasserstoffsäure mischt sich mit der Base ohne Erwärmung. Beim Verdunsten bleiben ölige, in Alkohol leicht lösliche Tropfen. Die Verbindungen mit Arsensäure, Weinsäure

und Oxalsäure sind weisse, pulverige Niederschläge, wenig löslich in Wasser, aus warmem Alkohol in kleinen Tafeln oder seidglänzenden, verfilzten Nadeln krystallisierend. Chromsäure liefert ein schön krystallisirendes, in kaltem Wasser wenig lösliches Salz.

Quecksilberbutyl. Es ist bis jetzt nur die Verbindung des Quecksilbers mit Isobutyl bekannt.

Quecksilberisobutyl $\text{Hg}(\text{C}_4\text{H}_9)_2$ wurde von Chapman und Smith¹⁶⁾ sowie von Cahours¹⁴⁾ durch Zusatz von zweiprocentigem Natriumamalgam zu einer kalt gehaltenen Mischung von Isobutyljodid mit $\frac{1}{10}$ Essigäther, bis keine Erwärmung mehr stattfindet, und Behandeln der teigigen Masse mit Wasser dargestellt. Das abgeschiedene Oel wird auf dem Wasserbade von Essigäther befreit und dann destillirt, und das von 200° an übergehende gesondert aufgefangen.

Farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit. Siedepunkt 205° bis 207°¹⁴⁾. Nicht ohne Zersetzung destillirbar¹⁶⁾. Spec. Gew. bei 15° 1,835¹⁴⁾, 1,719 bei 16°¹⁶⁾. Es riecht nur schwach und ist in Alkohol und Aether leicht löslich. Jod scheidet unter geringem Zischen Quecksilberisobutyljodür $\text{Hg}(\text{C}_4\text{H}_9)\text{J}$ in glänzenden Schuppen ab. Brom verhält sich analog. Mit feuchtem Silberoxyd entsteht aus dem Jodid eine Lösung des Hydroxyds $\text{Hg}(\text{C}_4\text{H}_9)\text{OH}$, welche im Exsiccator kleine Krystalle absetzt, und mit Säuren im Allgemeinen wenig lösliche Verbindungen giebt.

Quecksilberamyl $\text{Hg}(\text{C}_5\text{H}_{11})_2$, das mit Quecksilber verbundene Radical ist Isoamyl. Wurde von Frankland und Duppa²⁾ durch Einwirkung von Natriumamalgam auf ein Gemenge von Isoamyljodid und $\frac{1}{6}$ Essigäther unter Abkühlung dargestellt. Farblose, klare Flüssigkeit von nur schwachem Geruch und lange andauerndem Geschmack. Ist selbst im Vacuum nicht ohne theilweise Zersetzung destillirbar und scheidet schon lange vor seinem Siedepunkt Quecksilber in reichlicher Menge aus. Mit Wasserdämpfen lässt es sich jedoch ohne Zersetzung destilliren. Spec. Gew. 1,6663 bei 0°. Unlöslich in Wasser und nur sehr wenig löslich in Alkohol, leicht in Aether. An der Luft verändert es sich nicht. Mit Chlorgas entsteht Quecksilberamylchlorid, mit Jod und Brom entstehen unter Zischen und heftiger Einwirkung das entsprechende Jodid und Bromid²⁾.

Quecksilberamyljodid $\text{Hg}(\text{C}_5\text{H}_{11})\text{J}$ bildet sich auch bei der Einwirkung von Jodamyl auf Quecksilber im Sonnenlicht¹⁾. Krystallisirt aus Alkohol in kleinen perlmutterglänzenden Blättchen vom Schmelzpunkt 122°. Im Luftstrom sublimirbar, wenig löslich in Alkohol, leicht in Aether. Wird zu der siedend gesättigten alkoholischen Lösung einige Tropfen alkoholischer Kalilösung gesetzt, so findet beim Erkalten zunächst keine Ausscheidung von Krystallen statt. Nach einiger Zeit entstehen grosse, perlglänzende Tafeln von derselben Zusammensetzung.

Quecksilberisoamylchlorid $\text{Hg}(\text{C}_5\text{H}_{11})\text{Cl}$ krystallisirt aus Alkohol in haarartigen Nadeln, schmilzt bei 86° zu einem klaren, durchsichtigen Oel, ist unlöslich in Wasser, ziemlich leicht löslich in heissem Alkohol und Aether²⁾.

Quecksilberoctyl $\text{Hg}(\text{C}_8\text{H}_{17})_2$. Die Quecksilberverbindung des Octyls (aus Octylalkohol des Heracleumöls s. Caprylalkohol Bd. II, S. 414) ist von Eichler¹⁷⁾ dargestellt worden. Man setzt zu dem Gemisch von Jodoctyl und Essigäther so lange verdünntes Natriumamalgam, bis keine Erwärmung mehr stattfindet, und entzieht dem Gemenge das Quecksilberoctyl durch Schütteln mit Aether. Wasserhelle, ölige Flüssigkeit von schwachem, den Kopf einnehmendem Geruch. Spec. Gew. 1,342 bei 17°. Nicht destillirbar, zersetzt sich bei 200° in Dioctyl und Quecksilber. In Wasser unlöslich, leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol.

Quecksilberoctyljodid $\text{Hg}(\text{C}_8\text{H}_{17})\text{J}$. Weisses, seidglänzender Niederschlag, in heissem Alkohol leicht löslich.

Quecksilberoctylchlorid $\text{Hg}(\text{C}_8\text{H}_{17})\text{Cl}$ entsteht durch Behandeln des Quecksilberoctyls mit Quecksilberchlorid; weisser Niederschlag, aus heissem Alkohol krystallisirbar¹⁷⁾.

Quecksilberoctylhydroxyd $\text{Hg}(\text{C}_8\text{H}_{17})\text{OH}$. Durch Behandeln mit frisch gefälltem und mit Alkohol ausgewaschenem Silberoxyd dargestellt. Krystallisirt in schönen gelben Blättchen vom Schmelzpunkt 75°. Die Lösung reagirt stark alkalisch, treibt Ammoniak aus seinen Verbindungen und fällt Metallsalze (Eisenchlorid, Zinksulfat, Kupferacetat). Der aus Kalialaun gefällte Niederschlag ist im Ueberschuss des Fällungsmittels löslich¹⁷⁾.

Verbindungen des Quecksilbers mit zweiwerthigen Radicalen.

Setzt man eine ätherische Lösung von Methylenjodid mit überschüssigem Quecksilber und etwas Quecksilberjodid in einer verschlossenen Flasche unter

häufigem Umschütteln mehrere Tage dem Sonnenlicht aus, so bildet sich ein Gemenge von

Quecksilbermethylenjodid $\text{JHg}(\text{CH}_2\text{J})$ und Diquecksilbermethylenjodid $\text{JHg} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{HgJ}$.

Die erstere Verbindung löst sich in heissem Alkohol oder noch besser heissem Methylenjodid auf, und krystallisirt beim Erkalten in weissen Nadeln vom Schmelzpunkt 108° bis 109° heraus. Das letztere ist in heissem Methylenjodid nur sehr wenig löslich und krystallisirt vor jenem aus. Gelbes, krystallinisches Pulver, in den gewöhnlichen Lösungsmitteln unlöslich, schmilzt unter Zersetzung gegen 230° . Beim Erhitzen mit Jodkaliumlösung oder verdünnter Salzsäure giebt es Quecksilbermethylenjodid. Jod zersetzt es in Methylenjodid und Quecksilberjodid $^{20)}$.

Ausser diesen beiden Körpern bildet sich noch eine kleine Menge eines in Methylenjodid vollständig unlöslichen Körpers, der mit Jod Jodoform liefert und daher für

Triquecksilbermethenyljodid $\text{CH}(\text{HgJ})_3$ gehalten werden muss $^{20)}$.

Verbindungen des Quecksilbers mit ungesättigten Radicalen.

Quecksilberdiallyl $\text{Hg}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ ist bis jetzt vergeblich darzustellen versucht worden. Bei der Einwirkung von Jodallyl und Essigäther auf Natriumamalgam bildet sich Diallyl und Allylquecksilberjodid $^{24)}$ $\text{Hg}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{J}$, welches sich auch leicht durch directe Vereinigung von Jodallyl mit Quecksilber bildet $^{21)}$, besonders wenn dem Jodallyl ein gleiches Volumen Alkohol $^{22)}$ zugesetzt oder das Quecksilber vorher mit etwas Jod geschüttelt wird $^{23)}$. Weisse Schuppen (aus Alkohol), welche sich sehr rasch gelb färben, schon bei 100° sublimiren, bei 135° schmelzen $^{21)}$, und sich bei höherer Temperatur unter Bildung von Diallyl $^{23)}$ zersetzen. Jodallyl, gemischt mit Eisenfeile oder gekörntem Zink, wirkt kaum darauf ein $^{24)}$. Es ist schwer löslich in kaltem Alkohol $^{21)}$, reichlicher in Aceton und Schwefelkohlenstoff $^{22)}$. 100 Thle. Schwefelkohlenstoff von 49° lösen 18,7 Thle. $^{23)}$. Mit Jodwasserstoff bildet sich Propylen und Quecksilberjodid $^{25)}$; mit Jod Jodallyl $^{26)}$. Phosphortribromid, Chloracetyl und -benzoyl wirken nicht ein. Beim Zusammentreffen mit Zinkäthyl entsteht schon in der Kälte Diallyl und Quecksilberäthyl. Bei der Einwirkung von Jodkalium $^{24)}$ oder Cyankalium $^{23)}$ bildet sich gleichfalls Diallyl. Wie in den anderen Alkylquecksilberjodiden lässt sich das Jod durch andere negative Radicale ersetzen. Mit Silberoxyd entsteht nach Zinin $^{21)}$ syrupförmiges, nach Krasowsky $^{24)}$ krytallinisches, in Wasser leicht lösliches Quecksilberallylhydroxyd $\text{Hg}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{OH}$, welches mit Säuren verschiedene andere krystallisirte Salze giebt.

Das Chlorid $\text{Hg}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ ist schwer löslich. Das Nitrat $\text{Hg}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NO}_3$ und Acetat $\text{Hg}(\text{C}_2\text{H}_5)_2(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)$ sind krystallinische Verbindungen.

Von den Verbindungen des Quecksilbers mit aromatischen Radicalen sind die mit Naphtyl und Phenyl schon früher (s. Naphtyl Bd. IV, S. 670; Phenyl Bd. V, S. 143) beschrieben, andere, wie die mit Tolyll und Xylyl, werden in späteren Artikeln beschrieben werden. Nachzutragen ist hier noch

Quecksilbercymyl $\text{Hg}(\text{C}_{10}\text{H}_{13})_2$, welches von Paterno und Colombo $^{29)}$ durch Einwirkung von Natriumamalgam auf eine Lösung von Bromcymol in Xylol nach Zusatz von Essigäther erhalten wurde, krystallisirt aus kochendem Alkohol in verfilzten Nadeln, welche bei 134° schmelzen, unzersetzt sublimiren, und sich in Benzol und Xylol lösen.

C. H.

Quecksilberselenid HgSe . Das in der Natur vorkommende Schwefelquecksilber ist mitunter selenhaltig; auch reines Selenquecksilber ist als Mineral, wenn auch selten, gefunden worden. Das Volumgewicht desselben fand Petersen = 7,15. Künstlich erhält man leicht Selenquecksilber, wenn Quecksilber und Selen zusammen erhitzt werden. Beide Körper vereinigen sich, während das überschüssige Quecksilber abdestillirt, mit grosser Lebhaftigkeit zu einer zinnweissen bis grauen Verbindung vom Volumgewicht 8,877, welche in der Hitze sublimirt, ohne zu schmelzen, leicht in kalter Salpeter-Salzsäure löslich ist und durch anhaltendes Kochen mit Salpetersäure zu selenigsaurem Quecksilberoxydul oxydirt wird. Selenquecksilber wird ferner erhalten, wenn überschüssiger Selenwasserstoff durch eine Lösung von Quecksilberchlorid geleitet wird; es verhält sich dann Säuren gegenüber wie Schwefelquecksilber. Leitet man Selenwasserstoff durch überschüssige Quecksilberchloridlösung, bis der Niederschlag bräunlich zu werden beginnt, und

Quecksilberselenid: $^1)$ Rammelsberg, Ann. Phys. 88, S. 319; Petersen, JB. 1866, S. 919; Gmelin-Kraut 3, S. 766, 800.

erhitzt alsdann zum Sieden, so erhält man weisse Flocken von Quecksilberselenochlorid $2\text{HgSe} + \text{HgCl}_2$. Diese Verbindung ist, getrocknet, ein zartes, weisses Pulver, welches unlöslich in Salzsäure, Salpetersäure und Schwefelsäure ist, dagegen leicht löslich in Königswasser oder einem Gemisch aus concentrirter Schwefelsäure und concentrirter Salpetersäure; in der Hitze verdampft es, indem es sich in Selenquecksilber und Quecksilberchlorid zersetzt. Durch Natron wird es geschwärtzt und in der Siedehitze vollständig in die Verbindung $2\text{HgSe} + \text{HgO}$ verwandelt (s. auch den Art. Selenerze). Ph.

Quecksilberselenocyanide ¹⁾. Die dem Quecksilberoxydul entsprechende Verbindung Quecksilberselenocyanür HgSeCy entsteht als olivengrüner Niederschlag, wenn die Lösung eines Quecksilberoxydulsalzes mit einer Lösung von Selenocyanalkalium vermischt wird; in der Hitze verbrennt es, indem es sich etwas aufbläht. Das Quecksilberselenocyanid $\text{Hg}(\text{SeCy})_2$ lässt sich leicht erhalten durch Vereinigung der Lösungen von Selenocyanalkalium und Quecksilberacetat. Der Niederschlag bildet nach dem Trocknen eine weisse, verfilzte Masse, welche am Lichte sich dunkel färbt und, wenn stark erhitzt, wie das Quecksilbersulfocyanid unter Hinterlassung einer voluminösen, aufgeblähten Masse sich zersetzt. In kaltem Wasser ist es sehr schwer löslich, dagegen löst es sich leicht in Cyanmetallen und Schwefel- und Selenocyanmetallen, mit welchen es Doppelsalze bildet. Aus der Lösung in Kaliumselenocyanid wird das Doppelsalz $\text{KSeCy} + \text{Hg}(\text{SeCy})_2$ in langen, prismatischen Krystallen erhalten, welche leicht löslich in Wasser, sehr wenig löslich in Alkohol sind. Löst man Quecksilberselenocyanid in heisser Quecksilberchloridlösung, so scheiden sich beim Erkalten schöne, federförmige Krystalle des Doppelsalzes $\text{Hg}(\text{SeCy})_2 + \text{HgCl}_2$ aus, welche sich auch bilden, wenn die Lösung von Selenocyanalkalium mit einem Ueberschuss von Quecksilberchloridlösung vermischt wird. (Ueber das Verhalten von Quecksilberchlorid zu Selenocyanalkalium s. auch Quecksilberchloride.) Dieses Doppelsalz ist in kaltem Wasser sehr schwer löslich, leichter in heissem und noch mehr in Alkohol; es lässt sich daher durch Waschen mit kaltem Wasser und Umkrystallisiren aus heissem Alkohol reinigen. Aus der Lösung in verdünnter Salzsäure scheidet sich nach einiger Zeit Selen ab. Ph.

Quecksilberstickstoff s. Quecksilbernitrid.

Quecksilbersublimat s. Quecksilberchloride.

Quecksilbersulfid. Man kennt mit Sicherheit nur eine Verbindung des Quecksilbers mit Schwefel, und zwar diejenige, welche dem Quecksilberoxyd entspricht. In allen denjenigen Fällen, in denen man die Bildung von Quecksilbersulfür, dem Quecksilberoxydul entsprechend, erwarten sollte, z. B. bei der Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Quecksilberoxydulsalze wird nicht dieses, sondern ein Gemisch von metallischem Quecksilber und Quecksilbersulfid erhalten.

Das Quecksilbersulfid (HgS) kommt als Mineral vor und bildet das wichtigste Erz des Quecksilbers, den Zinnober; in reinen Stücken ist es seiner schönen rothen Farbe wegen seit den ältesten Zeiten geschätzt. Künstlich dargestellt, erscheint das Schwefelquecksilber in zwei verschiedenen Modificationen, einer schwarzen und rothen; die erstere ist amorph, die andere krystallisirt.

Das amorphe Schwefelquecksilber findet sich nur selten in der Natur ¹⁾. Es bildet sich leicht durch directe Vereinigung beider Elemente, welche schon in der Kälte vor sich geht, wenn Quecksilber und Schwefel in richtigen Verhältnisse anhalten²⁾ zerrieben oder geschüttelt werden; werden 6 Thle. Quecksilber und 1 Thl. Schwefel zusammen erhitzt, so findet die Vereinigung unter schwacher Verpuffung statt. Ferner stellt man amorphes Schwefelquecksilber aus den Lösungen der Quecksilberoxydulsalze dar, indem man dieselben mit überschüssigem Schwefelwasserstoff oder überschüssigen Schwefelalkalien behandelt; desgleichen bildet es sich zuerst, wenn Quecksilber mit den Lösungen von Fünffach-Schwefelammonium oder Fünffach-Schwefelkalium geschüttelt wird, sowie auch durch Erwärmen des rothen Quecksilbersulfids bei abgehaltener Luft.

Das amorphe Quecksilbersulfid ist ein sammetschwarzes Pulver; wird dasselbe bei Luftabschluss hinreichend stark erhitzt, so erhält man ein Sublimat von Zinnober. Durch Erhitzen an der Luft verbrennt der Schwefel und das Quecksilber verflüchtigt sich; auch wenn es mit Alkalien oder deren Salzen geglüht

Quecksilberselenocyanide: ¹⁾ Crookes, Chem. Soc. Qu. J. 4, p. 12; Ann. Chem. 78, S. 177. Cameron u. Davy, Chem. News 44, p. 63; JB. 1881, S. 294.

Quecksilbersulfid: ¹⁾ G. E. Moore, J. pr. Chem. [2] 2, S. 319. — ²⁾ Schauss, Wien Acad. Ber. 6, S. 631; JB. 1851, S. 757; Descloiseaux, Ann. min. [5] 11, p. 261;

wird, erhält man ein Destillat von metallischem Quecksilber. Das Schwefelquecksilber widersteht den Lösungsmitteln sehr hartnäckig; digerirt man es mit concentrirter Salpetersäure, so wird es zersetzt unter Bildung einer weissen Verbindung von Schwefelquecksilber mit salpetersaurem Quecksilberoxyd (s. später). Mässig verdünnte Salpetersäure, sowie Salzsäure wirken gar nicht ein; durch Königswasser wird es ziemlich leicht gelöst. Ausserdem ist es mit Leichtigkeit in den Lösungen von Schwefelkalium, Schwefelnatrium und Schwefelbarium löslich, nicht aber in den Lösungen der Sulfhydrate.

Das krystallisirte Schwefelquecksilber (der Zinnober) findet sich in der Natur ziemlich verbreitet und zwar zum Theil krystallisirt in durchsichtigen Rhomboëdern²⁾ von dunkelrother Farbe, welche starke Circularpolarisation zeigen und das Volumgew. 8,1 und die Härte 2 bis 2,5 zeigen. Häufiger aber kommt es derb vor, feinkörnig, zartfaserig, eingesprengt oder als Anflug; es findet sich vorzüglich auf Lagern im Grauwackengebirge und im Sandstein des Uebergangsgebirges, ferner im Uebergangskalk (Idria) und im Gebirge des Todtliegenden, begleitet von Kalkspath, Quarz u. s. w., seltener auf Gängen, begleitet von Schwefelkies, Eisenspath u. s. w. Der Zinnober ist häufig innig mit der Gebirgsart gemengt; so ist das Quecksilberlebererz, welches zu Idria vorkommt, von Zinnober durchdrungen, bituminöser Mergel; ebenso findet man häufig Schiefer oder Sandstein mit Zinnober durchdrungen.

Der grösste Theil des in den Handel gebrachten Zinnobers wird jedoch künstlich dargestellt und zwar durch Destillation des amorphen Schwefelquecksilbers. In Idria³⁾ werden 84 Thle. Quecksilber und aufs feinste abgießbarer Schwefel in rotirende Fässer gebracht, welche im Innern hervorspringende Leisten besitzen und durch ein Uhrwerk um ihre Axe getrieben werden. Man erhält hierdurch den Quecksilbermoor (mit einem Ueberschuss von Schwefel), welcher alsdann in eigens geformte Tiegel gefüllt wird, welche wieder in grosse gußeiserne, birnenförmige Kolben gestellt werden. Dieselben werden zunächst auf 200° erhitzt; es entzündet sich bei dieser Temperatur der Schwefel, wodurch zugleich mit einer ziemlich heftigen Detonation ein starkes Rauchen der Masse veranlasst wird. Das Product heisst abgedampfter Moor, in ihm ist das Quecksilber mit dem Schwefel chemisch verbunden. Derselbe wird nun der Sublimation unterworfen, wobei „Stückzinnober“ in die vorgelegten Helme, Röhren und Vorlagen hinein sublimirt. Der Stückzinnober wird auf Mühlen gemahlen; je heller man den Zinnober wünscht, desto häufiger muss er den Stein passiren. Schliesslich wird er noch mit Potaschelösung gekocht, welche den beigemengten Schwefel löst, und durch Decantiren mit heissem Wasser vollständig gewaschen und getrocknet.

In China wird 1 Thl. Schwefel mit 4 Thln. Quecksilber in einem irdenen Krüge erhitzt, auf welchen ein eiserner Deckel, den man immer feucht hält, gekittet ist. Nach 24 Stunden lässt man den Krug erkalten, zerschlägt ihn und trennt das minder reine Sublimat von dem guten; das letztere wird gepulvert, in

Ann. Phys. 102, S. 471, 474; O. Mügge, Jahrb. Min. 1882, S. 98; JB. 1882, S. 523. — ³⁾ S. Miszke, Dingl. pol. J. 179, S. 376; Huyot, JB. Wagn. 1855, S. 131; H. Sewell, Berg- u. hüttenm. Ztg. 1872, S. 465; Callam, JB. Wagn. 1882, S. 453. — ⁴⁾ Handwrb. 1. Aufl. 6, S. 794; s. auch Firmenich, Polyt. Centr. 1861, S. 1205; Dingl. pol. J. 172, S. 370; M. Alsberg, Chem. News 23, p. 73; JB. 1871, S. 1027; L. Raab, JB. 1875, S. 228; Gautier-Bouchard, Dingl. pol. J. 166, S. 140. — ⁵⁾ Field, Chem. Soc. J. [2] 1, p. 28; J. pr. Chem. 91, S. 60; Fleck, J. pr. Chem. 99, S. 247; O. Hausmann, Ber. 1874, S. 1746, Corr.; S. Grawitz, Ber. 1877, S. 224. — ⁶⁾ V. Meyer u. C. Meyer, Ber. 1879, S. 1118. — ⁷⁾ Heumann, Ber. 1874, S. 750, 752, 1388, 1390, 1486. — ⁸⁾ Gramp, J. pr. Chem. [2] 14, S. 299; [2] 11, S. 77. — ⁹⁾ Field, Chem. Soc. Qu. J. 12, p. 158. — ¹⁰⁾ Kékulé, Ann. Chem. Suppl. 2, S. 101. — ¹¹⁾ R. Wagner, J. pr. Chem. 98, S. 23. — ¹²⁾ Bollay, Ann. Chem. 75, S. 239. — ¹³⁾ R. Wagner, JB. Wagn. 1865, S. 390. — ¹⁴⁾ Brunner, Ann. Phys. 15, S. 598; Weber, Ann. Phys. 97, S. 76; R. Schneider, Ann. Phys. 127, S. 488; A. Ditte, Compt. rend. 98, p. 1271, 1380; JB. 1884, S. 443; Stein, Dingl. pol. J. 138, S. 390. — ¹⁵⁾ R. Palm, Chem. Centr. 1863, S. 118, 121, 175, 227. — ¹⁶⁾ H. Rose, Ann. Phys. 13, S. 59. — ¹⁷⁾ R. Schneider, Ebend. 95, S. 167; Th. Poleck u. C. Görcki, Ber. 21, S. 2412. — ¹⁸⁾ Levallois, Compt. rend. 96, p. 1666; JB. 1883, S. 394. — ¹⁹⁾ Raschig, Ber. 1884, S. 697. — ²⁰⁾ A. Fröhde, Zeitschr. Chem. 1868, S. 543. — ²¹⁾ Barföd, J. pr. Chem. 93, S. 230. — ²²⁾ F. Kessler, Ann. Phys. [2] 6, S. 625; Divers u. Shimidzu, Chem. News 51, p. 193; JB. 1885, S. 1879; Jacobson, Ann. Phys. 68, S. 410; F. Spring, Ann. Chem. 199, S. 116. — ²³⁾ P. Clässon, J. pr. Chem. [2] 15, S. 193.

ein grosses Gefäss mit Wasser geschüttet und nach zwei- bis dreimaliger Decantation getrocknet.

Der durch Sublimation erhaltene Zinnober ist eine dunkelrothe, strahlige krystallinische Masse; der in den Handel kommende ist jedoch meist gepulvert oder gemahlen, da die ausgezeichnete rothe Farbe, wegen welcher der Zinnober zur Verwendung gelangt, nur im Zustande der feinsten Vertheilung zum Vorschein kommt. Die Verschiedenheiten des Farbentons und des Feuers, welche die im Handel vorkommenden Sorten Zinnober zeigen, rühren indessen nicht allein von der grösseren oder geringeren Vertheilung, sondern auch von der Beschaffenheit der Materialien, der Bereitungsweise und zum Theil auch von der Behandlung mit gewissen Reagentien her. Der fast carminrothe, chinesische Zinnober ist wegen der Schönheit seiner Farbe besonders geschätzt.

Auch auf nassem Wege kann Zinnober von vorzüglicher Schönheit der Farbe erhalten werden. Das schwarze amorphe Quecksilbersulfid geht in Berührung mit den Schwefelverbindungen der Alkalimetalle bei gewöhnlicher Temperatur nach längerer Zeit, in der Wärme sehr schnell in rothes, krystallisiertes Sulfid über; dergl. scheidet sich häufig das Schwefelquecksilber, wenn es sich durch Zersetzung von Quecksilbersalzen mit der Lösung von unterschwefligsaurem Natron allmählig bildet, in der rothen Modification aus. Aus der grossen Zahl der Vorschriften zur Darstellung des Zinnobers auf nassem Wege mögen die folgenden erwähnt werden. Nach Martius wird ein Gemenge aus 1 Thl. Schwefelblumen und 7 Thln. Quecksilber in einem starken gläsernen Gefässe mit 2 bis 3 Thln. concentrirter Schwefeleberlösung übergossen und das Gefäss, welches nicht völlig angefüllt sein darf, zwischen Sägespähen eingepackt, an dem oberen Balken einer Sägemühle befestigt; nach 2 bis 3 Tagen beständigen Schüttelns hat sich Zinnober gebildet. — Nach Brunner verreibt man 300 Thle. Quecksilber mit 114 Thln. Schwefel bis zum Verschwinden der Quecksilberkugeln, setzt dem Gemenge alsdann eine Auflösung von 75 Thln. Kaliumhydroxyd in 400 bis 450 Thln. Wasser nach und nach zu, erwärmt auf 45° und erhält diese Temperatur möglichst gleichförmig, ohne sie zu überschreiten, während man die Masse von Zeit zu Zeit verreibt. Das verdunstende Wasser ist zu ersetzen und besonders muss die etwa eintretende gallertartige Beschaffenheit der Masse sofort durch Zusatz von Wasser beseitigt werden. Nach einigen Stunden fängt die Farbe an sich zu verändern, und man digerirt so lange, bis sich das schönste Scharlachroth zeigt. Nach 8 bis 12 Stunden, bei grösseren Mengen erst nach noch längerer Zeit, ist der Process beendigt. — Nach Liebig entsteht sehr schöner Zinnober durch Digestion von frisch gefälltem, weissem Präcipitat mit einer Auflösung von mit Schwefel gesättigtem Schwefelammonium⁴⁾. — Nach Field⁵⁾ scheidet sich aus der Lösung von Quecksilberjodid in unterschwefligsaurem Natron bei vorsichtigem Erwärmen rothes Quecksilbersulfid aus. — Fleck⁶⁾ empfiehlt die Lösung von Kaliumquecksilberrhodanid oder Natriumquecksilberchlorid mit einem Ueberschuss von unterschwefligsaurem Natron bei einer 60° nicht übersteigenden Temperatur zu erhitzen; die Anwesenheit von Barium- oder Zinksalzen beschleunigt und begünstigt die Ausscheidung von Zinnober, während Calcium-, Strontium- und Magnesiumsalze die Bildung von schwarzem Schwefelquecksilber veranlassen. — Nach Hausmann⁶⁾ giesst man eine Sublimatlösung in überschüssiges, verdünntes Ammoniak und fügt alsdann unter häufigerem Umrühren des Niederschlages etwas mehr einer concentrirten Lösung von Natriumhyposulfid hinzu, als zur vollständigen Auflösung des Präcipitats nothwendig ist. Wird diese Lösung in einer Schale erwärmt, so beginnt bald die Ausscheidung von Zinnober; das Erhitzen wird bis zur dünnen Breiconsistenz fortgesetzt. Die Schönheit der Farbe hängt zum grossen Theil von der angewandten Temperatur ab; der schönste Zinnober wurde bei 70° bis 80° erhalten.

Das Volumgewicht des sublimirten Schwefelquecksilbers ist = 8,06 bis 8,124; seine Dampfdichte = 5,39⁶⁾ (Mitscherlich fand bei 669° = 5,95 und 5,99); unter der Annahme, dass 2 Mol. Schwefelquecksilber in Dampfform sich zersetzen in 2 At. Quecksilber und 1 Mol. S₂, berechnet sich die Dampfdichte zu 5,34. Bei jedesmaligem Erhitzen färbt sich der Zinnober dunkler, in stärkerer Hitze sogar schwarz; in der Kälte wird er wieder roth. Erhitzt man jedoch fein gepulverten oder auf nassem Wege dargestellten Zinnober in einer Glasröhre bis zur beginnenden Sublimation, und taucht diese schnell in kaltes Wasser, so zeigt sich der Zinnober in schwarzes Sulfid umgewandelt. Am Lichte verändert sich der Zinnober mit der Zeit; er wird dunkler und zuletzt schwarz, und zwar geht diese Veränderung bei dem auf nassem Wege dargestellten Präparate viel schneller vor sich, als bei dem auf trockenem Wege bereiteten. Alkalische Flüssigkeiten begünstigen die Einwirkung des Lichtes in dem Maasse, dass auf nassem Wege dargestellter Zinnober, unter Ammoniak dem directen Sonnenlichte ausgesetzt, sich

schon in einigen Minuten schwärzt⁷⁾. An der Luft oder mit Aetzalkalien erhitzt, verhält sich der Zinnober wie das schwarze Quecksilbersulfid; auch die Wirkung der Lösungsmittel ist ähnlich, nur wird der Zinnober noch schwieriger durch Säuren angegriffen, als jenes. Salpetersäure wirkt auf Zinnober nur bei höherer Temperatur (bei 120°) im zugeschmolzenen Rohr ein und zwar entsteht bei Anwendung einer Säure von 1,4 vollständige Lösung, während sich durch die Säure von 1,2 Vol.-Gew. eine weisse Verbindung von Schwefelquecksilber mit salpetersaurem Quecksilberoxyd bildet⁸⁾. Dagegen wird Zinnober zersetzt, resp. gelöst durch Königswasser, ferner durch längeres oder kürzeres Erhitzen mit Chlor entwickelnden Gemischen (z. B. Antimonsäure, Arsensäure, Mangansuperoxyd und Salzsäure⁹⁾, mit concentrirter Jodwasserstoffsäure¹⁰⁾, mit den salzsauren Lösungen von Eisenchlorid oder Kupferchlorid, mit der Lösung von Jod in Jodkalium¹¹⁾, mit concentrirter Schwefelsäure. Mit überschüssigem Ammoniak versetzte Silbernitratlösung schwärzt den Zinnober augenblicklich unter Bildung von Schwefelsilber, eine Reaction, welche zur Auffindung des Zinnobers in damit gefärbten Gegenständen (z. B. Siegellack) mit Vortheil benutzt werden kann¹²⁾. Eisen, Zinn, Antimon und andere Metalle entziehen beim Erhitzen Schwefel, während Quecksilber abdestillirt; Kupfer und Messing wirken bei inniger Berührung schon in der Kälte, besonders leicht beim Kochen mit Wasser, zersetzend⁷⁾ ein; desgl. wird der Zinnober durch Zinkstaub energisch zersetzt. Ebenso wie das amorphe Quecksilbersulfid löst sich der Zinnober leicht in Lösungen von Schwefelkalium, Schwefelnatrium und Schwefelbarium, wobei wohl charakterisirte Sulfosalze des Quecksilbers entstehen.

Das Schwefelquecksilber geht ferner mit vielen Quecksilberoxydsalzen bestimmte Verbindungen ein; dieselben bilden sich zum Theil leicht, wenn die Lösung eines Quecksilberoxydsalzes mit einer unzureichenden Menge von Schwefelwasserstoff oder eines Schwefelalkalimetalles behandelt wird.

Bariumquecksilbersulfid. Schwefelquecksilber löst sich leicht in einer Bariumhydroxyd enthaltenden Lösung von Bariumsulfid; aus dieser Lösung scheiden sich mit der Zeit sechsgliedrige Tafeln aus, welche die Zusammensetzung $\text{BaS} + \text{HgS} + 8\text{H}_2\text{O}$ besitzen¹³⁾.

Kaliumquecksilbersulfid¹⁴⁾. Aus der Lösung des Quecksilbersulfids in Kaliumsulfid krystallisirt das Salz $\text{HgS} + \text{K}_2\text{S} + 5\text{H}_2\text{O}$ (nach Weber, welcher auch etwas Natriumoxyd — $\frac{1}{2}$ Mol. — für die Existenz des Salzes nothwendig hält, 6 Mol. H_2O) in feinen, weissen, seidenglänzenden Nadeln. Das Salz wird durch eine grössere Menge von Wasser zersetzt; desgl. scheidet sich aus seiner Lösung Schwefelquecksilber aus auf Zusatz einer Säure, ferner von Schwefelwasserstoff, Schwefelammonium, Chlorammonium, beim Kochen mit Schwefel, sowie endlich durch die Auflösungen saurer Salze, wie Borax, zweifach-kohlensaure Alkalien, Natriumphosphat u. a. Nach längerem Aufbewahren dieses Salzes unter Kali beobachtete Schneider die Bildung eines Doppelsalzes von der Formel $\text{K}_2\text{S} + 2\text{HgS}$, welches aus hellolivengrünen, lebhaft perlmutterglänzenden Blättchen bestand und durch Wasser sofort in Schwefelquecksilber und Schwefelkalium zersetzt wurde. Nach Ditte bilden sich, wenn Schwefelkalium auf Schwefelquecksilber einwirkt, je nach der Concentration, Temperatur und Mengenverhältnissen verschiedene Salze. Derselbe erhielt die Verbindungen $\text{HgS} + \text{K}_2\text{S} + 7\text{H}_2\text{O}$ (weisse, durchsichtige und glänzende Nadelchen), $\text{HgS} + \text{K}_2\text{S} + \text{H}_2\text{O}$ (goldgelbe, glänzende Blättchen) und $5\text{HgS} + \text{K}_2\text{S} + 5\text{H}_2\text{O}$ (schön schwarze, glänzende Nadeln), welche durch Wasser leicht zersetzt werden und nach längerem Aufbewahren in der Kälte sich in ein rothes, gleich zusammengesetztes Salz verwandeln. Die letztere Verbindung bildet sich immer bei einem Ueberschuss von Schwefelquecksilber.

Natriumquecksilbersulfid $\text{HgS} + \text{Na}_2\text{S} + 8\text{H}_2\text{O}$ entspricht in seinen Eigenschaften der (abgesehen vom Wassergehalt) ähnlich zusammengesetzten Kaliumverbindung.

Aethylquecksilbersulfid (Quecksilbermercaptan)²³⁾. Mercaptan giebt mit Quecksilberoxydsalzen einen Niederschlag von der Zusammensetzung $\text{HgS} + (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S}$. Derselbe wird am besten durch Schütteln einer Lösung von Cyanquecksilber mit Mercaptan erhalten und scheidet sich in der Kälte in weissen, langen, biegsamen, verfilzten Nadeln, in der Hitze als farb- und geruchloses Oel am Boden ab.

Quecksilberacetatosulfid¹⁵⁾. In einer mässig concentrirten Lösung von essigsaurem Quecksilberoxyd bringt eine kleine Menge von Schwefelwasserstoff einen weissen oder grauen, beim Umschütteln wieder verschwindenden Niederschlag hervor; in einer concentrirten Lösung des essigsauren Quecksilberoxyds entsteht erst durch einen grösseren Zusatz von Schwefelwasserstoffwasser ein voluminöser.

grauer, nach dem Absetzen weiss und krystallinisch werdender Niederschlag. Dasselbe krystallinische Salz wird auch erhalten, wenn man frisch gefälltes feuchtes Schwefelquecksilber nach und nach in kleinen Portionen in eine concentrirte erwärmte Lösung von essigsaurem Quecksilberoxyd so lange einträgt, als das schwarze Schwefelquecksilber weiss zu werden und krystallinische Form anzunehmen vermag; nach mehrstündigem Stehen wird das Salz aus der Flüssigkeit entfernt, mit Alkohol abgespült und zwischen Fließpapier getrocknet. Endlich erhält man es in durchscheinenden biegsamen, perlgänzenden, rechtwinkligen Täfelchen, wenn man eine concentrirte, filtrirte Lösung von Schwefelquecksilber in essigsaurem Quecksilberoxyd, mit einem gleichen Volumen Alkohol von 90° und etwas starker Essigsäure gemischt, an einem kühlen, dunklen Ort 2 bis 3 Tage der Ruhe überlässt. Die Verbindung hat die Zusammensetzung $\text{HgS} + \text{Hg}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$, löst sich in 12 Thln. warmen Wassers; in der Siedehitze tritt Zersetzung ein. Alkohol und Aether wirken in der Kälte nicht ein, entziehen dem Salze jedoch in der Siedehitze fast alle Essigsäure. Aus der Lösung des Schwefelquecksilbers in essigsaurem Quecksilberoxyd können durch Doppelzersetzung mit anderen Salzen oder Säuren Niederschläge erhalten werden, welche gleichfalls Verbindungen von Quecksilbersulfid mit Quecksilberoxydsalzen sind. Durch Behandlung des krystallinischen Acetatosulfids mit überschüssiger Ammoniakflüssigkeit wird ein orangefarbiges Krystallpulver erhalten, welches die Formel $2\text{HgS} + \text{NHg}_2\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2 + \text{NH}_4\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$ zu besitzen scheint.

Das Bromosulfid $2\text{HgS} + \text{HgBr}_2$ wird als gelblichweisser Niederschlag erhalten, wenn zu einer Lösung von frisch gefälltem Quecksilbersulfid in einer Lösung von essigsaurem Quecksilberoxyd Bromwasserstoff oder Bromkalium gesetzt wird¹⁵⁾. Desgl. bildet es sich als weisser Niederschlag, wenn eine Auflösung von Quecksilberbromid mit einer unzureichenden Menge von Schwefelwasserstoff gefällt oder frisch gefälltes schwarzes Schwefelquecksilber mit einer Lösung von Quecksilberbromid digerirt wird. Es zerfällt in der Hitze in Bromid und Sulfid und wird selbst in der Siedehitze durch Salpetersäure oder Schwefelsäure weder gelöst, noch zersetzt¹⁶⁾.

Quecksilberchlorosulfide^{7) 15) 16) 17)}. Der weisse Niederschlag, welcher sich zuerst bildet, wenn Schwefelwasserstoff durch eine Lösung von Quecksilberchlorid geleitet wird, hat die Zusammensetzung $2\text{HgS} + \text{HgCl}_2$; dieselbe Verbindung bildet sich, wenn feuchtes Schwefelquecksilber mit überschüssiger Lösung von Quecksilberchlorid gekocht (H. Rose) oder Quecksilbersulfid mit überschüssigem Quecksilberchlorid in zugeschmolzenen Glasröhren zusammen geschmolzen und das Product mit Wasser behandelt wird; in letzterem Falle bleibt es als schmutzig weisses, deutlich krystallinisches Pulver zurück (R. Schneider). Ausserdem hat man es erhalten durch Hinzufügung von Salzsäure oder Chloriden zu der Lösung des Quecksilbersulfids in essigsaurem Quecksilberoxyd (Palm); durch Einwirkung von Chlor auf Schwefelquecksilber, von Natriumsulfocarbonat und Natriumthiosulfat auf Quecksilberchlorid (Görki), endlich auch durch Digestion von Schwefelkupfer mit Quecksilberchlorid (Heumann). Das auf die eine oder andere Weise dargestellte Quecksilberchloridsulfid ist ein weisses Pulver, welches unter Wasser durch einen Ueberschuss von Schwefelwasserstoff in schwarzes Quecksilbersulfid verwandelt wird; desgl. wird es durch wässriges Kali oder Natron geschwärzt, von Königswasser namentlich in der Hitze leicht gelöst, während es durch Schwefelsäure, Salzsäure oder Salpetersäure nicht angegriffen wird. Mit einer Lösung von Kaliumjodid auf 170° im zugeschmolzenen Rohr erwärmt, verwandelt es sich in feurigrothes Quecksilbersulfid, während sich ein Gemenge von Kaliumquecksilberjodid und Kaliumchlorid löst: $2\text{HgS} + \text{HgCl}_2 + 4\text{KJ} = 2\text{HgS} + \text{HgJ}_2 + 2\text{KJ} + 2\text{KCl}$. Durch Einwirkung von Quecksilbersulfid auf Quecksilberchlorid in passenden Mengen bilden sich ausserdem noch die Verbindungen $3\text{HgS} + \text{HgCl}_2$, $4\text{HgS} + \text{HgCl}_2$ und $5\text{HgS} + \text{HgCl}_2$ von brauner oder schwarzer Farbe. Dieselben verhalten sich Reagentien gegenüber, wie das weisse Chlorid; insbesondere verwandeln sie sich auch, wenn sie mit Jodkaliumlösung im zugeschmolzenen Rohr erhitzt werden, in rothes Quecksilbersulfid, wodurch bewiesen wird, dass sie nicht, wie man vermuthen könnte, schwarzes Schwefelquecksilber als Gemenge enthalten.

Durch gelindes Erhitzen eines Gemenges von fein gepulvertem Bleiglanz und mit Wasser oder Alkohol angefeuchtetem Quecksilberchlorid erhält man, nachdem das überschüssige Quecksilberchlorid durch Alkohol ausgewaschen, ein weisses Pulver von der wahrscheinlichen Zusammensetzung $3\text{PbS} + 4\text{HgCl}_2$, welches sich am Lichte schwärzt, mit Wasser zersetzt und mit starker Salzsäure Schwefelwasserstoff entwickelt¹⁸⁾. Wird rothes oder schwarzes Schwefelquecksilber mit einer Lösung von Kupferchlorid gekocht und concentrirte Salzsäure hinzugefügt,

so entsteht sofort ein brillant orangegelbes Pulver, während die Flüssigkeit eine dunkelbraune Farbe (Kupferchlorür) annimmt. Der gelbe Niederschlag hat, nachdem der beigemengte Schwefel durch Schwefelkohlenstoff entzogen, die Zusammensetzung $\text{HgS} + \text{CuCl}$; er löst sich in concentrirter Salzsäure unter Bildung von Kupferchlorür und Quecksilberchlorid und geringer Schwefelwasserstoffentwicklung. Durch kochende Schwefelsäure wird er in die Verbindung von Quecksilberoxydsulfat und Schwefelquecksilber verwandelt. Natriumhydroxyd färbt die gelbe Verbindung schwarz, indem ein Gemenge von 2HgS und Cu_2O zurückbleibt, aus welchem durch verdünnte Salzsäure nur wenig Kupfer, aber viel Quecksilber gelöst wird^{7) 19)}. Derselbe Körper bildet sich nach Raschig neben der weissen Verbindung $2\text{HgS} + \text{HgCl}_2$, wenn eine verdünnte Lösung von Kupferchlorid mit frisch gefälltem Schwefelquecksilber gekocht wird, während in diesem Falle nach Heumann sich nur das weisse Quecksilbersulfochlorid bildet.

Quecksilberchromatosulfid. In einer Lösung von frisch gefälltem Schwefelquecksilber in essigsaurem Quecksilberoxyd erzeugen Chromsäure oder chromsaure Alkalien einen ockerfarbigen Niederschlag, welcher nach der Formel $\text{HgS} + 2\text{HgCrO}_3$ zusammengesetzt ist. Dieselbe Verbindung erhält man, wenn man frisch gefälltes Schwefelquecksilber mit einer überschüssigen Lösung von frisch gefälltem Quecksilberoxyd in Chromsäure 3 bis 4 Stunden digerirt. Schwefelsäure, Salzsäure oder Salpetersäure scheiden die Chromsäure ab und bilden weisse Verbindungen; Alkalien färben das ockerfarbige Salz orange und schwärzen es allmählig. Durch Reiben, Schlagen und Erhitzen explodirt die Chromsäureverbindung heftig¹⁶⁾.

Quecksilberfluorosulfide. Aus der Lösung von Quecksilberfluorid in Fluorwasserstoffsäure fällt Schwefelwasserstoff in unzureichender Menge nach H. Rose¹⁶⁾ ein weisses Pulver, welches das Sulfidfluorid $2\text{HgS} + \text{HgF}_2$ ist. Durch kochendes Wasser wird es unter Abscheidung von schwarzem Schwefelquecksilber zersetzt; durch kalte Kalilösung wird es roth, durch heisse schwarz gefärbt.

Quecksilberformiatosulfid. Eine Lösung von ameisensaurem Quecksilberoxyd zeigt gegen Schwefelwasserstoffwasser ein ähnliches Verhalten, wie die Lösung des essigsauren Quecksilberoxyds. Das entstehende weisse Salz ist jedoch sehr veränderlich und schwärzt sich schon nach einigen Stunden unter Entwicklung von Kohlensäure¹⁵⁾.

Quecksilberjodosulfid^{15) 16) 20)} bildet sich, wenn Schwefelwasserstoffwasser in unzureichender Menge längere Zeit auf Quecksilberjodid einwirkt, oder die Lösung von Quecksilberoxyd und Quecksilberjodid in Salzsäure durch wenig Schwefelwasserstoff gefällt wird. Es hat die Formel $\text{HgS} + \text{HgJ}_2$ und besitzt eine gelbliche Farbe. Eine andere Verbindung von der Zusammensetzung $2\text{HgS} + \text{HgJ}_2$ und von gelblichrother Farbe bildet sich, wenn die Lösung von frisch gefälltem Schwefelquecksilber in essigsaurem Quecksilberoxyd mit Jodwasserstoffsäure oder einer Lösung von Kaliumjodid gefällt oder Quecksilberjodid mit einer Lösung von unterschwefligsaurem Natron gekocht wird.

Quecksilbernitratosulfid^{8) 15) 16) 21)} bildet sich, wenn Schwefelwasserstoff in ungenügender Menge durch eine Lösung von Quecksilberoxydnitrat geleitet, oder letztere mit frisch gefälltem Schwefelquecksilber erwärmt, oder endlich wenn eine Lösung von Schwefelquecksilber in essigsaurem Quecksilberoxyd mit Salpetersäure oder salpetersauren Alkalien versetzt wird. Aber auch unter anderen Umständen wird dieselbe Verbindung erhalten. Erhitzt man z. B. den Niederschlag, welcher durch Schwefelwasserstoff in einer Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul erzeugt wird und aus einem Gemenge von Quecksilbersulfid und metallischem Quecksilber besteht, mit Salpetersäure, so wird er weiss und in Nitratsulfid verwandelt. Derselbe besitzt die Formel $2\text{HgS} + \text{Hg}(\text{NO}_3)_2$, ist weiss, in Salpetersäure gar nicht oder wenig löslich; er wird durch die Lösung von Kaliumcarbonat allmählig gelb und schwarz, in der Siedehitze sogleich schwarz. Verdünnte Salzsäure verwandelt ihn zuerst in die Chlorverbindung $2\text{HgS} + \text{HgCl}_2$ und löst alsdann; verdünnte Schwefelsäure erzeugt die Schwefelsäureverbindung $2\text{HgS} + \text{HgSO}_4$, während sich durch Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure schwefelsaures Quecksilberoxyd bildet. Erhitzt man Schwefelquecksilber mit Salpetersäure von 1,2 Vol.-Gew. im zugeschmolzenen Rohr auf 120° , so bildet sich eine weisse krystallinische Verbindung, welche nach Fr. Gramp⁸⁾ die Zusammensetzung $\text{HgO} \cdot 6\text{HgS} \cdot 2\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 + 12\text{H}_2\text{O}$ besitzt; sie färbt sich durch Kali schwarz.

Quecksilbersulfatosulfid^{15) 16) 21) 22)}. Fällt man eine Lösung von schwefelsaurem Quecksilberoxyd in verdünnter Schwefelsäure mit einer unzureichenden Menge von Schwefelwasserstoff oder eine Lösung von Schwefelquecksilber in

essigsäurem Quecksilberoxyd mit verdünnter Schwefelsäure oder schwefelsauren Alkalien, so erhält man Niederschläge, welche die Zusammensetzung $2\text{HgSO}_4 + \text{HgS}$ besitzen. Eine Verbindung von der Formel $2\text{HgS} + \text{HgSO}_4$ entsteht durch Destillation des Quecksilbernitratsulfids, durch Behandlung desselben mit verdünnter Schwefelsäure und wahrscheinlich durch Erhitzen von Zinnobor mit concentrirter Schwefelsäure. Alle diese Verbindungen sind weiss, werden aber durch Kochen mit Wasser in Folge geringer Zersetzung gelblich und müssen daher mit kaltem Wasser gewaschen werden. Durch Vermischen einer Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul mit Tetrathionsäure zu gleichen Molekülen entsteht ein gelber Niederschlag, welcher nach dem Auswaschen mit Schwefelkohlenstoff die Formel $\text{Hg}_4\text{S}_4\text{O}_4 = 3\text{HgS} + \text{HgSO}_4$ besitzt. Das Volumgewicht dieser Verbindung bei 20° ist 6,42; sie löst sich leicht in Königswasser oder bromhaltiger Salzsäure und wird durch alle basische Verbindungen, ferner durch Jodmetalle und durch Schwefelwasserstoff, sowie durch die Lösung von Bariumnitrat in schwarzes Quecksilbersulfid verwandelt. Durch längeres Erhitzen mit Salpetersäure auf 95° bis 100° entsteht ein weisser Körper von der Zusammensetzung $\text{HgS} \cdot (\text{HgSO}_4)_2$, welcher in allen Säuren, mit Ausnahme des Königswassers, unlöslich ist. Durch Kochen mit Wasser wird der Verbindung $(\text{HgS})_3\text{HgSO}_4$ alle Schwefelsäure entzogen; es bildet sich eine dunkelgelbe Verbindung von Schwefelquecksilber mit Quecksilberoxyd von der Formel $(\text{HgS})_3\text{HgO}$, welche auf Zusatz von Salzsäure schwarz wird und reichliche Mengen von Schwefelwasserstoff entwickelt. Ph.

Quecksilbersulfocyanide. Man kennt ein Quecksilbersulfocyanür und Quecksilbersulfocyanid, sowie zahlreiche Doppelsalze des letzteren mit anderen Schwefelcyanmetallen.

Quecksilbersulfocyanür¹⁾ HgCyS . Die concentrirte Lösung von Quecksilberoxydulnitrat giebt mit Schwefelcyanwasserstoff oder Schwefelcyankalium einen schwarzen Niederschlag, welcher ein Gemenge ist von metallischem Quecksilber und Quecksilbersulfocyanid. Ebenso scheidet sich metallisches Quecksilber aus, wenn Quecksilberchlorür mit Schwefelcyankalium oder Quecksilberoxydulcarbonat mit Schwefelcyanwasserstoffsäure behandelt wird. Vermischt man jedoch einen grossen Ueberschuss von verdünnter Quecksilberoxydulnitratlösung, welche freie Salpetersäure enthält, mit einer verdünnten Lösung von Schwefelcyankalium, so wird der Anfangs entstehende schwarzgraue Niederschlag durch längeres Stehen weiss, indem das ausgeschiedene Quecksilber sich in der Salpetersäure löst und das Quecksilbersulfocyanid sich mit dem salpetersauren Quecksilberoxydul zu Quecksilbersulfocyanür umsetzt. Das Quecksilbersulfocyanür ist weiss, in Wasser fast unlöslich, wird durch Alkalien geschwärzt, löst sich in heisser Salzsäure und Schwefelcyankalium unter Abscheidung von metallischem Quecksilber und wird in der Hitze zersetzt, indem es zu schlangenförmigem Gebilde aufschwillt, jedoch nicht in dem Maasse, wie das Quecksilbersulfocyanid.

Quecksilbersulfocyanid HgCy_2S_2 ¹⁾, von Wöhler entdeckt, ist der weisse Niederschlag, welchen eine Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd mit Schwefelcyankalium erzeugt. Quecksilberchlorid und Quecksilberbromid geben mit Rhodankalium keinen Niederschlag; aus dem Gemische der Lösungen, welche letzteres Salz im Ueberschuss enthalten, krystallisirt zuerst Kaliumchlorid oder Kaliumbromid und dann das Doppelsalz von Quecksilbersulfocyanid und Kalium-sulfocyanid; aus concentrirten Lösungen scheidet sich allmählig Quecksilbersulfocyanid ab. Quecksilberjodid und Quecksilbercyanid werden durch Rhodankalium überhaupt nicht zersetzt; dieselben bilden Doppelsalze. Das Quecksilbersulfocyanid ist sowohl in einem Ueberschuss des Quecksilberoxydsalzes wie des Schwefelcyankaliums löslich, ferner in kalter Salzsäure, in Chlormetallen, in Schwefelcyankalium, schwieriger in heissem Wasser oder Alkohol. Aus der heissen Lösung in Wasser oder Alkohol, sowie aus der heissen Lösung von Quecksilberoxyd in Schwefelcyanwasserstoffsäure krystallisirt es in perlmutterglänzenden Blättchen oder farblosen, strahlig vereinigten Nadeln. Angezündet verbrennt es mit blauer Schwefelflamme und bläht sich in eigenthümlicher Weise zu einem schlangenhähnlichen Gebilde auf; diese Eigenschaft ist zur Anfertigung einer Spielerei, der sogenannten Pharaohschlangen, benutzt worden. Mit chloresaurem Kali zusammengerieben, explodirt das Schwefelcyanquecksilber heftig.

Quecksilbersulfocyanide: ¹⁾ J. Philipp, Ann. Phys. 131, S. 86; O. Hermes, J. pr. Chem. 97, S. 465. — ²⁾ Fleischer, Ann. Chem. 179, S. 225; Ehrenberg, J. pr. Chem. [2] 30, S. 38. — ³⁾ Nordström, Ber. 1871, S. 989, Corr. — ⁴⁾ M. Skey, Chem. News 17, p. 150, 184; 30, p. 25; Zeitschr. Chem. 1868, S. 533; 1874, S. 300; P. T. Cleve, J. pr. Chem. 91, S. 227.

Ueber Dimercurammoniumrhodanid s. den Artikel Quecksilberbasen.

Wasserstoffquecksilbersulfocyanid $\text{Hg}(\text{CyS})_2 + \text{HCyS}$ scheidet sich aus der Lösung des Schwefelcyanquecksilbers in Schwefelcyanwasserstoffsäure in gelben, nadelförmigen Krystallen aus¹⁾.

Ammoniumquecksilbersulfocyanid bildet sich durch Auflösen von Dimercurammoniumsulfocyanid oder Quecksilbersulfocyanid (auch von Quecksilberoxyd) in Schwefelcyanammonium²⁾, ferner durch Einwirkung von Schwefelcyanwasserstoffsäure auf Knallquecksilber²⁾. Es hat die Zusammensetzung $\text{Hg}(\text{CyS})_2 + 2 \text{NH}_4 \cdot \text{CyS}$ und krystallisiert in Prismen des zwei- und eingliedrigen Systems. Desgl. scheint ein Salz von der Zusammensetzung $\text{Hg}(\text{CyS})_2 + \text{NH}_4 \text{CyS}$ zu bestehen³⁾.

Kaliumquecksilbersulfocyanid $\text{Hg}(\text{CyS})_2 + \text{KCyS}$ wird erhalten, wenn man die Lösung des Schwefelcyankaliums so lange mit einer Auflösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd versetzt, bis sich der Anfangs entstehende weisse Niederschlag in eine gelbe krystallinische Masse verwandelt und alsdann erwärmt: oder man löst Quecksilbersulfocyanid unmittelbar in Schwefelcyankaliumlösung. Das Salz ist in warmem Wasser ziemlich leicht löslich und wird durch viel kaltes Wasser unter Abscheidung von Quecksilbersulfocyanid zerlegt^{1) 2)}. — Ausserdem sind noch folgende Doppelsalze von Quecksilbersulfocyanid mit anderen Schwefelcyanmetallen dargestellt^{3) 4)}: $\text{Hg}(\text{CyS})_2 + \text{Ba}(\text{CyS})_2$; $2 \text{Hg}(\text{CyS})_2 + \text{Ca}(\text{CyS})_2$; $2 \text{Hg}(\text{CyS})_2 + \text{Cd}(\text{CyS})_2$; $\text{Hg}(\text{CyS})_2 + \text{Co}(\text{CyS})_2$ (luftbeständige, indigoblaue Prismen, nur wenig löslich in Wasser oder verdünnter Salzsäure, leicht in Salpetersäure löslich); $\text{Hg}(\text{CyS})_2 + \text{Cu}(\text{CyS})_2 + \text{H}_2\text{O}$; $\text{Hg}(\text{CyS})_2 + \text{Fe}(\text{CyS})_2$ (braunes, krystallinisches Pulver, ziemlich leicht in heissem Wasser löslich); $\text{Hg}(\text{CyS})_2 + \text{Mg}(\text{CyS})_2$; $\text{Hg}(\text{CyS})_2 + \text{Mn}(\text{CyS})_2$; $3 \text{Hg}(\text{CyS})_2 + 2 \text{Mn}(\text{CyS})_2 + 3 \text{H}_2\text{O}$; $\text{Hg}(\text{CyS})_2 + 2 \text{Na} \cdot \text{CyS}$; $\text{Hg}(\text{CyS})_2 + \text{Ni}(\text{CyS})_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$, (kleine himmelblaue Nadeln, welche sich leicht in heissem Wasser lösen und bei 120° ihr Wasser verlieren); $\text{Hg}(\text{CyS})_2 + \text{Sr}(\text{CyS})_2$ (wasserfrei und mit 3 Mol. Wasser); $\text{Hg}(\text{CyS})_2 + \text{Zn}(\text{CyS})_2$ (in kaltem Wasser kaum löslicher krystallinischer Niederschlag, ziemlich leicht löslich in Chlorwasserstoffsäure). PA.

Quecksilbertellurid *). Tellurquecksilber von der Formel HgTe ist als Mineral neben freiem Tellur, Gold und Silber gefunden worden. Die älteren Chemiker beschreiben Tellurquecksilber als ein Amalgam von zinnweisser Farbe. PA.

Quecksilberverbindungen (Erkennung und Bestimmung). Der Nachweis des Quecksilbers bietet im Allgemeinen wenig Schwierigkeiten. Man vermischt die feste, gut getrocknete Substanz mit entwässertem Natriumcarbonat und erhitzt dieses Gemenge in einem kleinen, an einem Ende zugeschmolzenen Röhrchen; es sublimirt metallisches Quecksilber, welches sich an den Wandungen des Glasrohres absetzt und, besonders wenn es mit einer Feder gerieben wird, leicht zu Kügelchen vereinigt; dieselben können, wenn die Menge des Quecksilbers nicht zu klein ist, mit unbewaffneten Augen, sonst leicht mit der Loupe wahrgenommen werden. Noch leichter gelingt meist der Nachweis des Quecksilbers, wenn man in die schwach angesäuerte Lösung ein blankes Kupferblech eintaucht; auf demselben lagert sich das Quecksilber in Gestalt eines grauen oder schwarzen Ueberzuges ab, welcher durch gelindes Reiben Silberglanz annimmt und, sobald das Kupferblech schwach erwärmt wird, schnell und spurlos verschwindet. Selbstverständlich ist die letztere Probe nur anwendbar, wenn andere, durch metallisches Kupfer fällbare Metalle vorher entfernt worden sind. Es wird zu diesem Zwecke das Quecksilber nebst jenen Metallen durch Schwefelwasserstoff aus der angesäuerten Lösung gefällt; man erwärmt alsdann den Niederschlag mit Schwefelammonium, um Zinn, Antimon und Arsen zu entfernen, und kocht das Gemisch der zurückbleibenden Schwefelmetalle mit Salpetersäure, welche alle Schwefelmetalle, mit Ausnahme des Schwefelquecksilbers, löst. Letzteres wird alsdann durch Königswasser in Lösung gebracht und die Lösung mit Kupferblech geprüft. Man kann auch das zurückbleibende Schwefelquecksilber mit einer Lösung von Natriumsulfid erwärmen, worin es sich leicht löst und die erhaltene Lösung mit Chlorwasserstoffsäure oder Ammoniumchlorid versetzen; ein hierdurch erzeugter schwarzer Niederschlag deutet mit Sicherheit auf die Anwesenheit des Quecksilbers.

*) F. H. Genth, Zeitschr. krystallogr. Chem. [2] S. 6.

Quecksilberverbindungen: 1) Lasseigne, Dingl. pol. J. 125, S. 396. — 2) Fürbringer, Zeitschr. anal. Chem. 1878, S. 901; JB. 1878, S. 1091; s. auch Lecco, Ber. 1886, S. 1175; V. Lehmann, Ber. 1881, S. 2848 C; H. Paschkis, Zeitschr. anal. Chem. 6, S. 495; Ber.

Bei Untersuchungen für gerichtliche oder medicinische Zwecke ist es häufig nothwendig, kleine Mengen von Quecksilber in organischen, namentlich thierischen Flüssigkeiten nachzuweisen. Man fällt alsdann das Quecksilber durch Schwefelwasserstoff und weist das Quecksilber in dem abfiltrirten und ausgewaschenen Niederschlage nach. Da indessen bei Gegenwart von organischen Stoffen das Schwefelquecksilber häufig lange in der Flüssigkeit suspendirt bleibt und sich dann nur schwierig oder gar nicht filtriren lässt, mitunter die Fällung sogar verhindert wird, muss man vor der Fällung mit Schwefelwasserstoff die organischen Substanzen in der Flüssigkeit wenigstens zum grössten Theil zerstören. Dies geschieht durch Salpetersäure oder besser, nachdem man die Flüssigkeit mit Salzsäure angesäuert hat, durch Digeriren mit chloresaurem Kali oder Chlorkalk und Verjagen des überschüssigen Chlors. Auch wenn die Menge des aufgelösten Quecksilbers sehr gering ist, wird dasselbe durch Schwefelwasserstoff als Schwefelquecksilber gefällt, welches sich gut filtriren und auswaschen lässt. Will man die mitunter mühselige und zeitraubende Operation der Zerstörung der organischen Substanz umgehen, so empfiehlt es sich, das Quecksilber durch den elektrischen Strom, indem man als positiven Pol ein Platinblech, als negativen ein Goldblättchen wählt, auszufällen. Es genügt für diesen Zweck meist schon der schwache elektrische Strom, welcher erzeugt wird, wenn ein mit einem reinen Eisendraht umwickeltes Goldblech längere Zeit in die Flüssigkeit getaucht wird; das Quecksilber setzt sich am Goldblech ab, welches hierdurch eine blasse Farbe annimmt. Da jedoch letztere unter Umständen auch durch andere Ursachen veranlasst werden kann, so ist eine weitere Prüfung des Ueberzuges auf dem Goldbleche nothwendig. Man bringt daher das Goldblättchen in ein kleines Kölbchen oder Rohr, welches man in eine Capillare auszieht und treibt durch Erhitzen das Quecksilber in letztere. Sind die Mengen nicht zu gering, so lassen sich die Kügelchen des Quecksilbers leicht mit der Loupe erkennen; zweifelhafte Spuren des condensirten Quecksilberdampfes setzt man zweckmässig den Dämpfen von Jod aus, welche man durch Erwärmen einer kleinen Menge alkoholischer Jodlösung erhält; es erzeugt sich Quecksilberjodid, welches durch den ihm eigenthümlichen Farbenwechsel und seine Flüchtigkeit leicht erkannt werden kann¹⁾. Ein gutes Fällungsmittel ist in solchen Fällen nach Fürbringer²⁾ auch die sogenannte Messingwolle, welche aus Kupfer mit einem dünnen Zinküberzug besteht. Man lässt dieselbe mit der auf 60° bis 80° erwärmten, angesäuerten Masse 5 bis 10 Minuten in Berührung. Das gebildete Amalgam wird zunächst mit Wasser, dann mit Alkohol und Aether gewaschen, getrocknet und in ein an einem Ende zugeschmolzenes Verbrennungsrohr gebracht, welches am anderen Ende in eine Capillare ausgezogen wird. Wenn man das Amalgam im Rohr erhitzt, so erhält man in der Capillare einen Quecksilberring, welcher durch Erwärmen im Joddampf in das charakteristische Jodid übergeht. Die Probe ist in dieser Form ausserordentlich empfindlich und leicht auszuführen; nur hat man sich vor einer Verwechselung mit Arsen, welches sich ganz ähnlich verhalten würde, zu hüten.

Um Quecksilberoxydulverbindungen von Quecksilberoxydverbindungen zu unterscheiden, bedient man sich der Salzsäure oder eines löslichen Chlormetallcs, womit die Lösungen der Quecksilberoxydulsalze einen weissen Niederschlag von Quecksilberchlorür geben. Hat man Ursache, die gleichzeitige Anwesenheit von Silber und Blei zu vermuthen, so wird der Niederschlag abfiltrirt und nach dem Auswaschen mit Ammoniak behandelt; Quecksilberchlorür giebt sich alsdann durch eintretende Schwärzung zu erkennen. Bei gerichtlichen Untersuchungen ist es oft von Wichtigkeit, zu prüfen, ob das in organischen Substanzen enthaltene Quecksilber als giftiges Chlorid oder unschädliches Chlorür vorhanden ist. Die Gegenwart des Quecksilberchlorids kann man in vielen Fällen auf die Art erkennen, dass man es durch Wasser, Weingeist oder Aether auszieht und in der

1882, S. 2626; Van den Broek, J. pr. Chem. 86, S. 245; C. H. Wolff, Ber. 1883, S. 2319.

— ³⁾ H. Rose, Ann. Phys. 110, S. 120, 529; 118, S. 615. — ⁴⁾ J. B. Hannay, Chem. Soc. J. [2] 11, p. 565; F. W. Clarke, Ber. 1878, S. 1409; A. Classen u. R. Ludwig, Ber. 1886, S. 325; Luckow, Zeitschr. anal. Chem. 1880, S. 1. — ⁵⁾ J. Löwe, J. pr. Chem. 77, S. 73. — ⁶⁾ Eschka, Dingl. pol. J. 204, S. 47; vergl. auch Zdráhal, Ebend. 242, S. 302 u. O. Hansemann, Chem. Centr. 1881, S. 793. — ⁷⁾ Volhard, Ann. Chem. 190, S. 1; C. W. Hempel, Ebend. 107, S. 98; 110, S. 176; Haswell, Ber. 1882, S. 1089; J. Personne, Compt. rend. 56, p. 951; Zeitschr. anal. Chem. 2, S. 381; J. B. Hannay, Chem. Soc. J. [2] 11, p. 565; Zeitschr. Chem. 1873, S. 945; R. V. Tuson u. E. Neison, Chem. Soc. J. 1877, 2, p. 679; JB. 1877, S. 1069.

betreffenden Auflösung durch die bekannten charakteristischen Reactionen nachweist. Man wendet zum Ausziehen des Chlorids Wasser an, wenn die organische Substanz darin unlöslich ist, Weingeist oder Aether dagegen, wenn diese auf die organische Substanz nicht einwirken. Auch, wenn letztere sowohl in Wasser wie in Weingeist unlöslich ist, zieht man Alkohol dem Wasser vor, weil er Quecksilberchlorid in grösseren Mengen löst.

Behufs quantitativer Bestimmung des Quecksilbers scheidet man dasselbe entweder als Metall, oder als Quecksilberchlorür, oder als Quecksilbersulfid aus. Die Abscheidung des Quecksilbers als Metall dürfte in der Regel vorzuziehen sein; jedoch setzt dieselbe stets, falls genaue Resultate verlangt werden, überaus grosse Vorsicht in der Ausführung voraus. Man kann das Quecksilber aus seinen Verbindungen metallisch abscheiden: 1) durch Destillation mit Kalk oder Natriumcarbonat; 2) auf nassem Wege durch Zinnchlorür oder andere Reductionsmittel; 3) durch den elektrischen Strom.

Behufs Bestimmung des Quecksilbers durch Destillation (Methode von Rose, modificirt von Fresenius) bringt man in ein etwa 45 cm langes, am hinteren Ende zugeschmolzenes Verbrennungsröhr (von ca. 12 mm Weite) zuerst eine etwa 6 cm betragende Schicht eines Gemenges von Natriumbicarbonat und gepulverter Kreide, dann eine Schicht von reinem, wasserfreiem Aetzkalk, hierauf das innige Gemenge der zu analysirenden Quecksilberverbindung mit einem Ueberschuss von gebranntem Kalk, sodann den Kalk, mit welchem man den Mörser nachgespült hat, ferner eine Schicht reinen Kalks und endlich einen lockeren Pfropfen von reinem Asbest, zieht alsdann die Röhre vorn aus und biegt sie in einem etwas stumpfen Winkel um. Die so zugerichtete Röhre legt man, nachdem man durch Aufklopfen derselben einen Canal über der Füllung erzeugt hat, in einen Verbrennungs-Ofen und senkt die Spitze in einen Wasser enthaltenden Kolben, so dass die Oeffnung durch das Wasser eben verschlossen ist. Die Füllung des Rohres, ebenso wie die weiteren Manipulationen erfolgen in derselben Weise, wie bei der Elementaranalyse organischer Körper. Man erhitzt zunächst den vorderen Theil des Rohres, in welchem keine Quecksilberverbindung enthalten ist, zum Glühen, schreitet alsdann allmählig zur Erwärmung des mittleren Theiles und treibt zuletzt durch Erhitzen des im hinteren Theile der Röhre liegenden Gemenges von Natriumbicarbonat und kohlensaurem Kalk den Rest der Quecksilberdämpfe aus der Röhre. Während die Röhre noch in vollständiger Gluth sich befindet, schneidet man die umgebogene Spitze ab, spült das in derselben befindliche Quecksilber mit Hülfe der Spritzflasche in den Kolben und sucht die überdestillirten Quecksilberkügelchen durch Umschütteln zu grösseren Kugeln zu vereinigen. Nach längerem Stehen giesst man das klare Wasser von dem Quecksilber ab, schüttet letzteres in einen gewogenen Porzellantiegel und entfernt den grössten Theil des noch vorhandenen Wassers vorsichtig durch Filtrirpapier; das Quecksilber wird schliesslich vollständig im Exsiccator über Schwefelsäure getrocknet, bis das Gewicht constant ist. Wenn die Quecksilberverbindung Schwefel enthält, ersetzt man zweckmässig das Gemenge von Natriumbicarbonat und Kreide durch Magnesit. Die einzige Verbindung, welche auf diese Weise nicht analysirt werden kann, ist das Quecksilberjodid; auch dieses wird jedoch leicht und vollständig durch Erhitzen mit Kaliumcyanid zersetzt; man bringt das mit 8 bis 10 Thln. einer Mischung aus 1 Thl. Kaliumcyanid und 2 Thln. gebranntem Kalk gemengte Quecksilberjodid in eine am hinteren Ende zugeschmolzene, etwas Magnesit enthaltende Röhre und verfährt im Uebrigen wie oben.

Auf nassem Wege kann man das Quecksilber in folgender Weise metallisch abscheiden: Man versetzt die in einem Kolben befindliche, stark mit Salzsäure angesäuerte Lösung mit einer klaren, concentrirten Auflösung von Zinnchlorür (oder besser phosphoriger Säure), kocht einige Minuten und lässt den Kolben verkorkt erkalten. Das vollständig reducirte Quecksilber setzt sich als ein schwarzer Niederschlag ab, welcher aus fein zertheilten Kügelchen besteht und nach etwas längerem Kochen grössere Kugeln bildet. Nach dem vollständigen Erkalten giesst man die klare Flüssigkeit ab und wäscht die Quecksilberkügelchen, ohne zu filtriren, so lange mit salzsäurehaltigem Wasser, bis sie von allen fremden aufgelösten Substanzen befreit sind. Nun schüttet man das mit Wasser benetzte Quecksilber in einen gewogenen Porzellantiegel und trocknet dasselbe vor dem Wägen vollständig im Exsiccator. Damit das Quecksilber leicht in Kügelchen zusammengehe, ist es nothwendig, dass die Wandungen des Gefässes vollkommen frei von Fett sind; man erreicht dies durch Ausspülen mit Alkohol oder erwärmter Kalilauge. Selbstverständlich darf die Lösung keine Salpetersäure oder andere oxydierend wirkende Körper enthalten. Andererseits werden auch manche sonst unlösliche Quecksilberverbindungen, wie Quecksilberchlorür, auf diese Weise vollständig

zu Metall reducirt; jedoch ist alsdann die Anwendung concentrirter Salzsäure, sowie concentrirter Lösungen des Reductionsmittels nothwendig. Quecksilberjodid³⁾ wird durch Zinnchlorür nur langsam und unvollständig reducirt; auch wird die Reduction durch Kaliumjodid verhindert.

Auf elektrolytischem⁴⁾ Wege kann das Quecksilber aus cyankaliumhaltigen Flüssigkeiten (Hannay) oder solchen, welche mit verdünnter Schwefelsäure (Clarke) oder Salpetersäure (Classen und Ludwig) schwach sauer gemacht sind, leicht in wägbarer Form abgeschieden werden.

Zur Bestimmung des Quecksilbers als Quecksilberchlorür wendet man zweckmässig phosphorige Säure an, und man kann hierzu die Flüssigkeit benutzen, welche durch Zerfliessen des Phosphors an feuchter Luft gebildet wird. Ist die Lösung (welcher, falls sie nicht schon Salzsäure enthält, solche zugesetzt werden muss) verdünnt, so fällt bei gewöhnlicher Temperatur nach 12 Stunden, bei gelindem Erwärmen schneller alles Quecksilber als Quecksilberchlorür nieder; nur darf die Flüssigkeit nicht über 60° erhitzt werden, da sonst Reduction zu Metall erfolgt. Das Quecksilberchlorür wird auf gewogenem Filtrum mit heissem Wasser gewaschen und bei 100° getrocknet. Das Quecksilber lässt sich so in salzsaurer Lösung gut von Kupfer, Wismuth, Cadmium, Zink, Antimon und Arsen trennen, jedoch nicht vom Blei; vom Bleioxyd trennt man das Quecksilber am besten mittelst Schwefelsäure und Alkohol und Auswaschen des gefällten Bleisulfats mit schwachem, etwas Schwefelsäure enthaltendem Alkohol.

Ist das Quecksilber als Oxyd oder Chlorid in Auflösung, so kann man die Menge desselben — vorausgesetzt, dass kein anderes durch Schwefelwasserstoff fällbares Metall zugegen ist — auch sehr gut als Schwefelquecksilber bestimmen, welches auf einem gewogenen Filtrum bei 100° bis 105° getrocknet und dann gewogen wird. Diese Bestimmung kann jedoch ungenau werden, wenn in der Auflösung Eisenoxyd, Salpetersäure oder ähnliche Körper vorhanden waren, weil alsdann mit dem Schwefelquecksilber freier Schwefel niederfallen kann. In solchem Falle löst man das Schwefelquecksilber wieder auf, indem man es sammt dem Filtrum mit verdünnter Kalilauge übergiesst und in gelinder Wärme mit Chlor behandelt; die Flüssigkeit wird nach dem Ansäuern mit Salzsäure gelinde erwärmt, bis das freie Chlor verschwunden ist; darauf filtrirt man nach dem Erkalten ab und fällt aus dem Filtrate das Quecksilber als Schwefelquecksilber⁵⁾. Um das Schwefelquecksilber von beigemengtem Schwefel zu befreien, kann man es auch mit einer Lösung von normalem, schwefligsaurem Natron behandeln; man spült es mit Hilfe einer Spritzflasche so gut wie möglich vom Filtrum in ein Becherglas, erhitzt es in demselben mit schwefligsaurem Natron und bringt den Niederschlag sammt Flüssigkeit hierauf auf dasselbe Filtrum wieder zurück. Nach nochmaligem Auswaschen und Trocknen bei 105° wird hierauf das jetzt vom Schwefel befreite Schwefelquecksilber gewogen⁶⁾.

Der Quecksilbergehalt einiger Legirungen lässt sich endlich in einfacher Weise dadurch bestimmen, dass man dieselben im Wasserstoffstrome stark glüht und den vom Quecksilber befreiten Rückstand wägt.

Eine Probe, welche den Zweck hat, den Quecksilbergehalt der Erze in möglichst kurzer Zeit und einfacher Weise mit für technische Untersuchungen genügender Genauigkeit zu bestimmen, ist von Eschka⁷⁾ angegeben und hat in technischen Kreisen schnelle Verbreitung gefunden. Die fein zerriebene Substanz (1 bis 10 g je nach dem Gehalte) wird mit ihrem halben Gewichte reiner, besonders fettfreier Eisenfeile innig gemengt in einen Porzellantiegel gebracht und mit einer 0,5 bis 1 cm hohen Schicht Eisenfeilspäne bedeckt. Als Deckel des Tiegels dient ein gut schliessendes, concaves, vorher tarirtes Goldblech. Die Höhlung desselben wird mit destillirtem Wasser angefüllt und der Tiegel 10 Minuten erhitzt, wobei sich das inzwischen frei gemachte Quecksilber an der inneren Seite des Golddeckels in Gestalt eines spiegelnden Ueberzuges verdichtet. Der Deckel wird hierauf mit Alkohol abgespült, 2 bis 3 Minuten bei 100° getrocknet, und nach dem Erkalten im Exsiccator gewogen. Die Zunahme seines Gewichtes ergiebt die Menge des vorhandenen Quecksilbers. Werden Stupp oder Quecksilbererze, welche bituminöse Stoffe enthalten, dieser Probe unterworfen, so empfiehlt es sich, der Masse ein Oxydationsmittel — Mennige oder Bleichromat, bezw. ein Gemenge von diesem mit $\frac{1}{10}$ geschmolzenem Kaliumdichromat — hinzuzufügen.

Das Bedürfniss, die Methode der Quecksilberbestimmung für technische Zwecke möglichst einfach zu gestalten, hat auch dahin geführt, dass eine grosse Anzahl maassanalytischer Methoden⁷⁾ in Vorschlag gebracht worden sind. Nach der Methode von Volhard, welche dem Zwecke am besten entsprechen dürfte, wird zu einer mit etwas Eisenoxysulfat versetzten Lösung des Quecksilberoxysalzes, welche nicht zu sauer sein darf, so lange aus einer Bürette Rhodanammonium-

University of ...

lösung von bekanntem Gehalt zugesetzt, bis die Röthung der Flüssigkeit durch Einwirkung des Rhodan ammoniums auf das Eisenoxyd erfolgt. Andere Methoden (C. W. Hempel; Haswell) beruhen darauf, dass durch reducirende Mittel Quecksilberchlorür erzeugt und letzteres mit Kaliumpermanganat oder Jodlösung bestimmt wird. Endlich benutzen Andere (Personne, Hannay) das Verhalten des Quecksilberchlorids gegen Jodkaliumlösung (welche durch Quecksilberchlorid erst gefällt wird, wenn alles Jodkalium in Kaliumquecksilberjodid verwandelt ist) oder gegen Cyankaliumlösung, welche den durch eine kleine Menge Ammoniak in einer Quecksilberchloridlösung entstehenden Niederschlag erst löst, wenn alles Quecksilberchlorid in Quecksilbercyanid übergeführt ist. Diese Methoden haben sich jedoch wenig Eingang verschaffen können, da sie meist nur beschränkter Anwendung fähig sind und auch häufig die Zuverlässigkeit der nach ihnen erhaltenen Resultate vermissen lassen. Ph.

Queensmetall ist eine zum Abklatschen von Holzformen dienende Legirung von Antimon und Zinn mit Wismuth und Blei, welche in seiner Zusammensetzung dem Britanniametall sehr nahe kommt (s. unter Zinnlegirungen).

Quelleisenerz wurde der hellgelbe, ochrige Absatz eisenhaltiger Quellen genannt, von welchem man annimmt, dass er $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ darstelle. Kr.

Quellerz nannte Hermann Raseneisenerz, welches geringe Mengen von Quellsäure oder Quellsatzsäure enthält. Kr.

Quellsäure, Quellsatzsäure s. unter Humussubstanzen (Bd. III, S. 715 und S. 716).

Quendel, *Thymus Serpyllum* L., besonders die kräftiger riechenden Formen dieser kleinen, sehr weit verbreiteten Labiate*), enthalten ätherisches Oel, welches nur Bruchtheile eines Procentes beträgt. Buri¹⁾ hat in dem Oele Essigsäure, eine andere, nicht näher bestimmbare Säure und ein bei -100° flüssig bleibendes Phenol gefunden. Jahns²⁾ ist es jedoch gelungen, die Erstarrung dieses Phenolgemenges bei -32° herbeizuführen und darin Carvacrol und Thymol zu erkennen, begleitet von einem dritten phenolartigen Körper. Die Menge der Phenole im Quendelöle ist sehr gering. Das Vorkommen des Thymols in dem letzteren ist auch von Febre³⁾ bestätigt worden, daneben fand er auch Cymen. F. A. F.

Quendelöl s. unter Quendel.

Quenstedt aus Chile, von G. Linck⁴⁾ als neue Species aufgestellt, welche kleine, röthlich-violette, gypsähnliche, monokline Blättchen bildet und $11\text{H}_2\text{O}$, $9\text{Fe}_2\text{O}_3$ und 24SiO_3 ergab. Kr.

Quercetagetin. Diese gelbe, krystallisirte Substanz haben Latour und Magnier de la Source⁵⁾ dargestellt, indem sie Blüten von *Tagetes* mit Weingeist auskochten, den nach dem Eindampfen bleibenden Rückstand von Wachs befreiten und wieder mit Weingeist unter Zusatz von Thierkohle aufnahmen; aus dem Filtrate liess sich das Quercetagetin mit Wasser ausfällen. Man reinigt es durch Wiederholung dieses Verfahrens und Umkrystallisiren aus Weingeist.

Die genannten Chemiker geben dem Quercetagetin die Formel $\text{C}_{27}\text{H}_{22}\text{O}_{13} + 4\text{H}_2\text{O}$ und dem Quercetin die Formel $\text{C}_{27}\text{H}_{20}\text{O}_{12}$.

Die *Tagetes*-Arten, Familie der Compositae, *Helenioideae*, gehören Südamerika an, werden aber in europäischen Gärten häufig gezogen. F. A. F.

Quercetin, Quercetinsäure s. unter Quercitrin.

Queroia s. Quercin.

Querciglucin nannte Gautier das beim Schmelzen von Quercetin mit Kalihydrat entstehende Phloroglucin, welches er verschieden von dem aus Phlorizin gewonnenen hielt (s. unter Phloroglucin, Bd. V, S. 306).

Quercimerinsäure s. unter Quercitrin (S. 1143).

Quercin. Dieser Name, d. h. nach dem damaligen englischen Sprachgebrauche die Bezeichnung *Queroia*, wurde von Scattergood⁶⁾ einem Pulver beigelegt, welches er aus der Rinde einer nordamerikanischen Eiche, *Quercus falcata*, dargestellt hatte. Robiquet⁶⁾ bemerkte wohl mit Recht, dass die

*) Flückiger, Pharmakognosie 1883, S. 692.

¹⁾ Arch. Pharm. 212 (1878) S. 487. — ²⁾ Ebend. 216 (1880) S. 277. — ³⁾ JB. 1881, S. 1028. Ausführlicher J. pharm. 4 (1881) S. 180, aus Compt. rend. 92 p. 1290.

— ⁴⁾ Jahrb. Min. 1881. I, S. 213. — ⁵⁾ JB. 1877, S. 936, aus Bull. soc. chim. 28, p. 337.

— ⁶⁾ J. pharm. 15 (1829) p. 550; auch Arch. Pharm. 32 (1830) S. 174.

„Quercia“ nichts weiter sei als Calciumcarbonat, welches Scattergood mit Natriumcarbonat aus Gyps abgeschieden hatte. Die Versuche von Gerber und von Brandes¹⁾ bestätigen offenbar diese Ansicht.

Ein angeblich bitteres Quercin, welches in Bd. II, S. 1046 angeführt wurde²⁾, soll nach Husemann³⁾ unreiner Quercit sein.

Drittens ist der Name Quercin einem Bestandtheile der Eichensamen gegeben worden⁴⁾. F. A. F.

Quercit syn. Eichelzucker s. Bd. II, S. 1046.

Quercitrin (Quercitronsäure, Quercimelin)¹⁾ $C_{36}H_{38}O_{20} + 3H_2O$
 $= C_{24}H_{14}O_9 \left\langle \begin{smallmatrix} O.C_6H_{12}O_4 \\ O.C_6H_{12}O_4 \end{smallmatrix} \right\rangle O + 3H_2O$. Dieses Glycosid wurde zuerst von Chevreul in der Rinde und im Splinte von *Quercus nigra* L. (oder *Quercus tinctoria* nach Michaux) aufgefunden. Nach ihm stellte Bolley dasselbe aus der Quercitronrinde her²⁾ 4). Mit Quercitronrinde, Quercitronholz oder kurz Quercitron bezeichnet man die im Handel vorkommende, aus geraspelten Spähnen und Pulver bestehende gelbe Färbesubstanz, die aus der Rinde und dem Splinte der in Nordamerika, besonders in Carolina, Georgien und Pennsylvania einheimischen, Färbereiche [*Quercus tinctoria*, *Quercus nigra*, *Quercus citrina* (daher der Name)] gewonnen wird. Sie dient in Nordamerika auch zum Gerben, in Europa lediglich zu Färbzwecken. (Nachweis des Quercitrons auf Geweben s. Stein³⁾). Ausserdem findet sich Quercitrin in der Rosskastanie und zwar besonders in deren Samen und Blüthen⁶⁾, im Hopfen⁷⁾, in *Ruta graveolens*⁸⁾, *Sophora japonica*⁹⁾, *Capparis spinosa*¹⁰⁾, wahrscheinlich auch in *Rhamnus tinctoria*, *Reseda luteola* und *Thuja occidentalis*¹¹⁾, in den Theeblättern¹²⁾, ferner in *Fraxinus excelsior* L.¹³⁾ und in den verschiedenen Sumachsarten¹⁴⁾.

Zur Darstellung von Quercitrin kocht man Quercitronrinde sechs Stunden lang mit dem fünf- bis sechsfachen Gewichte 85 proc. Alkohols am aufsteigenden Kühler, destillirt alsdann die Hälfte des Alkohols vom Filtrat ab, fällt nach Zugabe von nicht zu wenig Eisessig mit alkoholischer Bleiacetatlösung die Verunreinigungen aus (ein Ueberschuss an essigsaurem Blei muss vermieden und die Bleifällung muss mit essigsäurehaltigem Wasser zur Vermeidung grösserer Verluste

1) Arch. Pharm. 38 (1831) S. 298, 300. — 2) Darstellung auch im Arch. Pharm. 34 (1843) S. 167 u. JB. d. Pharm. 1843, S. 116. — 3) Husemann u. Hilger, Pflanzenstoffe 1 (1882) S. 442, wo aber Gerber statt Geiger zu lesen ist. — 4) Siehe unter Quercus, Anmerkung 6.

Quercitrin, Quercitron, Quercetin: 1) Stein, Ann. Chem. 85, S. 351. — 2) Bolley, Ebend. 37, S. 101. — 3) Stein, JB. 1870, S. 1260. — 4) Rochleder, Ebend. 1867, S. 731. — 5) Rigaud, Ann. Chem. 90, S. 283. — 6) Rochleder, JB. 1859, S. 522; J. pr. Chem. 77, S. 34. — 7) Wagner, JB. 1859, S. 585; Dingl. pol. J. 154, S. 65. — 8) Weiss, JB. Berz. 23, S. 513. — 9) Stein, J. pr. Chem. 58, S. 399; 85, S. 351; 88, S. 280. — 10) Rochleder u. Hlasiwetz, Ann. Chem. 82, S. 197; J. pr. Chem. 56, S. 96. — 11) Hlasiwetz, JB. 1859, S. 524; Wien. Acad. Ber. 36, S. 40; Ann. Chem. 112, S. 96; J. pr. Chem. 78, S. 257. — 12) Hlasiwetz u. Malin, J. pr. Chem. 101, S. 109. — 13) Gintl, Ebend. 104, S. 491. — 14) Löwe, Zeitschr. anal. Chem. 1873, S. 127. — 15) Zwenger u. Dronke, Ann. Chem. Suppl. 1, S. 257. — 16) Liebermann u. Hamburger, Ber. 1879, S. 1178. — 17) Herzig, Wien. Mon. 1885, S. 866. — 18) Liebermann, Ber. 1884, S. 1680. — 19) Stein, JB. 1862, S. 499. — 20) Schunck, Chem. Soc. J. 53, p. 264. — 21) Liebermann u. Hörmann, Ber. 1878, S. 958. — 22) Löwe, Zeitschr. anal. Chem. 1875, S. 233. — 23) Herzig, Wien. Mon. 1884, S. 72. — 24) Bolley, Dingl. pol. J. 162, S. 143; JB. 1861, S. 709. — 25) Bolley, J. pr. Chem. 91, S. 238. — 26) Rochleder, Wien. Acad. Ber. 53, S. 369; J. pr. Chem. 98, S. 379. — 27) Rochleder, J. pr. Chem. 98, S. 205; 100, S. 247. — 28) Zwenger u. Dronke, Ann. Chem. 123, S. 145. — 29) Mandelin, JB. 1883, S. 1369. — 30) Herzig, Wien. Mon. 1888, S. 548. — 31) Schützenberger u. Paraf, Zeitschr. Chem. Pharm. 1862, S. 41. — 32) Hlasiwetz u. Pfaundler, JB. 1864, S. 560. — 33) Gautier, Compt. rend. 90, p. 1003; Ber. 1880, S. 1140. — 34) Herzig, Wien. Mon. 1885, S. 884. — 35) Hlasiwetz, Ann. Chem. 124, S. 358. — 36) Latour u. Magnier de la Source, JB. 1877, S. 936. — 37) Herzig, Wien. Mon. 1888, S. 537. — 38) Liebermann u. Hörmann, Ber. 1878, S. 1618. — 39) Liebermann, Ebend. 1885, S. 3414. — 40) Herzig, Ebend. 1886, S. 207. — 41) Tesmer, Ebend. 1885, S. 2609. — 42) Pfaundler, Ann. Chem. 119, S. 213. — 43) Hlasiwetz u. Pfaundler, Ebend. 127, S. 362. — 44) Stein, J. pr. Chem. 106, S. 1.

ausgekocht werden), entbleit das Filtrat mittelst Schwefelwasserstoff und verdampft die alkoholische Lösung sodann zur Trockne. Das rückständige Quercitrin wird mit Alkohol aufgenommen, mit Wasser gefällt und vier- bis fünfmal aus siedendem Wasser umkrystallisiert^{15) 16) 17)}. Liebermann¹⁸⁾ empfiehlt, zur Quercitrinbereitung stets frische Rinde zu verwenden, da in der gealterten das Glycosid bereits theilweise zersetzt ist.

Das Quercitrin bildet hellgelbe, silberglänzende Nadeln oder gestreckte Blättchen. Die Färbung ist indess je nach dem Wassergehalte eine verschiedene. Erhitzt man dasselbe in alkoholischer Lösung mit Salzsäure und verdampft den Alkohol, so erhält man es in satt orangefarbenen Krystallen, welche ihre Farbe auch beim Umkrystallisiren aus Alkohol nicht mehr verändern. Giesst man dagegen eine alkoholische Lösung in Wasser, so resultiren strohgelbe Krystalle, die beim Trocknen lichtgelb mit einem Stich ins Grüne werden¹¹⁾. Enthält nach dem Trocknen über Schwefelsäure im Vacuum $3\text{H}_2\text{O}$, bei 100° $1\text{H}_2\text{O}$ ¹¹⁾, welches nur bei längerem Erhitzen auf 125° bis 130° entweicht. Schmilzt bei 168° zu einer harzartigen, dunkelgelben Masse, die beim Erkalten amorph erstarrt und beim Uebergießen mit Wasser wiederum in wasserhaltiges Quercitrin übergeht¹⁵⁾. Sublimirt zwischen 230° und 250° zum Theil unzersetzt¹¹⁾. Bei der trocknen Destillation erfolgt grossentheils Zersetzung^{5) 15)}. Quercitrin ist geruchlos und hat einen unbedeutend bitteren Nachgeschmack. Die Krystalle sind gerad-rhombisch und polarisiren das Licht nicht⁶⁾. Löslich in 4 bis 5 Thln. Alkohol und 400 Thln. Wasser³⁾, 425 Thln.⁶⁾, in 143,3 Thln. kochendem, in 2485 Thln. kaltem Wasser, in 23,3 Thln. kaltem und 3,9 Thln. kochendem, absolutem Alkohol¹⁹⁾, in 280 Thln. kochendem Wasser, in 3,5 Thln. kochendem, absolutem Alkohol und in 15 Thln. Aether²⁰⁾. Ferner löslich in warmer Essigsäure, sehr leicht in verdünntem Ammoniak und in Natronlauge. Die ammoniakalische Lösung färbt sich an der Luft dunkler. Eine wässrige Lösung liefert selbst in 4000- bis 5000 facher Verdünnung mit Eisenchlorid eine dunkelgrüne Färbung⁵⁾.

Liefert beim Erhitzen mit Mineralsäuren, auch schon mit einer Alaunlösung, nicht aber mit Essigsäure Quercetin und Zucker^{5) 43)}, und zwar Isodulcit¹⁴⁾. Verdünnte Salpetersäure löst das Quercitrin auf, zersetzt es aber nach einiger Zeit bei vorübergehender Bildung von Quercetin⁵⁾ in Oxalsäure und Spuren Pikrinsäure¹⁵⁾. Concentrirte Schwefelsäure löst das Quercitrin in der Kälte, die Lösung wird aber immer dunkler, zuletzt schwarz. Concentrirte Salzsäure löst nur wenig in der Kälte; beim Erwärmen entsteht zum geringen Theil eine gelbe Substanz neben Quercetin. Concentrirte Salpetersäure bewirkt momentane Zersetzung⁶⁾. Durch Emulsion tritt die Zuckerspaltung nicht ein¹⁵⁾. Wird selbst beim Erhitzen mit mit Salzsäuregas gesättigter Essigsäure auf 120° im zugeschmolzenen Rohr nicht verändert¹¹⁾, wohl aber zum Theil durch Essigsäure¹⁷⁾. Nicht ganz sorgfältig gereinigtes Quercitrin, selbst getrocknetes, zersetzt sich von selbst¹⁵⁾. Silber- und Goldlösungen werden schon in der Kälte, Kupferlösung erst bei anhaltendem Kochen reducirt. Zum Unterschied von Robinin ist Quercitrin durch neutrales und basisches Bleiacetat fällbar¹⁵⁾. Mit Braunstein und Schwefelsäure oder Kaliumbichromat und Schwefelsäure entsteht Ameisensäure^{2) 5)}. Weil Quercitrin geröthetem Curcumpapier die ursprüngliche Farbe wieder verleiht und ausserdem sich mit Basen verbindet, nannte Bolley dasselbe Quercitrinsäure⁷⁾.

Nach Hlasiwetz sind Quercitrin und Xanthorhamnin einerseits und Quercetin und Rhamnetin andererseits identisch. Diese Anschauung wird indess von Bolley, Schützenberger und Liebermann und Hörmann²¹⁾ nicht getheilt. Liebermann und Hamburger¹⁶⁾ treten auch der Auffassung Löwe's²²⁾, wonach Quercitrin nicht zu den Glycosiden zu zählen wäre, entgegen, s. auch⁴⁴⁾.

Quercitrinkalium $\text{C}_{26}\text{H}_{36}\text{K}_2\text{O}_{20}$ ¹⁶⁾ entsteht beim Versetzen einer kalt gesättigten alkoholischen Quercitrinlösung mit alkoholischem Kali als gelber Niederschlag, der schnell abgesaugt, mit Alkohol ausgewaschen und im Vacuum getrocknet werden muss, um nicht der Oxydation zu verfallen. Einmal getrocknet, hält sich die Verbindung auch bei längerem Erhitzen auf 125° gut. Liefert mit Säuren in der Kälte Quercitrin.

Acetylquercitrin¹⁷⁾. In Alkohol sehr leicht löslich, amorph, schmilzt unter Wasser.

Tetrabromquercitrin $\text{C}_{26}\text{H}_{34}\text{Br}_4\text{O}_{20}$ ^{16) 17)}. Aus Quercitrin und Brom unter Kühlung. — Hellgelb, krystallinisch, ziemlich leicht löslich in Alkohol. In Alkali mit braungelber Farbe löslich. Wird durch zwei- bis dreistündiges Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in Isodulcit und Tetrabromquercetin übergeführt.

Quercetin $\text{C}_{24}\text{H}_{18}\text{O}_{11} + 3\text{H}_2\text{O}$ ^{16) 22) 23) 36)} findet sich fertig gebildet in den Beeren des Sanddorns (*Hyppophae rhamnoides*) und in den Früchten von *Rhamnus*

tindoria ²⁴⁾, und ist identisch mit dem aus dem Kernholz des Perlickensumachs, *Rhus cotinus*, von Chevreul dargestellten Fisetins ²⁵⁾. In den grünen Theilen von *Calluna vulgaris* ²⁶⁾, in der Stammrinde des Apfelbaumes ²⁷⁾, endlich in allen Catechuarten, wenn auch zuweilen in ganz geringer Menge ¹⁴⁾. Bildet sich beim Kochen von Quercitrin, Rutin ²⁸⁾ und von Robinin ¹⁵⁾ mit Säuren, in gleicher Weise aus Violquercitrin, d. i. das in *Viola tricolor var. arvensis* neben Salicylsäure vorkommende Glycosid $C_{42}H_{42}O_{34}$ ²⁹⁾ und beim Erhitzen von Rhamnetin und Methylrhamnetin mit Jodwasserstoffsäure ³⁰⁾. — Citronengelbes Pulver mit einem Stich ins Grüne. Durchsichtige Nadeln unter dem Mikroskop. Polarisirt das Licht nicht. Geschmack- und geruchlos und verändert sich an der Luft nicht ⁵⁾. Schmilzt erst bei einer Temperatur über 250°. Beim langsamen Erhitzen bis zum Schmelzpunkt tritt theilweise Zersetzung ein. Es verliert seine citronengelbe Farbe, wird missfarbig, und hier und da finden sich verfilzte Krystalle, die mit einer zersetzten pulverigen Masse durchsetzt sind. Beim raschen Erhitzen schmilzt Quercetin zu einer gelben Flüssigkeit, die beim Erkalten krystallinisch erstarrt; bei noch höherer Temperatur sublimirt es theilweise in gelben Nadeln unter Zurücklassung eines kohligen Rückstandes ¹⁶⁾. Auf Platin erhitzt, verbrennt es mit stark russender Flamme und unter Zurücklassung einer lockeren Kohle. Nur wenig löslich in heissem, fast völlig unlöslich in kaltem Wasser, dem es einen adstringirenden Geschmack ertheilt, leicht dagegen in Alkohol und in warmer Essigsäure. Besitzt den Charakter einer schwachen Säure; löst sich in verdünntem Alkali mit goldgelber Farbe und wird aus dieser Lösung durch Säuren wieder flockig gefällt. Die ammoniakalische Lösung wird mit der Zeit immer dunkler an der Luft, zuletzt humusartig. Mit Eisenchlorid liefert Quercetin dieselbe grüne Färbung wie Quercitrin, Aesculin und Aesculetin. Der Gewebefaser ertheilt es eine viel reinere und lebhaftere Farbe als das Quercitrin ⁵⁾. Wirkt im hohen Grade reducierend auf alkalische Kupferlösung ²⁸⁾, desgl. auf Gold- und Silberlösungen. Die weingeistige Silberlösung wird gewöhnlich vor der Abscheidung des Silbers blutroth gefärbt. Essigsäures Blei erzeugt in der alkoholischen Lösung einen ziegelrothen Niederschlag, der je nach der Concentration heller und dunkler erscheint und beim Auswaschen mit Alkohol bereits Zersetzung erleidet. Durch Salpetersäure wird Quercetin leicht angegriffen; es färbt sich damit Anfangs grünlich, dann braunroth und löst sich zuletzt mit röthlicher Farbe; beim Erwärmen entstehen Oxalsäure und Pikrinsäure ¹⁶⁾. Beim Erhitzen mit Salzsäure auf 140° bis 150° erfolgt keine Abspaltung von Alkyl, weshalb Alkyloxygruppen im Quercetin nicht vorhanden sein können; auch eine Carboxylgruppe scheint darin nicht enthalten zu sein, da sich durch Alkohol und Salzsäure eine Esterificirung nicht bewerkstelligen lässt. Die Darstellung von Aethern gelingt indess mittelst Kalihydrat und Jodalkylen ²³⁾. Brom liefert bromirte Quercetine, unter Umständen auch Bromphloroglucin ¹⁷⁾. Durch Ammoniak entsteht aus Quercetin nach zweiwöchentlichem Stehen in der Kälte, schon in 12 Stunden beim Erwärmen auf 145° bis 150° Quercetinamid, eine braune, amorphe, nur wenig in Wasser, in Alkohol, Aether, Salzsäure und in überschüssigem Ammoniak dagegen lösliche Substanz ³¹⁾. Durch Schmelzen mit Kali entstehen je nach den gegebenen Bedingungen verschiedene Producte: Phloroglucin, Quercetinsäure, Quercimerinsäure und eine Paradatiscetin genannte Substanz ³²⁾. Nach Gautier ³³⁾ ist dieses Phloroglucin, das Querciglucin, verschieden von dem Phloridzinphloroglucin, während Herzig deren Identität beweist ³⁴⁾. Das durch schmelzendes Kali entstehende

Paradatiscetin scheidet sich beim Uebersättigen der Schmelze mit Salzsäure als flockige Masse ab, bildet nach der Reinigung mit Hülfe von Bleizucker gelbe Nadeln (aus verdünntem Weingeist), löst sich mit saurer Reaction leicht in verdünntem Alkohol, schwieriger in Aether, kaum in Wasser. Die weingeistige Lösung wird durch Eisenchlorid violett, durch Kali gelb und dann an der Luft grün, durch Brom und Chlorwasser roth oder rothbraun gefärbt. Silber- und alkalische Kupferlösung werden beim Erwärmen reducirt, beim Kochen mit kohlensauren alkalischen Erden bilden sich in langen Nadeln krystallisirende, wasserhaltige Salze. Bei 100° getrocknet, ist das Bariumsalz nach $(C_{15}H_{11}O_7)_2Ba$, das Strontiumsalz nach $(C_{15}H_{11}O_7)_2Sr$ zusammengesetzt. Beim Schmelzen mit Kalihydrat liefert Paradatiscetin, das mit Luteolin und Datiscetin isomer zu sein scheint, Phloroglucin, aber keine Quercetinsäure oder Protocatechusäure ³²⁾.

Beim blossen Kochen mit alkoholischem Kali am Rückflusskühler wird Quercetin in Protocatechusäure und Phloroglucin gespalten; dieselben Producte entstehen auch schon, wenn Quercetin in wässrigem Alkali gelöst und durch den Sauerstoff der Luft oxydirt wird. Protocatechusäure ausschliesslich bildet sich aus Quercetin mittelst Kaliumchlorat und Salzsäure ¹⁷⁾.

Bei der Reduction mit Natriumamalgam in alkalischer Lösung entsteht mit

Leichtigkeit Phloroglucin³⁵), und daneben bilden sich zwei weitere, durch Fällung mit Bleizucker vom Phloroglucin trennbare Körper. Der leicht lösliche $C_7H_6O_3$ bildet körnige Krystalle, schmeckt und reagiert schwach sauer, schmilzt bei 136° , färbt sich in wässriger Lösung mit einem Tropfen Aetzkali dunkel gelbroth, mit Eisenchlorid grün und dann mit kohlensaurem Natrium purpurviolett, reducirt Silber- und alkalische Kupferlösung und verwandelt sich durch Schmelzen mit Kali in Protocatechusäure, lässt sich aber aus letzterer durch nascirenden Wasserstoff wieder herstellen. Der zweite Körper, $C_{13}H_{12}O_5$, ist schwer löslich, bildet aus heissem Wasser krystallinirt, zarte Prismen, die schwach sauer reagieren, löst sich leicht in Alkohol und Aether. Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid dunkel violettroth, mit Kali anfänglich violett, alsdann braungelb gefärbt. Liefert bei weiterer Behandlung mit Natriumamalgam Phloroglucin und eine mit der erst beschriebenen Verbindung wahrscheinlich identische Verbindung. Beim Schmelzen mit Kali entsteht Phloroglucin und Protocatechusäure. Das Bleisalz hat die Zusammensetzung $C_{13}H_9O_5Pb_3$ ³²).

Bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf eine mit Salzsäure angesäuerte weingeistige Lösung des Quercetins bildet sich ein rother, sehr leicht wieder in Quercetin übergehender Körper³²).

Salze des Quercetins: Kaliumsalz³²), Natriumsalz $C_{24}H_{14}O_{11}Na_2$ ³²)¹⁶), Zinksalz³²).

Octoacetylquercetin $C_{24}H_8O_{11}(C_2H_3O)_8$ entsteht beim Kochen von Quercetin mit Essigsäureanhydrid und essigsäurem Natrium. Weisse Nadeln, am Alkohol. Schmelzpunkt 196° bis 198° ¹⁶), 189° bis 191° ²³). In Alkohol schwer löslich.

Aether des Quercetins. Dimethylquercetin = Rhamnetin (s. d.).

Hexamethylquercetin $C_{24}H_{10}O_{11}(CH_3)_6$. Aus Quercetin, Kali und Jodmethyl. — Lange, goldglänzende, bei 156° bis 157° schmelzende Nadeln. Liefert bei der Zersetzung mit alkoholischem Kali bei 140° bis 150° Dimethylprotocatechusäure²³). Wird durch concentrirte Schwefelsäure bei 100° noch nicht verändert³⁷). Beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure entsteht Quercetin³⁰). Hexamethylquercetin ist identisch mit Methylrhamnetin³⁸), da beide dasselbe Acetylproduct liefern³⁰).

Diacetylhexamethylquercetin $C_{24}H_8O_{11}(CH_3)_6(C_2H_3O)_2$. Aus dem Aether mittelst Natriumacetat und Essigsäureanhydrid. Weisse, silberglänzende Nadeln. Schmelzpunkt 167° bis 169° . Lässt sich leicht verseifen²³).

Hexaäthylquercetin $C_{24}H_{10}O_{11}(C_2H_5)_6$. 12 g Quercetin werden in 300 g absolutem Alkohol gelöst, mit 8 g Kali und der entsprechenden Menge Jodäthyls versetzt und 4 bis 5 Stunden am aufsteigenden Kühler erhitzt. In einem Intervall von 4 bis 5 Stunden werden noch zweimal je 4 g Kali und das entsprechende Quantum Aethyljodid zugegeben³⁷). — Lange, gelbe, in kaltem Alkohol ziemlich schwer lösliche Nadeln vom Schmelzpunkt 120° bis 122° . Gibt mit alkoholischer Kalilauge auf 100° eine sehr leicht lösliche, schon durch Waschen mit Wasser oder durch Umkrystallisiren aus Alkohol zersetzbare Verbindung, dagegen beim Erhitzen mit alkoholischer Kalilauge auf 140° bis 150° neben anderen Zersetzungsproducten Diäthylprotocatechusäure²³). Wird durch concentrirte Schwefelsäure bei 100° noch nicht verändert. Hexaäthylquercetin ist nicht identisch mit Aethylrhamnetin³⁰).

Diacetylhexaäthylquercetin $C_{24}H_8O_{11}(C_2H_5)_6(C_2H_3O)_2$. Weisse, glänzende Nadeln (aus heissem Alkohol). Schmelzpunkt 151° bis 153° . Nicht leicht löslich in absolutem Alkohol. Lässt sich durch Schwefelsäure glatt verseifen.

Da die gleich dem Quercetin selbst noch gelb gefärbten Hexamethyl- und Hexaäthyläther des Quercetins, welche kein Hydroxyl mehr enthalten, sich noch zu farblosen Verbindungen acetyliren lassen, und derartige Verbindungen bisher nur bei chinonartigen Substanzen beobachtet wurden, glaubt Herzig³⁷), auch im Quercetin sei eine chinonartige Bindung vorhanden.

Bromquercetine.

Tribromquercetin $C_{24}H_{18}Br_3O_{11}$ ³⁹)⁴⁰) entsteht beim Zutropfeln von 2 Mol. Brom zu 1 Mol. mit Eisessig angeschlammtem Quercetin. — Citronengelbe, in Alkohol schwer lösliche Nadeln vom Schmelzpunkt 236° bis 237° ¹⁶)¹⁸), 235° bis 236° (uncorr.). Wird durch überschüssiges Brom in Tribromphloroglucin und eine nicht krystallisirbare Substanz übergeführt. Beim Erwärmen mit sehr verdünnter Alkalilauge entweicht unter Bildung nicht krystallisirender Producte alles Brom in Form von Bromwasserstoff, was auf das Vorhandensein des Phloroglucinrestes im Quercetin hindeutet¹⁷).

Tribromooctoacetylquercetin $C_{24}H_6Br_3O_{11}$ (C_2H_3O)₈. Weisse, bei 218° schmelzende Nadeln¹⁶⁾ 18). Lässt sich durch Schwefelsäure (75 Thle. Schwefelsäure auf 32 Thle. Wasser) völlig verseifen¹⁸⁾.

Tetrabromquercetin $C_{24}H_{12}Br_4O_{11}$ entsteht in Form gelber Nadelchen bei der Spaltung von Tetrabromquercitrin¹⁶⁾.

Tetrabromdiacetylquercetin $C_{24}H_{10}Br_4O_{11}$ (C_2H_3O)₂. Weisse, bei etwa 226° bis 228° schmelzende Nadeln¹⁶⁾.

Pentabromooctoacetylquercetin $C_{24}H_8Br_5O_{11}$ (C_2H_3O)₈¹⁷⁾. Mit Eisessig aufgeschlämmtes Quercitrin wird mit überschüssigem Brom behandelt, das Reactionsproduct mit Schwefelsäure zersetzt und das Zersetzungsproduct acetylirt. Neben der in Eisessig leicht löslichen Tribromacetylverbindung entsteht hierbei die Pentabromacetylverbindung als in Eisessig schwer lösliche, lange Nadeln, die einen Stich ins Gelbliche zeigen und bei 251° bis 253° (uncorr.) schmelzen.

Pentaphenylcarbaminquercetin $C_{24}H_{11}O_6$ (O.CO.NH.C₆H₅)₅ bildet sich beim Erhitzen von Quercetin mit Phenylcyanat im Rohr auf 160°. — Schwach gelbliche, amorphe Masse, unlöslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. Schmilzt bei 200° bis 205°. Wird von kochendem Alkali unter Zersetzung gelöst. Beim Erkalten scheidet sich Diphenylharnstoff aus. Kochendes Alkali bewirkt Lösung unter Abspaltung von Anilin. Bei diesen Zersetzungen lässt sich Quercetin nicht mehr nachweisen. Durch Baryt erfolgt bei 170° Spaltung, wenn auch nicht glatt, in Quercetin, Kohlensäure und Anilin⁴¹⁾.

Quercetinsäure $C_{17}H_{12}O_8$ (bei 120° bis 130°) entsteht, wie bereits beim Quercetin angegeben, aus Quercetin beim Schmelzen mit 3 Thln. Kali neben Phloroglucin und Paradatsäure¹¹⁾ 32). — Feine, seidglänzende Nadeln, die in der Wärme verwittern, zum Theil sublimiren. In kaltem Wasser wenig löslich, vollkommen in heissem, und daraus schnell krystallisirend. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Die wässrige Lösung färbt sich an der Luft allmählig gelb, reagirt äusserst schwach sauer und schmeckt etwas adstringirend. Reducirt Silberlösung. Eisenchlorid färbt ihre Lösung, wie die der Gallussäure, mit welcher sie viel Aehnlichkeit besitzt, intensiv blauschwarz, in verdünnter Lösung prächtig blau. Durch einen Tropfen Alkalilauge wird selbst eine sehr verdünnte Lösung der Säure gelb gefärbt, und beim Bewegen der Flüssigkeit wird dieselbe prächtig carminroth. In warmer Schwefelsäure löst sich Quercetinsäure mit rothbrauner Farbe. Wasser fällt aus dieser Lösung rothe Flocken, die sich in verdünnten Alkalien und in Ammoniak mit Purpurfarbe lösen¹¹⁾. Bei weiterem Schmelzen mit Kali entsteht Protocatechusäure. Acetylchlorid wirkt, am Rückflusskühler damit erhitzt, nicht ein, wohl aber beim Erhitzen im zugeschmolzenen Rohr bei Wasserbadtemperatur. Neben einer wahrscheinlich isomeren Verbindung entsteht dabei

Diacetylquercetinsäure $C_{17}H_{10}(C_2H_3O)_2O_8$. — Kleine, prismatische Nadeln aus Alkohol, in Wasser, selbst in heissem, unlöslich, in Alkohol leicht löslich. Eisenchlorid färbt die alkoholische Lösung nur schwach. Alkalien lösen mit gelber Farbe, die allmählig an der Luft in Roth übergeht. Reducirt in der Kälte alkalische Silber- und Kupferlösung. Schwefelsäure giebt damit eine gelbe Lösung. Zersetzt sich beim Erhitzen unter Essigsäurebildung⁴²⁾.

In einem bestimmten Verhältniss gehen Quercetinsäure und Harnstoff eine Verbindung ein; bei überschüssigem Harnstoff entsteht ein gelbes, pulveriges Zersetzungsproduct⁴²⁾.

Quercimerinsäure $C_8H_6O_5 + H_2O$ bildet sich statt der Quercetinsäure bisweilen oder neben derselben beim Schmelzen von Quercetin mit Kali. — Farblose, körnige oder kleine, prismatische Krystalle von saurer Reaction und adstringirendem Geschmack. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Die wässrige Lösung färbt sich mit einer Spur eines Alkali sogleich purpurroth, mit Eisenchlorid dunkelblau. Reducirt gleich der Quercetinsäure Silber- und alkalische Kupferlösung, und wird durch essigsaures Blei gefällt. Giebt, mit Kali verschmolzen, Protocatechusäure.

Im Anschluss an Quercitrin seien an dieser Stelle einige Verbindungen beschrieben, die zu demselben in naher Beziehung stehen, möglicherweise identisch mit demselben sind. Es sind dies Rutin, Robinin und Sophorin.

Rutin, Rutinsäure, Melin, Phytomelin, Pflanzengelb $C_{42}H_{50}O_{25} + 3H_2O$. Wurde zuerst aus dem Kraute von *Ruta graveolens* erhalten¹⁾ 2) 11). Findet

Rutin, Robinin, Sophorin: 1) Weiss, Pharm. Centr. 1842, S. 903. — 2) Bornträger, Ann. Chem. 53, S. 385. — 3) Rochleder u. Hlasiwetz, Ebend. 82, S. 197; J. pr.

Leichtigkeit Phloroglucin³⁵⁾, und daneben bilden sich zwei weitere, durch Fällung mit Bleizucker vom Phloroglucin trennbare Körper. Der leicht lösliche $C_7H_6O_3$ bildet körnige Krystalle, schmeckt und reagiert schwach sauer, schmilzt bei 130° , färbt sich in wässriger Lösung mit einem Tropfen Aetzkali dunkel gelbroth, mit Eisenchlorid grün und dann mit kohlensaurem Natrium purpurviolett, reducirt Silber- und alkalische Kupferlösung und verwandelt sich durch Schmelzen mit Kali in Protocatechusäure, lässt sich aber aus letzterer durch nascirenden Wasserstoff wieder herstellen. Der zweite Körper, $C_{13}H_{12}O_6$, ist schwer löslich, bildet aus heissem Wasser krystallisirte, zarte Prismen, die schwach sauer reagieren, löst sich leicht in Alkohol und Aether. Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid dunkel violettroth, mit Kali anfänglich violett, alsdann braungelb gefärbt. Liefert bei weiterer Behandlung mit Natriumamalgam Phloroglucin und eine mit der erst beschriebenen Verbindung wahrscheinlich identische Verbindung. Beim Schmelzen mit Kali entsteht Phloroglucin und Protocatechusäure. Das Bleisalz hat die Zusammensetzung $C_{13}H_9O_6Pb_3$ ³²⁾.

Bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf eine mit Salzsäure angesäuerte weingeistige Lösung des Quercetins bildet sich ein rother, sehr leicht wieder in Quercetin übergehender Körper³²⁾ 1).

Salze des Quercetins: Kaliumsalz³²⁾, Natriumsalz $C_{24}H_{14}O_{11}Na_2$ ³³⁾ 16), Zinksalz³²⁾.

Octoacetylquercetin $C_{24}H_8O_{11}(C_2H_3O)_8$ entsteht beim Kochen von Quercetin mit Essigsäureanhydrid und essigsauerm Natrium. Weisse Nadeln, aus Alkohol. Schmelzpunkt 196° bis 198° ¹⁶⁾, 189° bis 191° ²³⁾. In Alkohol schwer löslich.

Aether des Quercetins. Dimethylquercetin = Rhamnetin (s. d.).

Hexamethylquercetin $C_{24}H_{10}O_{11}(CH_3)_6$. Aus Quercetin, Kali und Jodmethyl. — Lange, goldglänzende, bei 156° bis 157° schmelzende Nadeln. Liefert bei der Zersetzung mit alkoholischem Kali bei 140° bis 150° Dimethylprotocatechusäure²³⁾. Wird durch concentrirte Schwefelsäure bei 100° noch nicht verändert³⁷⁾. Beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure entsteht Quercetin³⁰⁾. Hexamethylquercetin ist identisch mit Methylrhamnetin³⁸⁾, da beide dasselbe Acetylproduct liefern³⁹⁾.

Diacetylhexamethylquercetin $C_{24}H_8O_{11}(CH_3)_6(C_2H_3O)_2$. Aus dem Aether mittelst Natriumacetat und Essigsäureanhydrid. Weisse, silberglänzende Nadeln. Schmelzpunkt 187° bis 189° . Lässt sich leicht verseifen²³⁾.

Hexaäthylquercetin $C_{24}H_{10}O_{11}(C_2H_5)_6$. 12 g Quercetin werden in 300 g absolutem Alkohol gelöst, mit 8 g Kali und der entsprechenden Menge Jodäthyl versetzt und 4 bis 5 Stunden am aufsteigenden Kühler erhitzt. In einem Intervall von 4 bis 5 Stunden werden noch zweimal je 4 g Kali und das entsprechende Quantum Aethyljodid zugegeben³⁷⁾. — Lange, gelbe, in kaltem Alkohol ziemlich schwer lösliche Nadeln vom Schmelzpunkt 120° bis 122° . Giebt mit alkoholischer Kalilauge auf 100° eine sehr leicht lösliche, schon durch Waschen mit Wasser oder durch Umkrystallisiren aus Alkohol zersetzbare Verbindung, dagegen beim Erhitzen mit alkoholischer Kalilauge auf 140° bis 150° neben anderen Zersetzungsproducten Diäthylprotocatechusäure²³⁾. Wird durch concentrirte Schwefelsäure bei 100° noch nicht verändert. Hexaäthylquercetin ist nicht identisch mit Aethylrhamnetin³⁰⁾.

Diacetylhexaäthylquercetin $C_{24}H_8O_{11}(C_2H_5)_6(C_2H_3O)_2$. Weisse, glänzende Nadeln (aus heissem Alkohol). Schmelzpunkt 151° bis 153° . Nicht leicht löslich in absolutem Alkohol. Lässt sich durch Schwefelsäure glatt verseifen.

Da die gleich dem Quercetin selbst noch gelb gefärbten Hexamethyl- und Hexaäthyläther des Quercetins, welche kein Hydroxyl mehr enthalten, sich noch zu farblosen Verbindungen acetyliren lassen, und derartige Verbindungen bisher nur bei chinonartigen Substanzen beobachtet wurden, glaubt Herzig³⁷⁾, auch im Quercetin sei eine chinonartige Bindung vorhanden.

Bromquercetine.

Tribromquercetin $C_{24}H_{18}Br_3O_{11}$ ³⁹⁾ 40) entsteht beim Zutropfen von 2 Mol. Brom zu 1 Mol. mit Eisessig angeschlemmtem Quercetin. — Citronengelbe, in Alkohol schwer lösliche Nadeln vom Schmelzpunkt 236° bis 237° ¹⁶⁾ 18), 235° bis 236° (uncorr.). Wird durch überschüssiges Brom in Tribromphloroglucin und eine nicht krystallisirbare Substanz übergeführt. Beim Erwärmen mit sehr verdünnter Alkalilauge entweicht unter Bildung nicht krystallisirender Producte alles Brom in Form von Bromwasserstoff, was auf das Vorhandensein des Phloroglucinrestes im Quercetin hindeutet¹⁷⁾.

Tribromoctoacetylquercetin $C_{24}H_5Br_3O_{11}$ (C_3H_3O)₈. Weisse, bei 218° schmelzende Nadeln ¹⁶⁾ ¹⁸⁾. Lässt sich durch Schwefelsäure (75 Thle. Schwefelsäure auf 32 Thle. Wasser) völlig verseifen ¹⁸⁾.

Tetrabromquercetin $C_{24}H_{12}Br_4O_{11}$ entsteht in Form gelber Nadelchen bei der Spaltung von Tetrabromquercitrin ¹⁶⁾.

Tetrabromdiacetylquercetin $C_{24}H_{10}Br_4O_{11}$ (C_3H_3O)₂. Weisse, bei etwa 226° bis 228° schmelzende Nadeln ¹⁶⁾.

Pentabromoctoacetylquercetin $C_{34}H_5Br_5O_{11}$ (C_3H_3O)₈ ¹⁷⁾. Mit Eisessig aufgeschlämmtes Quercitrin wird mit überschüssigem Brom behandelt, das Reactionsproduct mit Schwefelsäure zersetzt und das Zersetzungsproduct acetylirt. Neben der in Eisessig leicht löslichen Tribromacetylverbindung entsteht hierbei die Pentabromacetylverbindung als in Eisessig schwer lösliche, lange Nadeln, die einen Stich ins Gelbliche zeigen und bei 251° bis 253° (uncorr.) schmelzen.

Pentaphenylcarbaminquercetin $C_{24}H_{11}O_6$ (O.CO.NH.C₆H₅)₅ bildet sich beim Erhitzen von Quercetin mit Phenylcyanat im Rohr auf 160°. — Schwach gelbliche, amorphe Masse, unlöslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. Schmilzt bei 200° bis 205°. Wird von kochendem Alkali unter Zersetzung gelöst. Beim Erkalten scheidet sich Diphenylharnstoff aus. Kochendes Alkali bewirkt Lösung unter Abspaltung von Anilin. Bei diesen Zersetzungen lässt sich Quercetin nicht mehr nachweisen. Durch Baryt erfolgt bei 170° Spaltung, wenn auch nicht glatt, in Quercetin, Kohlensäure und Anilin ⁴¹⁾.

Quercetinsäure $C_{17}H_{12}O_8$ (bei 120° bis 130°) entsteht, wie bereits beim Quercetin angegeben, aus Quercetin beim Schmelzen mit 3 Thln. Kali neben Phloroglucin und Paradatscetin ¹¹⁾ ³²⁾. — Feine, seidglänzende Nadeln, die in der Wärme verwittern, zum Theil sublimiren. In kaltem Wasser wenig löslich, vollkommen in heissem, und daraus schnell krystallisirend. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Die wässrige Lösung färbt sich an der Luft allmählig gelb, reagirt äusserst schwach sauer und schmeckt etwas adstringirend. Reducirt Silberlösung. Eisenchlorid färbt ihre Lösung, wie die der Gallussäure, mit welcher sie viel Aehnlichkeit besitzt, intensiv blauschwarz, in verdünnter Lösung prächtig blau. Durch einen Tropfen Alkalilauge wird selbst eine sehr verdünnte Lösung der Säure gelb gefärbt, und beim Bewegen der Flüssigkeit wird dieselbe prächtig carminroth. In warmer Schwefelsäure löst sich Quercetinsäure mit rothbrauner Farbe. Wasser fällt aus dieser Lösung rothe Flocken, die sich in verdünnten Alkalien und in Ammoniak mit Purpurfarbe lösen ¹¹⁾. Bei weiterem Schmelzen mit Kali entsteht Protocatechusäure. Acetylchlorid wirkt, am Rückflusskühler damit erhitzt, nicht ein, wohl aber beim Erhitzen im zugeschmolzenen Rohr bei Wasserbadtemperatur. Neben einer wahrscheinlich isomeren Verbindung entsteht dabei

Diacetylquercetinsäure $C_{17}H_{10}(C_2H_3O)_2O_8$. — Kleine, prismatische Nadeln aus Alkohol, in Wasser, selbst in heissem, unlöslich, in Alkohol leicht löslich. Eisenchlorid färbt die alkoholische Lösung nur schwach. Alkalien lösen mit gelber Farbe, die allmählig an der Luft in Roth übergeht. Reducirt in der Kälte alkalische Silber- und Kupferlösung. Schwefelsäure giebt damit eine gelbe Lösung. Zersetzt sich beim Erhitzen unter Essigsäurebildung ⁴²⁾.

In einem bestimmten Verhältniss gehen Quercetinsäure und Harnstoff eine Verbindung ein; bei überschüssigem Harnstoff entsteht ein gelbes, pulveriges Zersetzungsproduct ⁴²⁾.

Quercimerinsäure $C_8H_6O_5 + H_2O$ bildet sich statt der Quercetinsäure bisweilen oder neben derselben beim Schmelzen von Quercetin mit Kali. — Farblose, körnige oder kleine, prismatische Krystalle von saurer Reaction und adstringirendem Geschmack. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Die wässrige Lösung färbt sich mit einer Spur eines Alkali sogleich purpurroth, mit Eisenchlorid dunkelblau. Reducirt gleich der Quercetinsäure Silber- und alkalische Kupferlösung, und wird durch essigsames Blei gefällt. Giebt, mit Kali verschmolzen, Protocatechusäure.

Im Anschluss an Quercitrin seien an dieser Stelle einige Verbindungen beschrieben, die zu demselben in naher Beziehung stehen, möglicherweise identisch mit demselben sind. Es sind dies Rutin, Robinin und Sophorin.

Rutin, Rutinsäure, Melin, Phytomelin, Pflanzengelb $C_{42}H_{56}O_{25} + 3H_2O$. Wurde zuerst aus dem Kraute von *Ruta graveolens* erhalten ¹⁾ ²⁾ ¹¹⁾. Findet

Rutin, Robinin, Sophorin: ¹⁾ Weiss, Pharm. Centr. 1842, S. 903. — ²⁾ Bornträger, Ann. Chem. 53, S. 385. — ³⁾ Rochleder u. Hlasiwetz, Ebend. 82, S. 197; J. pr.

sich ausserdem in den Kappern, *Capparis spinosa* ³⁾, in den chinesischen Gelbbeeren, *Sophora japonica* ⁴⁾, in den Blüten von *Aesculus Hippocastanum* ⁵⁾, im Kraute von *Polygonum Fagopyrum* ⁶⁾, im Hopfen ⁷⁾, in den Früchten von *Hippophaë rhamnoides* ⁸⁾, in vielen Blumen, z. B. in den Rosen ¹⁰⁾, wahrscheinlich auch in den Blättern von *Leucosium vernum* und von *Acer pseudoplatanus*, dann sicher in den Blättern von *Cornus mascula* und von *Agaricus ochraceus* ⁹⁾. — Die Darstellung geschieht in der Weise, dass man die Blätter mit Eisessig kocht, die Lösung filtrirt, eindampft und stehen lässt. Dann scheidet sich das Rutin krystallinisch, allerdings in höchst unreinem Zustande, ab. Die Reinigung geschieht mittelst Bleiacetat und Aether, welch letzterer einen cumarinähnlich riechenden Körper entfernt ¹²⁾. Concentrisch vereinigte Prismen, mit vierseitigen und mit spitz aufgesetzten Endflächen versehen ²⁾, feine, hellgelbe, schwach seidenglanzende Nadelchen, die dem Robinin ähneln ¹²⁾. Geschmacklos. Schmilzt beim Erhitzen, riecht dabei wie verbrannter Zucker und verbrennt mit Flamme. Im Oelbad erhitzt, schmilzt Rutin bei 180° zu einem gelben, zähen Liquidum, ohne Wasser zu verlieren und erstarrt beim Erkalten krystallinisch. Sublimirt zum Theil bei 220° zu gelben Tröpfchen und verkohlt bei 243° ²⁾. Das krystallisirte Rutin ist wasserhaltig, verliert einen Theil desselben bei 100°, ein anderer Theil geht erst bei 150° bis 180° fort. Bei 190° beginnt es zusammenzusintern und schmilzt bei noch höherer Temperatur zu einer zähen Flüssigkeit, die beim Uebergiessen mit Wasser dasselbe bindet. Bei der Destillation entsteht Quercetin ¹²⁾. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether, leichter in heissem Wasser und heissem Alkohol. Aus der heiss gesättigten Lösung scheidet sich dasselbe nur sehr schwer, erst bei Concentration auf $\frac{1}{6}$ ihres ursprünglichen Volums ab. Die Lösung ist von blassgelber Farbe. Auch die alkoholische Lösung setzt nur schwer Krystalle ab und gesteht beim Concentriren zu einem Magma. Diese Eigenthümlichkeit rührt wahrscheinlich davon her, dass die Substanz in Auflösung eine andere Zusammensetzung hat, als im krystallisirten Zustande ²⁾. Die Lösungen reagieren nicht sauer, die wässrige zeigt einen anfänglich schwach adstringirenden, dann salzigen Geschmack ¹²⁾. Leicht löslich in verdünnter Kalilauge mit rothgelber Farbe, ebenso in Ammoniak, Soda, Baryt-, Strontian- und Kalkwasser ²⁾ ¹²⁾. An der Luft färbt sich die Lösung in Kali rasch dunkler und beim Abdampfen treten humusartige Substanzen auf. Beim Verdampfen der Ammoniaklösung hinterbleibt freies Rutin ²⁾. Silber- und Goldlösung werden leicht reducirt ⁵⁾ ¹²⁾. Die Metallsalzniederschläge sind nicht einheitlich, mit Ausnahme eines orangegelben Bleiniederschlags $C_{12}H_{20}O_8$, $C_{12}H_{20}O_8 + PbO$ ²⁾ ¹²⁾. Eisenchlorid giebt eine intensiv grüne Färbung ⁸⁾, die beim Kochen rothbraun wird; Eisenchlorür erzeugt eine braunrothe Färbung mit einem Stich ins Grünliche. Durch Salpetersäure wird Rutin gleich dem Quercitrin zu Oxalsäure oxydirt. Beim Kochen mit Säuren entsteht Zucker und Quercetin.

Ein Vergleich der Eigenschaften, wie sie verschiedene Autoren vom Rutin geben, mit denen des Quercitrins liess Hlasiwetz ¹³⁾ die beiden Substanzen für identisch ansprechen. Diese Ansicht wird indess bestritten ⁹⁾ ¹¹⁾ ¹²⁾.

Robinin $C_{25}H_{30}O_{16} + 5\frac{1}{2}H_2O$ (?) ¹⁴⁾. In den Blüten der Akazien (*Robinia pseudacacia*). Dieselben werden im frischen Zustande mit Wasser ausgekocht, die wässrige Lösung zur Trockne verdampft und der Rückstand mit Alkohol extrahirt. Wird der Alkohol abdestillirt, so hinterbleibt eine Masse, die allmählig zu einem Krystallbrei erstarrt. Durch Pressen, Auswaschen mit kaltem Weingeist und durch Behandlung mit essigsaurem Blei, welches bloss die Beimengungen niederschlägt, gelingt die Reinigung. — Sehr feine, strohgelbe Nadeln oder krystallinische Körner mit schwachem Seidenglanze, von neutraler Reaction. Die wässrige Lösung schmeckt ganz schwach adstringirend. In kaltem Wasser nur wenig, in kochendem leicht löslich. Die concentrirte warme Lösung ist hellgelb gefärbt und wird durch Säuren farblos. In kaltem Alkohol nur wenig löslich, leichter in heissem, und zwar um so mehr, je verdünnter derselbe ist. Unlöslich in Aether. Verliert das Krystallwasser vollständig bei 100°. Beginnt bei 190° zu sintern und schmilzt bei 195° zu einer gelben Flüssigkeit, die beim Erkalten amorph erstarrt

Chem. 56, S. 96. — ⁴⁾ Stein, J. pr. Chem. 58, S. 399. — ⁵⁾ Rochleder, Chem. Centr. 1859, S. 166. — ⁶⁾ Schunck, Ebend. 1859, S. 911. — ⁷⁾ Wagner, Ebend. 1859, S. 892. — ⁸⁾ Bolley, Ebend. 1860, S. 889. — ⁹⁾ Stein, J. pr. Chem. 83, S. 351. — ¹⁰⁾ Filhol, JB. 1863, S. 594. — ¹¹⁾ Förster, Ber. 1882, S. 214. — ¹²⁾ Zwenger u. Dronke, Ann. Chem. 123, S. 145. — ¹³⁾ Hlasiwetz, J. pr. Chem. 67, S. 97; Ann. Chem. 96, S. 123. — ¹⁴⁾ Zwenger u. Dronke, Ann. Chem. Suppl. 1, S. 257. — ¹⁵⁾ Stein, J. pr. Chem. 88, S. 280. — ¹⁶⁾ Sostmann, JB. 1865, S. 587.

und Wasser bindet. Bei hoher Temperatur verbrennt Robinin mit russender Flamme und verbreitet dabei den Geruch nach verbranntem Zucker und hinterlässt bei stärkerem Erhitzen eine leicht verbrennliche Kohle. Trocken destillirt liefert es ein gelbes, Quercetin enthaltendes Destillat. Aetzende und kohlen saure Alkalien lösen mit goldgelber, an der Luft nicht veränderlicher Farbe. Eine ammoniakalische Lösung dagegen wird nach einiger Zeit gebräunt. Durch concentrirte Salpetersäure, namentlich rauchende, entsteht neben Oxalsäure vorzugsweise Pikrinsäure. Alkalische Kupferlösung und Goldchlorid werden rasch reducirt, während Silberlösung nur langsam und unvollständig Reduction erleidet. Neutrale Bleiacetatlösung erzeugt in der Wärme keine Fällung. Eine wässrige Robininlösung von bestimmter Concentration erzeugt in einer alkoholischen Bleizuckerlösung einen gelben Niederschlag, der sich aber durch Zusatz von Wasser oder Weingeist wieder löst. Basisch-essigsames Blei giebt, wenn im Ueberschuss zugeetzt, eine gelbe Fällung. Eisenchlorid ruft in concentrirter wässriger Lösung eine dunkelbraune Färbung hervor, die einen schwachen Stich ins Grünliche zeigt. Durch verdünnte Säuren, nicht aber durch Emulsin, wird Robinin gespalten in Quercetin und Robininzucker, welcher letzterer einen bräunlich gefärbten, süß schmeckenden Syrup vorstellt, nicht krystallisirbar ist (Unterschied von Quercitrin-zucker), schon in der Kälte Kupferlösung reducirt, mit Hefe nicht vergäht und mit Salpetersäure Oxalsäure und Pikrinsäure liefert.

Sophora. Ist in den chinesischen Gelbbeeren, *Sophora japonica* ^{4) 9) 11) 15) 16)}, enthalten. Dieselben werden mit Wasser extrahirt, das auskrystallisirte Product wird zur Reinigung wiederholt aus Wasser krystallisirt und schliesslich zur Entfernung eines rothen Harzes mit Aether extrahirt ¹¹⁾. Löslich in 10941 Thln. kalten und in 185 Thln. kochenden Wassers, in 358,9 Thln. kalten und in 14,4 Thln. siedenden Alkohols. Beim Behandeln mit Schwefelsäure entstehen 46,84 Proc. Sophoretin und 57,56 Proc. Isodulcit, während Quercitrin dabei 60,45 Proc. Quercetin und 46,33 Proc. Isodulcit liefert. Soll daher verschieden von Quercitrin sein. Lässt sich ausserdem im Gegensatz zu Quercitrin nicht unzersetzt bromiren, spaltet sich vielmehr dabei in Folge der sich reichlich entwickelnden Bromwasserstoffsäure in Zucker und gebromtes Sophoretin. S. K.

Quercus, Eiche. — Von den 300 durch die gemässigten und wärmeren Länder verbreiteten Eichenarten sind nur sehr wenige in chemischer Hinsicht einigermaassen näher untersucht ¹⁾. So z. B. *Q. Aegilops* L., deren Fruchtschale als Gerbmateriale (Valonen) dienen ²⁾. Auf *Q. coccifera* L. lebt die Kermes-Schildlaus (s. Bd. III, S. 963). — *Q. ilex* L. liefert geniessbare Samen. — *Q. lusitanica* (*Q. infectoria* Olivier) giebt die aleppischen Gallen (Bd. III, S. 314 ³⁾). — Auf *Q. persica* Jaubert et Spach und *Q. Vallonia* Kotschy bildet sich die Eichenmanna ⁴⁾ von Kurdistan. — *Q. Robur* L., von manchen Botanikern in die Arten *Q. pedunculata* Ehrh. und *Q. sessiliflora* Smith getheilt, wird in grossem Maassstabe in Schlagwaldungen gezogen, um den Gerbereien die Gerberinde (Bd. II, S. 1045) zu liefern ⁵⁾. Die Samen (Cotyledonen) enthalten ausser den in Bd. II, S. 1044 und S. 1046 angegebenen Bestandtheilen auch Quercin ⁶⁾. — Die Rinde der *Q. tinctoria* Willdenow ist unter dem Namen Quercitron (s. d.) in der Färberei bekannt. — *Q. Suber* L. ist der einzige Baum, welcher zu technischer Verwendung brauchbaren Kork erzeugt, dessen chemische Eigenart nach den Untersuchungen von Kügler besonders auf einem Fette beruht (s. Bd. IV, S. 204).

Wegen der auf Eichen vorkommenden Knoppeln (Bd. III, S. 990) vergl. Wiesner, „Rohstoffe“ S. 804. F. A. F.

Quillaiarinde, Quillajarinde, Seifenrinde, Panamarinde, Panamaholz (Bois de Panama) ist die in Chile unter dem Namen Cullay bekannte Rinde

Quercus: ¹⁾ Aeltere bezügliche Arbeiten in Gmelin's Organ. Chem. 5 (1858) S. 77. — ²⁾ Wiesner, Rohstoffe des Pflanzenreiches 1873, S. 784. — ³⁾ Neuere Arbeiten über die Eichengallen: Adler, Zeitschr. wissenschaftl. Zoologie 35 (1881) S. 151 bis 244; Hartwich, Arch. Pharm. 221 (1883) S. 819, 881; Ber. dt. bot. Ges. 3 (1883) S. 146; Tschirch, Angewandte Pflanzenanatomie 1 (1889) S. 104, 126, 260, 451; Flückiger, Pharmakognosie 1883, S. 239. — ⁴⁾ Flückiger, Pharmakogn. 1883, S. 28. Dieses Wörterb. II, S. 1047. — ⁵⁾ Neuere Arbeiten: Böttiger, Ann. 238 (1887) S. 366; 240 (1887) S. 331; Etti, Ber. 1883, S. 2304; Höhnell, Die Gerberinden 1880, S. 59; Möller, Die Baumrinden 1882, S. 63. — ⁶⁾ Vincent et Delachanal, J. pharm. 16 (1887) S. 181. Dieses Quercin, C₆H₆(OH)₆, nicht zu verwechseln mit dem Quercin, dessen in Bd. II, S. 1046 gedacht wurde.

von *Quillaja Saponaria* Mol., einer Spiraeacee. Sie bildet meist flache, oft 10 cm breite und 1 m lange bis 6 mm dicke, oder auch rinnenförmige, fast weisse Stücke, welche noch stellenweise das rothe Gewebe der äusseren Rinde tragen¹⁾. Der Bruch ist zähe und splitterig, ihr Geschmack schleimig und kratzend²⁾. Henry und Boutron-Charlard³⁾ schieden daraus ein „scharfes Princip“ ab, das Bley⁴⁾ Quillajin nannte und nach Le Beuf⁷⁾ identisch mit Saponin (s. d. Art.) ist, wovon sie nach Christophsohn⁸⁾ 8,82 Proc. enthält. Sie dient statt Seife zum Waschen feiner Stoffe⁴⁾; sie ist das geeignetste Material zur Darstellung des Saponins für gewerbliche Zwecke, wofür zu diesen nicht schon das wässrige Extract der Rinde genügt. Das fragliche Saponin wird entweder aus der zerkleinerten Rinde selbst oder aus dem daraus bereiteten wässrigen Extract durch Auskochen mit Weingeist gewonnen, welcher beim Erkalten dasselbe in Flocken abscheidet; dasselbe ist ein Gemenge von Saponin, Lactosin⁵⁾, Quillajasäure und Sapotoxin¹⁰⁾.

Die Quillajarinde ist in Frankreich und Nordamerika officinell; sie findet zur Darstellung von Emulsionen Verwendung, wozu sich das wässrige Extract derselben ganz besonders eignet⁶⁾. Letzteres dient auch zur Darstellung der Panamaseenz (s. Bd. IV, S. 1124). Durch Beimischung von 21 Thln. Zuckersyrup zu 4 Thln. Fluidextract wird ferner der Quillajasyrup⁵⁾ erzielt, welcher an Stelle von Senegasyrup Verwendung findet und gewisse Vorzüge vor diesem haben soll.

Bleizucker fällt aus dem wässrigen Decoct der Rinde die Quillajasäure⁶⁾. Wird der betreffende Niederschlag durch Schwefelwasserstoffgas zersetzt, die Masse zur Trockne gebracht, der Rückstand mit absolutem Alkohol ausgezogen, der Alkohol verdunstet, der nunmehrige Rückstand mit einem Gemisch von 5 Thln. Chloroform und 1 Thl. Alkohol extrahirt und die Lösung mit Aether vermischt, so fällt nun die Quillajasäure in schneeweissen, amorphem Flocken nieder. Sie besitzt dieselbe procentische Zusammensetzung wie das Saponin und scheint auch beim Kochen mit Barytwasser in dasselbe überzugehen. Mit den Basen bildet sie neutrale Salze, welche, wie die Säure selbst, giftig wirken. O. H.

Quincy, ein bei Quincy im Cher-Departement in Frankreich in Kalkstein gefundenes, leichtes, flockiges, erdiges, carminrothes Mineral, welches in concentrirter Salzsäure unter Ausscheidung von Kieselgallerte löslich ist, und nach Berthier^{*)} 54 Kieselsäure, 19 Magnesia, 8 Eisenoxydul, 17 Wasser enthält, und durch organische Substanz gefärbt sein soll. Kl.

Quinetum, Chininum wurde von de Vrij¹⁾ ein pharmaceutisches Präparat genannt, das, aus der Rinde von *Cinchona succirubra* dargestellt, die Alkaloide derselben enthalten soll und dessen Echtheit daran erkannt werde, dass es in saurer Lösung stets (α); = -38° zeige, sowie dass es neben einem gewissen Gehalt von Chinin, Cinchonidin und Cinchonin in Aether lösliches, „amorphes Alkaloid“ enthalte²⁾. In originalem Quinetum fand Hesse³⁾ 14,96 Proc. Chinin, 35,29 Cinchonidin, 21,08 Cinchouin, 21,06 amorphe Alkaloide, Spuren von Chinamin, 1,21 Schwefelsäure und 6,01 Wasser; Oudemans^{3) 4)} in solchem von Darjeeling 6,1 Chinin, 22,9 Cinchonidin, 37,0 Cinchonin, 4,5 Chinamin, 21,2 amorphe Alkaloide, 2,9 Natriumcarbonat und 2,7 Wasser. Die Zusammensetzung wechselt also, wie bei einem Mischmasch nicht anders zu erwarten; auch wirkt es, obgleich von de Vrij für ein gutes Chininsurrogat ausgegeben, bisweilen giftig und tödtlich. Ein ähnliches dubioses, ebenfalls von de Vrij empfohlenes Präparat ist das Quinetum

Quillaiarinde. 1) Abbildung: Baillon, Botanique médicale 1883, p. 554. Der Baum gedeiht in den Gärten der Riviera und Südfrankreichs: Flückiger, La Mortela. Strassburg 1886, p. 21. — 2) O. Berg, Botan. Ztg. 19 (1861) S. 140; Martius, u. Buchner's N. Repertor. Pharm. 11 (1862) S. 90 und daraus im JB. Pharm. 1862, S. 90; Flückiger, JB. Pharm. 1863, S. 64; Flückiger u. Tschirch, Grundlagen der Pharmakognosie 1885, S. 114 (Calciumoxalat). — 3) Von Arthur Meyer aus Wurzeln von Silber erhaltene krystallisirte Verbindung $C_{36}H_{62}O_{31}$. JB. Pharm. 1884, S. 587. — 4) Molina, Saggio sulla storia naturale del Chili, Bologna 1782, p. 176; Molina, welcher den Baum zuerst genauer beschrieben hat, nannte ihn Quillaia, nicht Quillaja, ebenso vor ihm Frézier. — 5) Henry u. Boutron-Charlard, J. pharm. 14, p. 249. — 6) Bley, Ann. Chem. 4, S. 283. — 7) Le Beuf, J. pr. Chem. 51, S. 471. — 8) Husemann, Die Pflanzenstoffe, 2. Aug. S. 533. — 9) Power, Pharm. J. Trans. [3] 17, p. 350. — 10) Kobert, Ebend. 16, p. 368; Ber. 1888, Ref. S. 29.

*) J. D. Dana syst. of min. 5. edit. p. 406.

Quinetum: 1) De Vrij, Pharm. J. Trans. [3] 5, p. 136. — 2) De Vrij, J. pharm. [4] 29, p. 330. — 3) Hesse, Pharm. Ztg. 1887, Nr. 87. — 4) Oudemans, Ann. Chem. 197, S. 49.

sulfuricum, in welchem jedoch das für Quinetum angeblich charakteristische „amorphe Alkaloid“ fehlt. Dasselbe wurde von Hesse³⁾ in zwei Proben wie folgt zusammengesetzt gefunden: 14,14 (11,91) Proc. Chininsulfat, 62,92 (61,17) Cinchonidinsulfat und 29,94 (26,92) Cinchoninsulfat.

Eine dem Quinetum ähnliche Substanz ist das Quinquinin, welches in England angeblich aus der Rinde von *Cinchona officinalis* dargestellt werden und aus deren Alkaloiden bestehen soll.

O. H.

Quinio = Chinium s. Bd. II, S. 550.

Quinoa. Die ungefähr 1 mm grossen Samen des *Chenopodium Quinoa* L., einer einjährigen, unserem *Chenopodium album* sehr ähnlichen Melde, welche im wilden Zustande nicht bekannt, aber von Chile bis Mexiko, besonders in den Gebirgsländern des Westens sehr häufig in mehreren Formen angebaut wird¹⁾; die Pflanze gedeiht recht wohl in Mitteleuropa.

In Südamerika dienen die Samen, geröstet oder gekocht, als Nahrungsmittel, auch die Blätter werden verseift.

Die getrockneten Samen enthalten nach Völcker²⁾ 46,10 Proc. Stärke, 10,6 Kohlehydrate, 5,7 Fett, nahezu 22 Proc. Proteinstoffe.

F. A. F.

Quintane syn. Pentane s. unter Amylwasserstoffe (Bd. I, S. 444) und unter Paraffine (Bd. IV, S. 1148).

Quintessenz. Die alten Alchemisten unterschieden, entsprechend den Aristotelischen Elementen, vier Essenzen. Raymund Lull fügte die fünfte, *quinta essentia*, hinzu, und bezeichnete damit den Weingeist. Später nannte man solche weingeistige Auszüge im Allgemeinen Essenzen, den darin enthaltenen besonders reinen oder therapeutisch wirksamen Stoff Quintessenz, s. unter Essenzen (Bd. III, S. 76).

C. H.

Quintoxylsäure syn. Valeriansäure s. d. Art.

Quirinusöl. Ein schon seit dem 15. Jahrhundert in der Volksmedizin gebrauchtes Steinöl an der Westseite des Tegernsees in Baiern, benannt nach St. Quirinus, dem Schutzpatron des nahen Klosters^{*)}.

F. A. F.

Quirlkies syn. Spathiopyrit.

Quitten. Die Früchte von *Pirus Cydonia* L. (*Cydonia vulgaris* Persoon) können in verschiedenen Formen gezogen werden. In rohem Zustande kaum geniessbar, dienen sie gekocht als Obst oder häufiger als Zusatz zu solchem und eignen sich ihres Gehaltes an Pektin (Bd. IV, S. 1166) wegen zu manchen Küchenpräparaten. Das Aroma der Quitten erklärt Wöhler¹⁾ für Oenanthäther; nach Rieckher²⁾, sowie nach Lancaster³⁾ ist der Geschmack der Früchte durch Aepfelsäure mitbedingt, neben welcher ohne Zweifel auch Zucker vorhanden ist. Bei der Destillation der Laubknospen, der Rinde⁴⁾ oder auch der Früchte⁵⁾ oder Samen des Quittenbaumes tritt Cyanwasserstoff auf; kaum wird man aber deshalb auf einen Gehalt an Amygdalin schliessen dürfen.

In den fünf pergamentartigen Fächern enthalten die Quitten je 8 bis 12 Samen, welche durch eine schlüpferige Haut fest zusammengehalten werden und sich dadurch von den Kernen der Aepfel unterscheiden. Die Oberhautzellen der Quitten-samen geben an Wasser so reichlich einen neutralen Schleim ab⁶⁾, dass das 40fache Gewicht Wasser durch die Samen merklich verdickt wird und man 20 Proc. trocknen Schleim aus den letzteren erhalten kann (s. Quittenschleim).

F. A. F.

Quittenschleim. Die Quittensamen (s. Quitte) geben an kaltes Wasser Schleim ab, welchen man mit angesäuertem, ätherhaltigem Alkohol ausfällt und bei 100° bis 130° trocknet. Die Zusammensetzung des Schleimes scheint alsdann ein Mehrfaches der Formel $C_6H_{10}O_6$ minus Wasser zu sein.

Quinoa: ¹⁾ A. De Candolle, Origine des Plantes cultivées. Paris 1883, p. 282. Cooke, Pharm. J. 3 (1872) p. 280, übersetzt im Arch. Pharm. 203 (1873) S. 49. Abbildung: Botanical Magazine 1838, Tab. 3641. Die Cultur der Quinoa in jenen Gegenden scheint sehr alt zu sein. — ²⁾ JB. 1851, S. 585; Pharm. Centr. Nr. 43, aus Chem. Gazette 1851, p. 131.

³⁾ Zincken, Die geologischen Horizonte der fossilen Kohlen. Leipzig 1883, S. 188.

Quitten: ¹⁾ Ann. 41 (1842) S. 240 und daraus in Gmelin, Organ. Chem. 3 (1859) S. 365; JB. Pharm. 1842, S. 313. — ²⁾ Arch. 94 (1845) S. 63. — ³⁾ JB. 1860, S. 561. —

⁴⁾ Flückiger, Pharmakognosie 1883, S. 926. — ⁵⁾ Henschen, JB. 1872, S. 800. —

⁶⁾ Flückiger, l. c. S. 926; Tschirch, Angewandte Pflanzenanatomie 1 (1889) S. 51, 198.

Mit verdünnter Säure erwärmt, wird der zähe Schleim unter Ausscheidung von Cellulose dünnflüssig, indem sich auch Dextrose bildet, welche nicht krystallisiert. Durch fernere Einwirkung verdünnter Schwefelsäure wird Arabinose gebildet. Salpetersäure jedoch liefert keine Schleimsäure ¹⁾. F. A. F.

R.

Rabdionit syn. Rhabdionit.

Rabdistia s. Rhabdista.

Rabenglimmer, ein dunkelgrauer Glimmer von Altenberg in Sachsen, nach G. Tschermak ²⁾ ein eisenreicher Zinnwaldit. Kt.

Racahu, Racahou der Araber. Ein bei den Türken und Arabern gebräuchliches pulverförmiges Gemenge nährender, leicht verdaulicher Stoffe, ursprünglich wie es scheint vorzugsweise aus gerösteten Eicheln der *Quercus Ballota* L. mit Zucker und Gewürz (Vanille) bereitet. Nach anderen Vorschriften nimmt man dazu auch Cacao, Stärkemehl, Getreidemehl verschiedenster Art, Kastanien. Eine Vorschrift ³⁾ lautet z. B.: Getrocknetes Weizenbrod 80 Thle., Zucker 96 Thle., entölter Cacao 48 Thle., Salep 4 Thle., Zimmt 4 Thle., Kochsalz 1 Thl. F. A. F.

Radauit ist Labradorit in Gabbro von Leprese bei Bormio in Ober-Italien. von Prato in Toskana und aus dem Radauthale bei Harzburg am Harz. Kt.

Radicale. Der Name Radical in dem Sinne, wie er in der Chemie gebraucht wird, rührt von Guyton de Morveau und Lavoisier her, welche damit den mit Sauerstoff verbundenen Theil eines Körpers bezeichneten. Derselbe bestand bei den anorganischen Verbindungen in der Regel aus einem Element (einfaches Radical), bei den organischen Verbindungen dagegen aus einer zusammengesetzten Gruppe von Elementen (zusammengesetztes Radical), welche somit dem Sauerstoff gegenüber eine ähnliche Stellung einnimmt, wie die einfachen Elemente. Eine weitere Bedeutung erhielten die chemischen Radicale hauptsächlich durch die Entwicklung der organischen Chemie, welche eine ihrer bedeutsamsten Theorien, die Radicaltheorie, auf die Existenz der Radicale stützte.

Heutzutage ist unsere Auffassung des Begriffs Radical eine andere geworden. Während man früher in der scheinbaren Isolirung mancher dieser Radicale, z. B. des Cyans, der Alkoholradicale Methyl, Aethyl, Butyl etc., einen Beweis von der Richtigkeit der Annahme der Radicale, erblickte, haben wir gegenwärtig erkannt, dass ebenso wenig wie die Atome der meisten Elemente im isolirten Zustande auftreten, sondern sich zu Molekeln vereinigen, auch die Radicale nicht zu isoliren sind, sondern nur in Verbindungen existiren. Jede Gruppe von Atomen, deren Verwandtschaftskräfte nicht vollständig gesättigt sind, ist nach unseren heutigen Anschauungen ein Radical, weshalb sie auch häufig als Reste (*residus*, Gerhardt) oder als unvollständige Moleküle (Wislicenus) bezeichnet worden sind. Die Anzahl von Verwandtschaftseinheiten, welche in der Combination mehrwerthiger Elemente noch ungesättigt vorhanden sind, ist zugleich ein Maassstab für die Valenz der Radicale. Die Definition, welche Liebig ⁴⁾ seiner Zeit von einem Radical gegeben hat, lässt sich übrigens auch heute noch anwenden. In seiner Abhandlung „Ueber Laurent's Theorien der organischen Verbindungen“ sagt er: Wir nennen Cyan ein Radical, weil es 1) der nicht wechselnde Bestandtheil in einer Reihe von Verbindungen ist, weil es 2) sich in diesen ersetzen lässt durch andere einfache Körper, weil 3) sich in seinen Verbindungen mit einem einfachen Körper dieser letztere ausscheiden und vertreten lässt durch Aequivalente von anderen einfachen Körpern.

Bezüglich der Bedeutung der Radicale für die Entwicklung der chemischen Theorien sei auf den Artikel „Theorien, chemische“ hingewiesen. C. H.

¹⁾ Tollens, Kohlenhydrate. Breslau 1888, S. 222, wo auch die Literatur. — ²⁾ Dess. Lehrb. d. Min. 1884, S. 507. — ³⁾ Arch. Pharm. 167 (1864) S. 277, aus Jacobsen's Chem. techn. Repertor. Vgl. auch dieses Handwbt. 2, S. 1044. — ⁴⁾ Ann. Chem. 25, S. 1.

Radicalessig ist eine früher gebräuchliche, jetzt obsolet gewordene Bezeichnung für die concentrirteste Essigsäure.

Radiolith ist Natrolith.

Rädelers s. Bournonit.

Räucherpulver, *Pulvis fumalis*, *Species ad suffiendum*. Aromatische Substanzen, welche, in meist grober Pulverform gemischt, beim Erwärmen entsprechende riechende Dämpfe ausgeben. In früheren Zeiten, zuerst wohl im Orient, schrieb man letzteren das Vermögen zu, die Luft zu reinigen. Bestandtheile derartiger Mischungen sind z. B.: Benzoë, Styrax, Bernstein, Weihrauch, Veilchenwurz, Mastix, Zimmt, Lavendel; farbige Blumenblätter des hübschen Aussehens halber.

F. A. F.

Raffiniren bedeutet in der chemischen Industrie die Verfeinerung und Vollkommnung eines unreinen oder rohen Productes. Insbesondere findet sich diese Bezeichnung in der Stahlfabrikation (s. Bd. II, S. 1086), bei der Silbergewinnung durch Amalgamation, bei der Darstellung des Zuckers (Raffinade) aus Rohzucker (s. Zucker), bei der Gewinnung reiner Oele u. a. m.

C. H.

Raffinose, Gossypose, Melitose, Melitriose, Baumwollzucker, Pluszucker $C_{18}H_{32}O_{16} + 5H_2O$. Mit dem Namen Melitose wurde die Zuckerart bezeichnet, welche in der Eucalyptusmanna von van Diemensland (s. Bd. III, S. 163) enthalten und von Thomson¹⁾, Mudie²⁾ und besonders von Johnston³⁾ und Berthelot⁴⁾ näher untersucht wurde. Eine mit derselben viele Aehnlichkeit zeigende Substanz wurde 1876 von Loiseau⁵⁾ aus der Melasse vom Raffiniren des Rübenzuckers abgeschieden und wegen dieses Vorkommens „Raffinose“ genannt. Von Ritthausen⁶⁾ und Böhm⁷⁾ wurde ferner in dem Baumwollsamene eine Zuckerart (Baumwollzucker, Gossypose) abgeschieden, welche von Ritthausen für identisch mit Berthelot's Melitose gehalten wurde. Seitdem wurde von Tollens⁸⁾, von Tollens und Rischbieth⁹⁾ und von Scheibler¹¹⁾, welcher schon im Jahre 1870 auf eine im Rübenzucker vorhandene, stärker drehende Substanz hingewiesen hatte, die Raffinose aus der Rübenmelasse rein dargestellt und genau untersucht, und dadurch ihre Identität mit der Gossypose⁹⁾ und der auf gleiche Weise aus der Eucalyptusmanna dargestellten Melitose^{*)}

*) Nach neueren Angaben von Berthelot (Compt. rend. 103, p. 533) ist die durch mehrfaches Umkrystallisiren aus Alkohol und Wasser gereinigte Melitose identisch mit Raffinose, die nach seinem früheren Verfahren erhaltene Melitose ist dagegen eine Doppelverbindung von Raffinose mit dem amorphen nicht gährungsfähigen Eucalyn, welche beim Umkrystallisiren zerlegt wird. Auch aus Baumwollsamene soll nach Berthelot als erste Krystallisation des Auszuges diese zerlegbare Doppelverbindung mit Eucalyn erhalten werden.

Raffinose: ¹⁾ Nach Angaben von F. v. Müller in dessen grossem Werke „Eucalyptographia“, London u. Melbourne 1885, 10th decade. — ²⁾ Mudie, J. pharm. [2] 18, p. 705 (1832). — ³⁾ Johnston, Phil. Mag. 23, p. 14 (1843); J. pr. Chem. 29, S. 485. — ⁴⁾ Berthelot, Ann. ch. phys. [3] 46, p. 66; Compt. rend. 103, p. 533. — ⁵⁾ Loiseau, Compt. rend. 82, p. 1058; Ber. 9, S. 732. — ⁶⁾ Ritthausen, J. pr. Chem. [2] 29, S. 351. — ⁷⁾ Böhm, Ebend. [2] 30, S. 37. — ⁸⁾ Tollens, Ber. 1885, S. 26; Ann. Chem. 232, S. 169. — ⁹⁾ Rischbieth u. Tollens, Ber. 1885, S. 2611; Ann. Chem. 232, S. 172. — ¹⁰⁾ Tollens, Ann. Chem. 232, S. 201. — ¹¹⁾ Scheibler, Ber. 1885, S. 1409. — ¹²⁾ Scheibler, Ebend. 1886, S. 2870. — ¹³⁾ v. Lippmann, Ebend. 1885, S. 3087; 1888, Ref. S. 889; Chem. Centr. 1889, S. 272; Deutsche Zuckerindustrie, Berlin 14, S. 69. — ^{13a)} Pellet, Sucr. belge 17, p. 171; Chem. Centr. 1889, S. 299. — ^{13b)} Cech, Oestr.-Ungar. Zeitschr. f. Zuckerind. Landw. 18, S. 26; Chem. Centr. 1889, S. 682. — ¹⁴⁾ O'Sullivan, Chem. Soc. J. 49, p. 70; Chem. Centr. 1886, S. 71, 519. — ¹⁵⁾ Richardson u. Crampton, Ber. 1886, S. 1180. — ¹⁶⁾ Meissl u. Böcker, Monatsh. Chem. 4, S. 349; Ber. 1883, S. 1888. — ¹⁷⁾ Reichardt u. Bittmann, Vereinschr. d. Rübenzucker-Industrie 52, S. 764. — ¹⁸⁾ Tenne, Ebend. 31, S. 795; Schaaf, Ebend. 33, S. 699. Creydt u. Rinne, Chem. Centr. 1888, S. 1447. — ¹⁹⁾ Burkhard, Neue Zeitschr. f. Rübenzucker-Industrie 20, S. 16; Chem. Centr. 1888, S. 234. — ²⁰⁾ Pfeiffer u. Langen, Ber. 1888, Ref. S. 158; D. P. 40942, Kl. 89. — ²¹⁾ Tollens u. Mayer, Ber. 1888, S. 1569. — ²²⁾ H. de Vries, Chem. Centr. 1888, S. 542. — ²³⁾ Hädike u. Tollens, Ann. Chem. 238, S. 318. — ²⁴⁾ Beythien u. Tollens, Ber. 1889, S. 1047. — ²⁵⁾ Creydt u. Tollens, Ann. Chem. 232, S. 205; Ber. 1885, S. 3115. — ²⁶⁾ Dammüller, Zeitschr. d. Vereins f. Rübenzucker-Industrie 25, S. 742; Chem. Centr. 1888, S. 1248. — ²⁷⁾ Preuss, Zeitschr. des Vereins f. Rübenzucker-Industrie 25, S. 722; Chem. Centr. 1888, S. 1247. — ²⁸⁾ Gunning, Zeitschr. anal. Chem. 28, S. 45. — ²⁹⁾ Herzfeld, Deutsche Zuckerindustrie, Berlin 14, S. 202.

nachgewiesen¹⁰⁾. Nach v. Lippmann¹³⁾ ist die Raffinose schon im Rübensaft enthalten, was Pellet^{13a)} bestreitet, Cech^{13b)} dagegen bestätigt. Wie Herzfeld²⁹⁾ nachzuweisen sucht, hat besonders der Frost Einfluss auf die Bildung der Raffinose in der Rübe. Nach O'Sullivan¹⁴⁾ findet sie sich auch in der Gerste, und nach Richardson und Campton¹⁵⁾ möglicherweise auch im Weizenkeime. Auch ein aus den Bohnen von *Soja hispida* gewonnener, stark rechtsdrehender, Schleimsäure liefernder Zuckersyrup enthält vielleicht unreine Raffinose¹⁶⁾.

Raffinose findet sich in der Melasse und reichert sich beim Entzuckern derselben (s. unter Zucker) in dem abfallenden Syrup an. Solche Rübenmelassen drehen die Polarisationsebene des Lichtes stärker, als ihrem Gehalt an Rohrzucker zukommt, weshalb dieser Substanz, welche das stärkere Drehungsvermögen hervorbrachte, noch ehe man sie rein erhalten konnte, der Name Pluszucker beigelegt wurde¹⁷⁾. Ausser der hohen Drehungsfähigkeit zeichnen sich diese Melassen auch dadurch aus, dass der Zucker nicht in den bekannt gedungenen Formen, sondern in spitzen Nadeln oder Prismen sich abscheidet und die sogenannten „spitzen“ Zuckerkrystalle bildet¹⁸⁾, welche übrigens dieselben, nur nach anderer Richtung ausgebildeten, verzerrten Krystallformen des Rohrzuckers sind. Ob hier nur Gemenge oder Verbindungen des Rohrzuckers mit Raffinose vorliegen, ist bis jetzt noch nicht entschieden. Aus den an Raffinose sehr reichen Entzuckerungsmelassen erhält man schon beim langen Stehen in der Kälte Raffinose, in Nadelchen abgeschieden. Aermere Producte verarbeitet man nach Scheibler¹¹⁾, indem man durch Zusatz von Strontianhydrat in der Kälte den Rohrzucker als Monostromiumsaccharat grösstentheils entfernt, dann Raffinose und Rohrzucker durch Behandlung mit überschüssigem Strontiumhydrat in der Siedehitze gemeinsam als Bistromiumsaccharat ausfällt, und die daraus durch Zerlegen mit Kohlensäure erhaltene Zuckerlösung aufs Neue in der Kälte mit 1 Mol. Strontianhydrat auf 1 Mol. Rohrzucker versetzt, wodurch nur der Rohrzucker als Monosaccharat abgeschieden wird, während die Raffinose in Lösung bleibt und zum Syrup eingedampft wird. Den erhaltenen Syrup versetzt man auf dem Wasserbade mit so viel absolutem Alkohol, bis die entstehende Trübung nicht mehr verschwindet, und lässt dann erkalten. Nach 10 bis 12 Stunden hat sich am Boden ein Syrup abgelagert, der reich an Raffinose ist, während die überstehende alkoholische Lösung die Hauptmenge des Rohrzuckers und dafür nur wenig Raffinose enthält. Den ausgeschiedenen Syrup löst man in wenig Wasser und reinigt ihn durch wiederholte Ausfällung mit Alkohol. Zuletzt löst man ihn in sehr wenig Wasser, versetzt in der Kälte tropfenweise mit Alkohol so lange als die entstehende Trübung beim Umschwenken noch verschwindet, und überlässt die Lösung im geschlossenen Kolben sich selbst, worauf nach einigen Tagen die Raffinose in kleinen, zu Warzen oder Büscheln vereinigten Nadeln sich abzuscheiden beginnt¹¹⁾. Ueber die Abscheidung der Raffinose aus Zuckersyrupen hat auch Burkhard nähere Angaben gemacht¹⁹⁾. Nach Pfeiffer und Langen²⁰⁾ wird zur Abscheidung der Raffinose die Zuckerlösung mit gemahlener Bleiglätte vermischt und längere Zeit sich selbst überlassen, oder mit der Bleiglätte erhitzt oder unter Anwendung einer positiven Elektrode aus Blei der Elektrolyse unterworfen, wobei Raffinose und mit ihr Salze und Farbstoffe sowie der Invertzucker gefällt werden.

Aus Baumwollsaamen erhält man dieselbe, indem man die bei der Gewinnung des Baumwollsaamenöls erhaltenen Presskuchen mit 80- bis 85 proc. Alkohol extrahirt, die alkoholischen Auszüge auf ein kleines Volumen abdestillirt, den Rückstand zur Entfernung von Fetten etc. mit Aether behandelt, und die sich beim Stehen abscheidenden, zu Knollen geballten feinen Nadeln aus Alkohol unter Anwendung von Thierkohle umkrystallisirt^{6) 9)}.

Aus Eucalyptusmanna erhält man sie durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol unter Zusatz von Kohle, dabei scheidet sich nach Berthelot zunächst eine lose Doppelverbindung mit Eucalyn ab, welche jedoch durch Umkrystallisiren zerlegt wird.

Raffinose krystallisirt in dünnen Nadeln oder Prismen, welche 15 Proc. Krystallwasser enthalten, das bei sehr langsamem Erhitzen zuletzt auf 100° ohne Schmelzung vollständig ausgetrieben werden kann. Beim raschen Erhitzen schmilzt die Substanz und Entwässerung ist dann ohne Zersetzung kaum möglich. Die getrocknete Substanz schmilzt bei 118° bis 119°¹²⁾. Sie löst sich leicht in Wasser, nach Ritthausen⁶⁾ und Loiseau⁶⁾ bei Zimmertemperatur annähernd 1 Thl. Raffinose in 6 bis 7 Thln. Wasser, in starkem Alkohol sehr schwer, in Methylalkohol ziemlich leicht¹²⁾, was man zur Trennung von Rohrzucker benutzen kann. Die spezifische Drehung ist für 10 proc. Lösungen (α_D^{20}) = 104,5°. Birotation ist nicht zu beobachten. Durch Inversion nach Clerget's Vorschrift (Erwärmen von

100 ccm Zuckerlösung mit 10 ccm reiner concentrirter Salzsäure 15 Minuten lang auf 68° bis 70° sinkt (α_D) schnell auf 53° und dann allmählich weiter bis auf ca. + 20°. Gegen Fehling'sche Lösung ist sie indifferent, ebenso gegen Natron, nach dem Behandeln mit Säuren findet jedoch starke Einwirkung statt⁹⁾.

Mit Salpetersäure behutsam oxydirt, giebt sie 22 bis 23 Proc. Schleimsäure, was einem Gehalt von ca. 30 Proc. Galactose entspricht⁹⁾. Mit Natronhydrat und Alkohol entsteht Natrium-Raffinose $C_{12}H_{21}O_{11}Na$, eine weiss und klebrig ausfallende Verbindung, nach wiederholtem Lösen und Fällen 6,7 Proc. Natrium enthaltend, was auf ein Molekül mit C_{12} oder einem Vielfachen davon hindeutet⁹⁾. Nach den neuesten Beobachtungen von Tollens²⁴⁾ sind jedoch auch Natrium-raffinose erhalten worden, welche bis zu 8 Proc. Natrium enthalten, was genügend einem Dinatriumraffinose $C_{12}H_{22}O_{16} \cdot 2 Na_2O$ entspricht.

Durch die bei der Oxydation entstehende ca. 30 Proc. Galactose entsprechende Schleimsäuremenge, durch die Molekulargewichtsbestimmung nach Raoult's Methode (Ermittelung der Gefrierpunktniedrigung einer wässrigen Lösung²¹⁾), sowie durch die plasmolytische Methode von H. de Vries²²⁾ (osmotische Wirkung auf lebende Pflanzenzellen) ist jedoch die schon von Scheibler¹²⁾ und Loiseau⁶⁾ aufgestellte Molekularformel $C_{18}H_{32}O_{16} \cdot 5 H_2O$ mit grösster Wahrscheinlichkeit als richtig nachgewiesen worden.

Mit Schwefelsäure längere Zeit gekocht, entsteht Lävulinsäure. Mit Phenylhydrazin entsteht wie beim Rohrzucker erst bei ein- bis zweistündigem Erhitzen ein gelblicher Niederschlag einer bei 187° bis 189° schmelzenden Verbindung⁹⁾.

Unter den beim Invertiren mit Säuren entstehenden Glycosen sind Galactose und Lävulose nachgewiesen²³⁾; auch Dextrose scheint vorhanden zu sein, wenigstens giebt Raffinose mit Salpetersäure Zuckersäure. Der aus Raffinose dargestellte Invertzucker kann jedoch nicht ausschliesslich aus Dextrose und einer ähnlichen Glycose bestehen, denn sein Reductionsvermögen (mehr als 7 mg Zucker auf 1 ccm Fehling'sche Lösung) ist ein ganz anderes als wie das der Dextrose⁹⁾ (5,5 mg $C_6H_{14}O_6$ auf 1 ccm Fehling'sche Lösung). Die durch Hydrolyse invertirte Raffinose giebt mit Natriumamalgam Krystalle, welche anscheinend ein Gemenge von Mannit und Dulcit sind²⁵⁾.

Raffinose ist sowohl vor als nach der Inversion vollständig mit Hefe vergährbar⁹⁾¹⁰⁾.

Ausser der schon oben erwähnten Natriumverbindung existiren auch solche mit Strontian und Bleioxyd, denn Strontiumhydroxyd fällt Raffinose beim Kochen (nicht in der Kälte, s. oben) aus, und ebenso giebt eine ammoniakalische Bleiesigsilösung oder Bleessig mit Alkohol eine Fällung²⁴⁾.

Zur quantitativen Bestimmung in Gemengen mit Rohrzucker führt man die Polarisation einerseits direct, andererseits nach dem Invertiren aus. Da beim Rohrzucker die ursprüngliche Rechtsdrehung von 100° sich um 132° vermindert, also zu 32° links wird, und bei der Raffinose die ursprünglichen 100° nur um 49,3° vermindert werden, so kann man hiernach auf die vorhandene Raffinose schliessen²⁶⁾²⁸⁾. Auch die Bestimmung der bei der Oxydation erhaltenen Schleimsäure ist zur Bestimmung der Raffinose in Vorschlag gebracht worden²⁶⁾. Dieselbe soll jedoch nach v. Lippmann¹³⁾ keine brauchbaren Resultate liefern, da auch noch andere Substanzen, vor Allem das allgemein verbreitete γ -Galactan, bei der Oxydation mit Salpetersäure Schleimsäure liefern. Scheibler¹²⁾ hat eine Methode angedeutet, welche auf der grösseren Löslichkeit der Raffinose in absolutem Methylalkohol besteht. Man stellt zu diesem Zwecke eine mit Rohrzucker gesättigte Methylalkohollösung her, stellt ihre Rechtsdrehung durch Polarisation fest, und bringt dann eine gemessene Menge mit dem Raffinose enthaltenden, vorher gut getrockneten Zucker zusammen, und polarisirt nach öfterem Umschütteln aufs Neue. Die Differenz der beiden Bestimmungen ist dann ein Maass für die Menge der vorhandenen Raffinose. Vergl. auch Gunning²⁸⁾. Ueber die Bestimmung der Raffinose mittelst der Kupfermethode hat Preuss²⁷⁾ Angaben gemacht.

C. II.

Rahm, schwarzer ist Faserkohle.

Rahmers ist dichter Wad.

Rahtit (vergl. Christophit, Bd. II, S. 658) nannte C. U. Shepard*) ein derbes, auf Kupfererzergängen mit Chalkopyrit und Chalkosin vorkommendes Mineral von Ducktown in Tennessee in Nordamerika. Es ist dunkelbleigrau bis eisenschwarz, metallisch glänzend, undurchsichtig, hat rüthlichbraunen Strich,

*) Am. J. sc. [2] 41, p. 209.

H. = 3,5, spec. Gew. = 4,128, ist vor dem Löthrohre mit einigem Aufwallen schmelzbar, auf Kohle Zinkoxydbeschlag gebend. Tyler *) fand im eisenschwarzen 33,36 Schwefel, 14,0 Kupfer, 6,18 Eisen und 47,86 Zink. Kf.

Raimondit nannte A. Breithaupt¹⁾ ein Mineral von einer Zinngrube in Bolivia, welches aus dünnen, hexagonalen Tafeln bis Schüppchen zusammengesetzte lockere Haufwerke bildet, vollkommen basisch spaltbar ist, ober- bis honiggelb, perlmutterglänzend, undurchsichtig, H. = 3 und spec. Gew. = 3,19 bis 3,22 hat. Es enthält nach Rube²⁾ 46,52 Eisenoxyd, 36,08 Schwefelsäure und 17,40 Wasser. und ist in Wasser unlöslich. Nach A. Des Cloizeaux³⁾ zeigen die hexagonalen Tafeln als Randflächen ein Rhomboëder. Kf.

Rainfarn, *Chrysanthemum*, *Tanacetum* Karsch (*Tanacetum vulgare* L.). Familie der *Compositae*, Abtheilung *Anthemideae*, ein ausdauerndes, durch den grössten Theil Europas, von Sicilien bis zum Polarkreise, in Niederungen und in Bergländern, auch in Asien, viel verbreitetes Kraut. Die Blätter und Blüthen enthalten ätherisches Oel.

Die älteren Untersuchungen des Rainfarnöls von Persoz und von Vohl¹⁾ lehren, dass eine mit dem gewöhnlichen Campher gleich zusammengesetzte Verbindung erhalten wird, wenn man Rainfarnöl mit Kaliumchromat und Schwefelsäure behandelt. Ungefähr 80 Proc. des Rainfarnöls bestehen nach Bruylants²⁾ aus dem bei 196° siedenden Tanacetylhydrür $C_{10}H_{16}O$, dessen Verhalten zu Natriumbisulfit und zu ammoniakalischem Silbernitrat das Hydrür als ein Aldehyd $C_6H_2 \cdot C_3H_7(CH_3)_2CHO$ erkennen lässt; mit Chromsäure liefert es Essigsäure und Propionsäure, mit Salpetersäure Camphersäure, mit Natriumamalgam giebt das mit Alkohol verdünnte Aldehyd den bei ungefähr 200° siedenden Alkohol $C_{10}H_{18}O$ und mittelst Jod oder Schwefelsäure u. s. w. kann man aus dem Aldehyd Cymen (Cymol) erhalten.

Nachdem die Krystalle des Aldehyd-Bisulfids aus dem rohen Oel abgeschieden sind, lässt sich aus der Flüssigkeit ein bei 155° bis 160° siedendes Terpen (ungefähr 1 Proc.) und nahezu 26 Proc. eines Alkohols $C_{10}H_{18}O$ gewinnen, der bei 206° siedet und mit Chromsäure Krystalle von gewöhnlichem Campher liefert.

Krystalle, welche Ref. in geringer Menge freiwillig in lange aufbewahrtem Rainfarnöl entstehen sah, sind noch nicht untersucht. F. A. F.

Raiz del Indico. Die Wurzel (Raiz) einer am Rio Grande in Mexiko einheimischen Pflanze, welche vermuthlich der Familie der Polygonaceen angehört, daher in Betreff ihres Aussehens und ihrer Bestandtheile an Rhabarber erinnert³⁾).

Ralstonit von Ivituk am Arksutfjord in Grönland, als neue Species von G. J. Brush¹⁾ beschrieben, von A. E. Nordenskiöld²⁾, J. Brandt³⁾ und S. L. Penfield und D. V. Harper⁴⁾ analysirt. In Drusenräumen mit Thomsenolith. regulär, 0 und $0 \cdot \infty 0 \cdot \infty$, auch feinkörnig, spaltbar nach 0, farblos, glas- bis wachsglänzend, hat H. = 4,5 und spec. Gew. = 2,4 bis 2,62, ist vor dem Löthrohre unschmelzbar, decrepitiert, entwickelt im Kolben sauer reagirendes Wasser, giebt ein weisses Sublimat, die Wände werden geätzt, mit Kobaltsolution geglüht wird er blau. Der möglichst von Thomsenolith befreite ergab nach Penfield und Harper 3 AlF₃, 1 MgF₂, 1 NaF, 1 Al₂O₃ und 6 H₂O, geringe Mengen von stellvertretenden Ca und K. Kf.

Ramalina, Astflechte. Das Genus *Ramalina* umfasst mehrere Arten, von denen einige an die des Genus *Evernia* erinnern, und wie jene Chromogene enthalten, so namentlich *R. scopulorum*; indess sind diese letzteren Arten noch nicht weiter untersucht worden. Nach Knop enthält *R. calicaris* Usninsäure; Hesse^{***)} fand diese Säure in den Varietäten derselben: *fraxinea* und *chromatica*. Letztere

*) Am. J. sc. [2] 41, p. 209.

Raimondit: 1) Berg- u. hüttenm. Ztg. 25, S. 149; Jahrb. Min. 1866, S. 593. —

2) Ebend. — 3) Jahrb. Min. 1882, I, S. 19 Ref.

Rainfarnöl: 1) Zusammengestellt in Gmelin, Organ. Chem. 4 (Abthl. 1, 1862) S. 354, auch im Arch. Pharm. 123 (1853) S. 18. — 2) Bull. de l'acad. r. de Belg. 1877, p. 428; J. pharm. 26 (1877) p. 393; Ber. 1878, S. 449; JB. 1878, S. 980.

*) R. F. G. Völcker, Am. J. of Pharm. 48 (1876) p. 49. Holmes, Pharm. J. Trans. 6 (London 1876) p. 781. JB. 1876, S. 897.

Ralstonit: 1) Am. J. sc. [3] 2, p. 30. — 2) Geol. Fören. i Stockholm Förh. 2, p. 81. — 3) Zeitschr. Kryst. 7, S. 471; Jahrb. Min. 1882, 2, S. 202 Ref. — 4) Am. J. sc. [3] p. 380.

***) Ann. Chem. 117, S. 344.

Varietät enthält übrigens ausser dieser Säure meist noch ein Chromogen, das in der Regel Evernsäure, in seltenen Fällen eine dieser ähnlichen Säure (Barbatsäure? s. Bd. IV, S. 898) ist. O. H.

Ramirit analysirte und nannte M. V. de Léon¹⁾ das Mineral von San Lóuis Potosi in Mexiko, welches C. Rammelsberg²⁾ analysirt und Cupro-Descloizit genannt hatte, und welches auch S. Penfield³⁾ analysirte. Es entspricht dem Descloizit und enthält noch Kupferoxyd als Stellvertreter eines Theiles des Zinkoxyds desselben. Hierbei ist zu bemerken, dass gegenüber den früheren Angaben über Descloizit (s. Bd. II, S. 941) G. vom Rath⁴⁾ an flächenreichen Krystallen aus dem Lake Valley, Sierra County in New Mexiko fand, dass er rhombisch krystallisirt und bei dem Isomorphismus mit Libethenit und Olivenit auch die denselben entsprechende Zusammensetzung $4\text{RO}, 1\text{V}_2\text{O}_5, 1\text{H}_2\text{O}$ führt, wie sechs Analysen desselben aus Lake Valley nach F. A. Gentl⁵⁾ und die Analysen C. Rammelsberg's⁶⁾ des aus der Provinz Cordoba in Argentinien ergaben. RO ist dabei zur Hälfte PbO und ZnO, und im Cupro-Descloizit ist CuO als Stellvertreter eines Theiles von ZnO enthalten. Kf.

Rammelsbergit, Weissnickelkies zum Theil, rhombisch, selten deutlich krystallisirt, die Combination eines Prisma ∞P (123° bis 124° nach Breithaupt¹⁾) mit einem Brachydoma darstellend, stengelig bis faserig, nierenförmig, derb bis eingesprengt, spaltbar nach ∞P , zinnweiss, auf frischem Bruche mit einem Stich in Roth, metallisch glänzend, undurchsichtig, spröde, hat $H. = 4,5$ bis $5,5$ und spec. Gew. = $7,09$ bis $7,19$. Bei einer Probe von Schneeberg in Sachsen fand F. Sandberger²⁾ spec. Gew. = $7,9$. Wesentlich NiAs_2 nach Analysen des von Schneeberg in Sachsen nach Hoffmann³⁾ und Hilger⁴⁾ mit wenig stellvertretendem Eisen und Kobalt. Verhalten vor dem Löthrohre und in Säuren wie bei dem Chloanthit. Kf.

Ranciérit ist Wad von der Grube Monta el Hadid bei Bona in Algerien.

Randanit ist Kieselguhr von Ceyssat in der Auvergne.

Randit, ein canariengelber Ueberzug auf Granit von Frankland bei Philadelphia in Pennsylvanien, welcher nach König^{*)} ein wasserhaltiges Carbonat von Kalkerde und Uranoxyd ist und nach T. D. Rand nadelförmige Kryställchen bildet. Kf.

Rangiformsäure, ein Bestandtheil der Renthierflechte (*Cladonia rangiformis*, Schaer syn. *C. rangiferina* Ach.), wird derselben durch Aether entzogen und von der gleichzeitig mit extrahirten Atranorsäure mittelst Alkohol getrennt, wobei erstere in Lösung geht. Die durch Umkrystallisiren aus kochendem Benzol gereinigte Rangiformsäure $\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}_8$ bildet weisse, bei 104° bis 106° schmelzende Blättchen, ihr durch Fällen der ammoniakalischen Lösung mit Silbersalpeter erhaltenes Silbersalz $\text{C}_{11}\text{H}_{17}\text{AgO}_8$ weisse Flocken. Anscheinend ist diese Säure homolog zu der Lichestearinsäure [s. Bd. II, S. 503]**). O. H.

Rangoontheer wird das rohe Erdöl von Birma bezeichnet (s. Erdöl Bd. III, S. 38).

Ranunculus. Aus ungefähr 250 Kräutern und Stauden bestehendes Genus, nach welchem auch die grosse Familie der *Ranunculaceae* benannt ist¹⁾. Die Schärfe der mit *Ranunculus* verwandten Arten, *Anemone* und *Pulsatilla*, ist durch Anemonin und Anemoncampher bedingt, welche ohne Zweifel auch in den *Ranunculus*-arten vorkommen²⁾. F. A. F.

Raphanosmit syn. *Zorgit*.

Ramirit: ¹⁾ Am. ph. soc. 1887, 18. März. — ²⁾ Berl. Acad. Ber. 1883, S. 1215. —

³⁾ Am. J. sc. [3] 26, p. 381. — ⁴⁾ Am. ph. soc. 1885, 19. April. — ⁵⁾ Ebend. —

⁶⁾ Ergänzungs. zum Handb. der Mineralch. S. 77.

Rammelsbergit: ¹⁾ Pogg. Ann. 64, S. 184. — ²⁾ Münch. Acad. Ber. 1871, S. 202.

— ³⁾ Pogg. Ann. 25, S. 485 u. 494. — ⁴⁾ Münch. Acad. Ber. 1871, S. 202.

^{*)} Proc. Ac. Nat. sc. Philadelphia 1878, p. 408.

^{**)} Paterno, Ricerche sull' acido usnico e sopra altre sostanze estratte dai licheni. 1882, p. 24.

Ranunculus: ¹⁾ Engler u. Prantl, Die natürlichen Pflanzenfamilien 3 (1888) S. 64. — ²⁾ Vergl. I, S. 558 u. Beckurts, JB. 1885, S. 1812; ferner JB. 1857, S. 518 u. 1858, S. 512.

Raphanus, Rettig. Der Familie der *Cruciferae* angehöriges Genus, aus sechs in Europa und Asien einheimischen Kräutern bestehend. Der scharfe Geschmack der Samen ist vielleicht auf ähnliche Verbindungen zurückzuführen wie beim Senf. Die Wurzel des *Raphanus sativus* ist von Herapath^{*)} untersucht worden.

F. A. F.

Raphilit ist faseriger Grammatit von Lanark in Canada.

Rapidolith ist stengeliges Wernerit.

Rapinsäure s. unter Rüböl.

Raps, *Brassica Napus* s. Bd. II, S. 175.

Rapsöl s. Rüböl.

Raseneisenerz, **Raseneisenstein** s. Limonit (Bd. IV, S. 128).

Rastolyt syn. Voigtit.

Ratanhia. Die derb holzigen Wurzeln von drei Arten *Krameria* (Familie der *Caesalpiniaceae* oder, nach anderen Systematikern, der *Polygalaceae*) finden unter dem Namen Ratanhia medicinische Verwendung. Am gewöhnlichsten die Wurzel der *Krameria triandra* Ruiz et Pavon, welche aus dem peruanischen Hafen Payta zur Ausfuhr gelangt. Zweitens die antillische Ratanhia, von *Krameria Ixina* L. (*Kr. tomentosa* St. Hilaire), welche in Savanilla am Antillenmeer verschifft wird. *Krameria argentea* Martius in den ostbrasilianischen Provinzen Ceará und Pará, auch im Innern Brasiliens, liefert die brasilianische Ratanhia. Man kann die drei Sorten bezeichnen als rothe, violette und braune Ratanhia¹⁾.

Ratanhiaextract. Ein im Anfange dieses Jahrhunderts aus Mexiko²⁾ oder Südamerika in den Handel gebrachtes, jetzt in Vergessenheit gerathenes, trockenes Extract, welches vermuthlich nicht aus Ratanhiawurzel dargestellt worden war — vergl. Ratanhin und Tyrosin.

Ratanhiagerbsäure. Amorphe, rothe Masse, welche Wittstein⁵⁾ mittelst Aether aus der peruanischen und der antillischen Ratanhiawurzel erhalten hat. Ihre alkoholische Lösung röthet Lackmus, in der wässerigen Auflösung entsteht ein dunkelgrüner Niederschlag, wenn man Ferrichlorid zusetzt. — Vergl. Grabowski's Darstellungsort bei Ratanhiaroth.

Ratanhiaroth. Indem Wittstein die Ratanhiagerbsäure (s. oben) mit verdünnter Schwefelsäure erwärmte, erhielt er Traubenzucker und das in Wasser kaum lösliche Ratanhiaroth; bei der trocknen Destillation giebt letzteres Pyrocatechin, welches Eiasfeldt⁴⁾ auch schon aus der Ratanhiagerbsäure erhielt. Rembold⁵⁾ hält das Ratanhiaroth für übereinstimmend mit Tormentillroth; durch Verschmelzung dieser rothen Körper mit Kaliumhydroxyd erhielt Grabowski⁶⁾ Protocatechusäure und Phloroglucin. Der letztere hatte das Ratanhiaroth durch Auskochen des (südamerikanischen? — vergl. Ratanhiaextract) Extractes mit Wasser, Fällung mit Bleizucker, Zersetzung des Niederschlages mit Schwefelwasserstoff und Kochen der Flüssigkeit mit verdünnter Schwefelsäure dargestellt.

Ratanhiawachs. Wenn Ratanhiawurzel mit Aether ausgezogen wird, so geht nach Wittstein⁷⁾ auch eine kleine Menge Wachs in Lösung, welches nach dem Verdunsten des Aethers nebst Ratanhiagerbsäure zurückbleibt; die letztere lässt sich mittelst Weingeist beseitigen, in welchem das Wachs nicht löslich ist.

F. A. F.

Ratanhin. Aus dem südamerikanischen Ratanhiaextracte (s. dieses) erhielt Wittstein¹⁾ seiner Meinung nach Tyrosin, welches jedoch durch Städeler und Ruge²⁾ als methylyrtes Tyrosin $C_9H_{10}(CH_3)NO_2$ erkannt worden ist. Es gelingt

^{*)} JB. 1847—1848, S. 826.

Ratanhia: ¹⁾ Flückiger, Pharmakognosie 1883, S. 358 bis 364. — ¹⁾ Nach Martius (Grundriss der Pharmakognosie, Erlangen 1832, S. 313) kam schon 1828 gefälschtes Ratanhiaextract vor. Vergl. auch Martiny, Naturalien- und Rohwaarenkunde 2 (1854) S. 561. — ²⁾ Dessen Vierteljahrsschr. f. pr. Pharm. 3 (1854) S. 348, 485, und daraus JB. 1854, S. 656, sowie JB. Pharm. 1854, S. 51, und vollständiger in Gmelin's Handb. d. organ. Chem. 4 (1862) S. 943. — ⁴⁾ JB. 1859, S. 567 (Uloth). — ⁵⁾ Annalen 145 (1868) S. 7. — ⁶⁾ Annalen 143 (1867) S. 275. — ⁷⁾ In der bei Ratanhiagerbsäure angeführten Abhandlung.

Ratanhin: ¹⁾ Vierteljahrsschr. pr. Pharm. 3 (1854) S. 348, 485; JB. 1854, S. 656. — ²⁾ JB. 1862, S. 493. Erwiderung von Wittstein, JB. 1864, S. 613. — ³⁾ Flückiger, Pharmakognosie 1883, S. 360, 361. — ⁴⁾ JB. 1869, S. 774.

nicht, diese Verbindung aus der Ratanhiawurzel selbst darzustellen, wohl aber hat sich das Methyltyrosin oder Ratanhin als Aussonderung des brasilianischen Sepopira-Baumes, *Ferreira spectabilis* Allemao, gefunden³⁾. Die Uebereinstimmung dieser Substanz mit dem Wittstein'schen vermeintlichen Tyrosin ist von Gintl⁴⁾ nachgewiesen worden; sie verbindet sich wie das Tyrosin mit Basen sowohl als mit Säuren.

F. A. F.

Ratholit syn. Pektolith.

Ratofkit ist körniger bis erdiger Fluorit, gemengt mit Mergel vom Bache Ratofka im Gouvernment Moskau. Kf.

Rauchgase s. Verbrennungsgase.

Rauchquarz (Rauchtopas) s. Quarz.

Rauhkalk ist zelliger Dolomit.

Raut, ein feinkörniges, unkrystallinisches, durch Umwandlung von Eläolith entstandenes Mineral von der Insel Lamoë bei Brevig in Norwegen, welches graulichschwarz und matt ist, H. = 5, spec. Gew. = 2,48 hat, vor dem Löthrohr schwierig an den Kanten schmilzt und nach Paykull⁵⁾ 39,21 Kieselsäure, 31,79 Thonerde, 0,57 Eisenoxyd, 5,07 Kalkerde, 11,15 Natron und 11,71 Wasser enthält.

Raunit, ein dem Fahlunit ähnliches Mineral von Raumo in Finnland, welches nach Bonsdorff⁶⁾ 43 Kieselsäure, 19,0 Thonerde, 19,2 Eisenoxyd, 12,5 Magnesia und 6,0 Wasser enthält. Kf.

Raupensäure nannte Chaussier⁷⁾ die in der Seidenraupe und dessen Puppe befindliche Säure, ohne sie näher zu charakterisiren. Auch Müller und Babenhorst⁸⁾ erhielten aus der Kiefernraupe, *Bombyx Pini*, bei der Destillation mit Schwefelsäure ein saures Destillat, das ein lösliches Bariumsalz gab, und Goldsalz schwach reducirte (Ameisensäure?). C. H.

Rauschgelb syn. Auripigment.

Rauschgelb, rothes syn. Realgar.

Rauschgelbkies syn. Misspikkel.

Rauschgold nennt man das zu dünnem Blech ausgewalzte Messing.

Rauschroth syn. Realgar.

Raute (Gartenraute, Weinraute), *Ruta graveolens* L., Familie der Rutaceae, Unterfamilie der *Rutae*; ein in den Mittelmeergebieten einheimisches, schon im Mittelalter im mittleren und nördlichen Europa als Gartenpflanze cultivirtes strauchartiges Kraut, dessen Verwendung als Gewürz, sowie als Medicament (unter Anderem als Abortivum) ins Alterthum zurückgeht. — Die seit ältester Zeit bekannte, scharfe und besonders die Haut irritirende Wirkung der Pflanze ist durch das (in den Blättern zu ungefähr $\frac{1}{4}$ Proc. vorhandene) ätherische Oel (s. Rautenöl) bedingt; ausserdem enthält dieselbe als charakteristischen Bestandtheil das Rutin (s. dieses). E. S.

Rautenöl. Das hauptsächlich in den Blättern (zu $\frac{1}{4}$ bis $\frac{1}{3}$ Proc.) und in den Früchten (zu 1 Proc.) der Raute (s. diese) enthaltene, meist aus dem blühenden Kraute destillirte ätherische Oel, dessen physikalische und chemische Eigenschaften je nach der Zeit der Destillation und dem verwendeten Material (Blätter oder Früchte) etwas zu variiren scheinen. In der Regel ist das Rautenöl von hellgelber Färbung, von 0,837 bis 0,840 spec. Gew. und erstarrt erst in niedrigeren Temperaturen (— 20° bis — 22°), dagegen wesentlich leichter (bei — 1° oder — 2°), wenn es aus reifen Früchten stammt. Es ist von intensiv aromatischem Geruch und scharfem Geschmack, in starkem Alkohol leicht löslich.

Die chemischen Bestandtheile des Oeles sind: ein unter 200° siedendes Terpen, ein campherartiger, mit Borneol nahe verwandter Körper und, als Hauptbestandtheil, das Methyl-Nonylketon ($C_{11}H_{22}O$ oder $CH_3 \cdot CO \cdot C_9H_{19}$), welches auch als Methyl-Caprinol oder Methyl-Pelargonylketon bezeichnet wird. Diese, bei 70° krystallisirende, bei 224° bis 225° siedende Verbindung wurde zuerst von Harbord¹⁾ als Hauptbestandtheil des ätherischen Rautenöles erkannt und später

^{*)} Ber. 1874, S. 1334. — ^{**)} Arppe, Undersökn. p. 61. — ^{***)} Crell's Ann. (1788) 2, S. 517. — ^{†)} Arch. Pharm. 19, S. 278.

Rautenöl: ¹⁾ Harbordt, Ann. Chem. 123, S. 293. — ²⁾ v. Gorup u. Grimm, N. Repert. f. Pharm. 19, S. 385. — ³⁾ s. u. A. Tardieu, Ann. d'hyg. Avr. 1855. Jan. 1856.

durch v. Gorup-Besanez und Grimm²⁾ künstlich erhalten (durch Erhitzen von essigsäurem mit caprinsäurem Kalk). Sie liefert, ihrer Constitution entsprechend, bei Oxydation Essigsäure und Pelargonsäure (Nonylsäure), lässt sich aus dem Oel durch fractionirte Destillation oder Behandlung mit alkalischen Bisulfiten erhalten und bedingt durch ihr Mengenverhältniss den Erstarrungspunkt des rohen Rautenöles.

Rautenöl bewirkt, abgesehen von starkem Hautreiz, bei Einführung in den Blutstrom Schwindelanfälle und Lähmungserscheinungen, ist somit als toxisch zu bezeichnen³⁾. E. S.

Rautenspath syn. Dolomit.

Razoumoffskin von Kosemitz in Schlesien, dicht, weiss und grün gefleckt, matt, nach Zellner¹⁾ 54,50 Kieselsäure, 27,25 Thonerde, 0,25 Eisenoxydul, 0,37 Magnesia, 2,0 Kalkerde und 14,25 Wasser enthaltend. Als solcher wurde ein erdiges Vorkommen in Klüften verwitternden Granits bezeichnet, welches apfelgrün ist und stark an der Zunge haftet. Die Analyse von E. Scharizer²⁾ ergab für das bei 100° getrocknete Mineral 7,436 Wasser, 55,08 Kieselsäure, 23,375 Thonerde, 4,415 Eisenoxyd, 0,758 Eisenoxydul, 1,99 Kalkerde, 4,004 Magnesia, 1,637 Kali, 0,809 Natron und Spuren von Mangan und Kohlensäure. Ferner wurde unter diesem Namen ein für Allophan gehaltenes Mineral aus dem Lavantthale in Kärnten beschrieben, welches blaulichweiss, glasglänzend und durchsichtig, auch grünlichweiss und durchscheinend, in Chlorwasserstoffsäure langsam löslich ist, vor dem Löthrohre schwarz wird, dann graulichweiss, H. = 1 und spec. Gew. = 2,229 bis 2,285 hat, und von R. Helmbacker und A. Hoffmann³⁾ analysirt 8,44 (9,35) Wasser bei 100°, 20,10 (15,16) Wasser über 100°, 43,06 (41,94) Kieselsäure, 25,26 (25,55) Thonerde, 3,25 (5,77) Kalkerde und 0,83 (1,80) Kupferoxyd enthält. Kr.

Reaction und Reagens. Unter Reaction versteht man allgemein chemische Einwirkung, chemische Umsetzung, wie sie z. B. in der Entfärbung und Auflösung von Quecksilberoxyd beim Behandeln mit Salzsäure oder Salpetersäure, oder in der Bildung eines schwarzen Niederschlages beim Behandeln einer Bleilösung mit Schwefelwasserstoff, oder auch in der Entflammung von Terpentinöl bei Zusatz von rother, rauchender Salpetersäure etc. etc. zur Erscheinung gelangt.

Im engeren Sinne werden unter Reactionen jedoch die charakteristischen, die Unterscheidung von anderen Körpern ermöglichenden und zwar rein qualitativen an leicht ersichtlichen Erscheinungen wie Fällung, Färbung erkennbaren Umsetzungsweisen eines Körpers oder einer Körperklasse verstanden.

Die Substanz, welche solche Umsetzungen herbeiführt, nennt man **Reagens**.

Das Reagens ist z. B. in obigen Fällen die Salzsäure, bzw. Salpetersäure, ist ferner der Schwefelwasserstoff und die rauchende Salpetersäure.

Die Reactionen auf anorganische Körper sind schon in dem Artikel Analyse beschrieben. Die Reactionen auf organische Körper finden sich zum Theil unter den einzelnen Verbindungen angegeben. Hier spielen namentlich die Reactionen auf ganze Körperclassen eine Rolle, von denen noch die folgenden kurz erwähnt werden sollen.

Reactionen auf Aldehyde und Ketone. Man löst in wenig Aether und schüttelt mit höchst concentrirter, nicht zu lange aufbewahrter Lösung von Natriumbisulfit, die man durch Abseittigen von mit wenig Wasser übergossener Soda mit schwefliger Säure erhält. Auftreten einer krystallinischen Ausscheidung von Aldehyd- beziehentlich Ketonbisulfitverbindung (z. B. $C_6H_5COH \cdot NaHSO_3$) nach 5 bis 10 Minuten langer Behandlung mit der Bisulfitlösung weist auf das Vorhandensein der Aldehyd- beziehentlich Ketongruppe hin. (Vergl. über Bisulfitbildung auch Bd. I, S. 231).

Bei Löslichkeit in Wasser oder wässrigem Ammoniak vermag Aldehyd in einer in einem Reagensrohre oder Uhrglase befindlichen ammoniakalischen Silbernitratlösung auch einen Silberspiegel zur Entstehung zu bringen. Ein etwaiger Ueberschuss von Ammoniak, der leicht nachtheilig wirkt, lässt sich durch Zusatz von Natronlauge unschädlich machen.

Aldehyde geben ferner mit schwefliger Säure entfärbter Fuchsinlösung (ausgenommen sind Chloralhydrat und Glycosen) intensiv violettrothe Färbungen¹⁾.

Sehr intensiv sind auch die bei Einwirkung von Aldehyd auf Diazobenzolsulfosäure auftretenden Färbungen. Penzold und Emil Fischer²⁾ lösen reine

Razoumoffskin: 1) Schweigg. J. 18, S. 340. — 2) Jahrb. Min. 1882, 1, S. 354 Ref.

— 3) Jahrb. Min. 1860, S. 288 Ref.

Reaction u. Reagens: 1) Gustav Schmidt, Ber. 1880, S. 2343. — 2) Ebend. 1883,

krystallisirte Diazobenzolsulfosäure in etwa 60 Thln. kaltem Wasser und wenig Natronlauge auf, fügen die mit verdünntem Alkali vermischte Substanz sowie einige Körnchen Natriumamalgam hinzu und lassen ruhig stehen. Nach 10 bis 20 Minuten kündigt sich die Anwesenheit einer Aldehydgruppe durch rothviolette, dem Fuchsin sehr ähnliche Färbung an. Noch mit einer Verdünnung von 1:3000 ist diese Färbung bei Benzaldehyd deutlich erkennbar. Die Reaction ist übrigens nur anwendbar auf Aldehyde, welche in alkalischer Lösung beständig sind, wie z. B. auf Acet-, Valer-, Oenanth-, Benz-Aldehyd, Furfurol, Glyoxal, nicht aber auf Chloral und Benzoin. — Aceton und Acetessigester geben dunkelrothe Färbung ohne den violetten Ton. Ebenso verhalten sich Phenol, Resorcin und Brenzcatechin bei Gegenwart von überschüssigem Alkali, welch letzteres den Zweck hat, die Bildung von Azofarbstoff zu verhindern.

Von Emil Fischer³⁾ stammt auch die Anwendung von Phenylhydrazin als Reagens auf Aldehyde und Ketone. Als geeignetste Form zur Anwendung derselben bezeichnet er eine Lösung von 1 Thl. ganz reinem, blendend weissem, salzsaurem Phenylhydrazin und 1½ Thln. Natriumacetat in 8 bis 10 Thln. Wasser. Mit Aldehyden und Ketonen bildet Phenylhydrazin unter Wasseraustritt die sogenannten Hydrazone (z. B. $C_6H_5CH.N.NH.C_6H_5$), welche bei geringer Löslichkeit in Wasser und bei entsprechender Krystallisationsfähigkeit leicht zur Ausscheidung kommen. Diesen Vorbedingungen entsprechen namentlich die aromatischen Ketone $C_nH_{2n-8}O$, $C_nH_{2n-10}O$, $C_nH_{2n-16}O$, weniger die fetten Ketone der Formel $C_nH_{2n}O$. Bei manchen complicirteren Aldehyden und Ketonen, wie z. B. den Zuckerarten, muss die Reaction durch Erhitzen auf dem Wasserbade unterstützt werden.

Reactionen auf Alkohole. Digerirt man einen Alkohol mit verdünnter Permanganatlösung bei gelinder Wärme, so stellt sich meistens sehr leicht Entfärbung ein, eine Wirkung, die allerdings auch manchen anderen Körpern, wie z. B. Amidokörpern, Aldehyden, ungesättigten Kohlenwasserstoffen und ungesättigten Säuren, zukommt.

Bringt man ferner auf absolut wasserfreien Alkohol metallisches Natrium zur Wirkung, so entwickelt sich leicht schon in der Kälte Wasserstoff.

Reactionen auf Alkylene. Brom addirt sich meist leicht zu solchen, absorbirt dementsprechend dieselben, beziehentlich wird absorbirt, entfärbt. Auch concentrirte Schwefelsäure besitzt meist ein mehr oder minder beträchtliches Lösungsvermögen für Alkylene.

Baeyer⁴⁾ benutzt als wesentliches Unterscheidungsmittel für den gesättigten und ungesättigten Zustand seiner verschiedenen Hydrophthalsäuren Permanganatlösung. Er versetzt eine verdünnte, die betreffende Säure enthaltende Sodalösung tropfenweise mit Permanganatlösung. Bei ungesättigtem Zustande der Säure tritt momentane kaffeebraune Färbung der zuvor klaren Lösung ein.

Terephthalsäure selbst wird allerdings in der Kälte gar nicht, in der Wärme sehr langsam angegriffen. Dihydro- und Tetrahydrophthalsäure dagegen momentan, Hexahydrosäure erst in der Wärme.

Reactionen auf Amidokörper. Die organischen Basen (vergl. auch Bd. I, S. 376) zerfallen in primäre, secundäre und tertiäre Amidokörper, sind meistens löslich in verdünnten Säuren und geben in wässrig oder alkoholisch salzsaure Lösung mit Platinchlorid gut krystallisirende, schwer lösliche Verbindungen. Eine leicht zu handhabende Reaction existirt eigentlich nur für die primären Amidokörper, welche die NH_2 -Gruppe enthalten.

Versetzt man nämlich einige Centigramme eines solchen primären Amins, in Alkohol gelöst, mit etwas alkoholischer Kalilösung, fügt nun einige Tropfen Chloroform hinzu und erwärmt, so findet folgende Umsetzung statt: $CH_3NH_2 + CHCl_3 + 3KOH = CH_3NC + 3KCl + 3H_2O$. Das gebildete Isonitril ist leicht kenntlich an seinem penetranten, widerlichen Geruch.

Auf die Amidogruppe in den der Fettreihe angehörigen Amidofettsäuren prüft Curtius⁵⁾ folgendermaassen: Er führt einige Centigramme der zu prüfenden Substanz durch Behandeln der absolut alkoholischen Lösung mit Chlorwasserstoff in den Ester über, verdampft den Alkohol auf einem Uhrglase, fügt wieder etwas Alkohol zu, verdampft nochmals, löst den übrigen Rückstand völlig in möglichst wenig kaltem Wasser, schichtet reichlich Aether darüber und versetzt mit einem Tropfen einer concentrirten Natriumnitritlösung. — Die Lösung wird sofort gelb und trübe, entwickelt auch in Folge der Anwesenheit geringer Mengen von Chlor-

S. 657. — ³⁾ Ber. 1884, S. 573, 574. — ⁴⁾ Ann. Chem. 245, S. 146. — ⁵⁾ Ber. 1884, S. 959. — ⁶⁾ Ebend. 1884, S. 820.

wasserstoff etwas Stickstoff. Schüttelt man jedoch sofort mit Aether aus, so findet keine weitere Zersetzung statt. Die beim Verdunsten des Aethers, der zuvor geeignet, noch durch Schütteln mit Sodalösung gereinigt wird, zurückbleibenden Oeltröpfchen geben sich durch ihren eigenthümlichen Geruch sowie durch heftige Stickstoffentwicklung bei Zusatz von Mineralsäuren als Diazokörper zu erkennen.

Reactionen auf Diazokörper. Diazokörper zersetzen sich beim Erwärmen auf dem Platinblech meistentheils explosionsartig und entwickeln beim Kochen mit Wasser oder verdünnter Schwefelsäure Stickstoff.

Reactionen auf Ketone s. Reactionen auf Aldehyde.

Reactionen auf Mercaptane. Mercaptane sind meistentheils löslich in Alkalien. Durch Behandlung dieser alkalischen Lösungen mit Quecksilberoxyd erhält man die Quecksilberverbindungen. Alkoholische Bleiacetatlösung giebt mit Mercaptanen die entsprechenden Bleioxydverbindungen.

In ammoniakalischer Lösung der Luft ausgesetzt oder mit etwas Brom oder Jod versetzt, geben Mercaptane die gegen Alkalien indifferenten Sulfide oder Disulfide: $2C_2H_5SH + O = (C_2H_5)_2S_2 + H_2O$. Concentrirte Schwefelsäure wirkt beim Erwärmen in folgender Weise ein: $2C_2H_5SH + H_2SO_4 = (C_2H_5)_2S_2 + SO_2 + 2H_2O$.

Bei dieser Reaction dient die Entwicklung von schwefeliger Säure als Kennzeichen.

Reactionen auf Nitrokörper. Dieselben lösen sich bei der Behandlung mit Zinn und Salzsäure unter Bildung entsprechender Amidokörper, ein Verhalten, das aber auch Nitrosokörper zeigen.

Reactionen auf Nitrosokörper. Dieselben lösen sich meist in Alkalien. Man unterscheidet Nitrosokörper mit der einwerthigen Gruppe NO, welche sich gegen Zinn und Salzsäure ganz wie die Nitrokörper verhalten, und Isonitrosokörper mit der zweiwerthigen Gruppe =NOH, welche mit Alkalien zum Theil farblose, zum Theil gelbe Lösungen geben. Die ersteren können durch nascirenden Wasserstoff in Amid verwandelt werden. Die letzteren, sich mit gelber Farbe in Alkalien lösenden Isonitrosokörper gehen bei der Reduction in die sogenannten Ketine über, Körper von ziemlich indifferenten Natur, welche sehr wahrscheinlich aus erstgebildetem Amid durch Austritt von Wasser entstanden zu denken sind. Ketin von Isonitrosoaceton hat z. B. die Constitution $C_6H_5N_2$. — Isonitrosoverbindungen der Fettreihe übrigens, welche weder die Carbonyl-, noch die Carboxylgruppe enthalten, sind überhaupt keiner glatten Reduction fähig⁶⁾.

Eine mehr oder minder für Isonitrosokörper und für Nitrosokörper der aromatischen Reihe, sowie für Nitrosamine der Fettreihe gültige Reaction rührt von Liebermann her. Nach demselben versetzt man eine Probe der Substanz mit überschüssigem Phenol. Nöthigenfalls muss auch einige Zeit damit gekocht werden. Man giebt dann in der Kälte ein wenig concentrirte Schwefelsäure zu. Die Masse färbt sich und giebt nach Zusatz von Wasser und Kalilauge, wobei Erwärmung thunlichst zu vermeiden ist, eine intensiv blaue Lösung.

Wie schon mit Vorstehendem angedeutet, sind die meisten dieser organischen Reactionen keineswegs so präcis und exact, wie man dies von den anorganischen Reactionen gewohnt ist. Sie treffen manchmal ganz scharf und charakteristisch zu, manchmal sind sie aber auch sehr zweifelhaft, auch oft ausschliesslich von der Geschicklichkeit und Uebung abhängig und können für den weniger Bewanderten meistens nur dann zu sicheren Schlussfolgerungen berechtigen, wenn er dieselben zuvor an einem diesbezüglichen bekannten Körper genauer kennen gelernt hat und wenn mehrere derselben für ein und dasselbe Untersuchungsobject sich als zutreffend erwiesen haben.

Reactionen auf gewisse Thier- und Pflanzenstoffe spielen namentlich für den Pharmaceuten und für den gerichtlichen und physiologischen Chemiker eine Rolle, welche in der Lage sein müssen, sich unzweifelhaft von der absoluten Reinheit eines Präparates oder von dem Vorhandensein einer solchen Substanz eines Alkaloids oder Giftes zu überzeugen.

Meistens werden diese Reactionen oder Reagentien mit dem Namen desjenigen bezeichnet, von welchem sie für den speciellen Zweck in Vorschlag gebracht worden sind. Es dürfte daher angemessen sein, eine kurze alphabetische Zusammenstellung der häufigsten und wichtigsten derartigen Reactionen und Reagentien zu geben:

Barbot's Reagens auf Olivenöl besteht in untersalpetersäurehaltiger Salpetersäure.

Büdecker's Eiweissprobe. Niederschlag durch Kaliumferricyanidlösung in Gegenwart von Essigsäure.

- Böttcher's Glucoseprobe.** Ausscheidung von grauem Wismuthoxydul beim Erhitzen mit einer Lösung von Natriumcarbonat unter Zusatz von Wismuthsubnitrat oder Wismuthoxydhydrat.
- Böttcher's Reagens.** Säurefreie Goldchloridlösung auf Filtrirpapierstreifen, wird durch Ozon violett gefärbt.
- Böttcher's Reaction.** Wasserstoffsuperoxyd veranlasst lasurblaue Färbung eines mit wenig Eisenvitriol versetzten Jodcadmiumstärkeklisters.
- Bonastre's Reaction** auf Myrrhe. Violette Färbung bei Zusatz von Salpetersäure zur alkoholischen, von Filtrirpapierstreifen aufgesaugten Lösung.
- Bouchardat's Reagens** auf Alkaloide. 10 g Jod, 20 g Kaliumjodid, 500 g Wasser geben braunen Niederschlag (Zeitschr. anal. Chem. 1865, S. 387).
- Brandes' Reaction** auf Chinin. Grüne Färbung beim Behandeln mit Chlorwasser, hierauf mit Ammoniak.
- Brouardel und Boutmy's Reaction** (Unterscheidung der Fäulnissalkaloide — Ptomaine — von Pflanzenalkaloiden). Blaufärbung bei Anwendung von Kaliumferricyanid und hierauf Eisenchlorid.
- Brücke's Reagens** auf Glucose (Reduction). Kochen des aus 5,5 Wismuth erhaltenen, frisch gefällten, noch feuchten Subnitrats mit 30 Kaliumjodid und 150 Wasser. Nach 10 Minuten Zusatz von 5proc. Salzsäure.
- Buckingham's Reagens** auf Alkaloide (Farbreaction). Frisch bereitete Lösung von 1 Ammoniomolybdänat in 16 concentrirter Schwefelsäure und Erwärmen der milchigen Flüssigkeit bis zum Klarwerden.
- Carpene's Gerbstoffreagens** für Wein (Niederschlag). Bei gewöhnlicher Temperatur gesättigte Lösung von Zinkacetat in 5proc. Aetzammon.
- Day's Eiterprobe.** Blaue Färbung bei Zusatz von 1 bis 2 Tropfen oxydirter Guajakharztinctur zum Harn.
- Van Deens Blutprobe.** Blaue Färbung auf Zusatz von einigen Tropfen frisch bereiteter Guajakharztinctur und ozonisirtem Terpentinöl zu der sehr verdünnten Flüssigkeit.
- Dragendorff's Reagens** auf Alkaloide (rothbraune Niederschläge). Auflösung von Wismuthjodid oder Wismuthsubnitrat in überschüssiger kalt gesättigter Jodkaliumlösung. Nur concentrirte Lösung ist haltbar (Russ. Zeitschr. Pharm. 5, S. 82).
- Dudley's Reagens** auf Glucose (Reduction). Wismuthnitrat in wenig Salpetersäure gelöst, mit der gleichen Menge Essigsäure versetzt und auf das Zehnfache verdünnt.
- Duflos' Anilinreaction.** Grüne Färbung mit Schwefelsäure und Bleihyperoxyd.
- Eboli's Reaction** auf Cantharidin (schön grüne Färbung, die nach einigen Stunden trübe blattgrün wird). Erhitzen mit Schwefelsäure und Zusatz von Kaliumchromat.
- Erdmann's Reagens** auf Alkaloide (Farbreaction). 6 Tropfen Salpetersäure (1.25) mit 100 ccm Wasser gemischt, und 10 Tropfen hiervon zu 20 ccm concentrirter Schwefelsäure gesetzt.
- Fehling's Lösung** ist eine mittelst Seignettesalz hergestellte alkalische Kupferlösung.
- Fischer's Reagens** auf Aldehyde und Ketone (Phenylhydrazin) vergl. Reactionen auf Aldehyde und Ketone (S. 1157).
- Fraude's Reagens** auf Alkaloide (Farbreaction). Ueberchlorsäure von 1,13 bis 1,14 spec. Gew. in der Wärme.
- Fröhde's Reagens** auf Alkaloide (Farbreaction). Frisch bereitete Lösung von 0,01 g Natriummolybdänat in 1 ccm reiner concentrirter Schwefelsäure.
- Fröhde's Blausäurereaction.** Blutrothe Färbung beim Eintauchen der am Platindraht gefertigten Schmelze von Natriumthiosulfat mit einem Cyanid in eine verdünnte Eisenchloridlösung.
- Gmelin's Reaction** auf Gallenfarbstoff (Farbreaction). Salpetrigsäurehaltige Salpetersäure vorsichtig dem Harn zugesetzt.
- Grandeau's Reaction** auf Alkaloide (Farbreaction). Lösen in Schwefelsäure unter nachherigem Zusatz von Bromwasser.
- Hager's Glucosereaction** (Ausscheidung von Quecksilberchlorür). 30 rothes Quecksilberoxyd, 80 Natriumacetat, 50 Natriumchlorid, 25 Eisessig, 400 Wasser in gelinder Wärme gelöst und auf 1 Liter verdünnt.
- Haine's Lösung,** Glucosereaction, besteht aus 3 Kupfersulfat, 9 Aetzkali, 100 Glycerin, 600 Wasser.
- Hammersten's Reaction** auf Indican. Blaufärbung von Chloroform. Mit rauchender Salzsäure, Chlorkalklösung und Chloroform versetzter Harn wird geschüttelt.
- Heller's Glucoseprobe.** Bräunung beim Erhitzen mit Aetzkali.
- Herbst's Aconitinreaction.** Violette Färbung bei vorsichtigem Eindampfen mit Phosphorsäure.
- Hesse's Cholesterinreaction.** Fuchsinfärbung von Cholesterinchloroformlösung, die mit Schwefelsäure von 1,76 spec. Gew. geschüttelt.
- Hlasiwetz' Blausäurereaction.** Blutrothe Färbung beim Erwärmen alkalischer Cyanidlösung mit Pikrinsäure.

- Hofmann's Anilinreaction. Rauchende Salpetersäure giebt tiefblaue, bei gelindem Erwärmen gelb, schliesslich roth werdende Färbung unter Bildung von Pikrinsäure.
- Hoppe-Seyler's Phenolreaction. Blaufärbung eines mit Salzsäure befeuchteten Fichterspanns.
- Horsley's Glucoseprobe. Grüne Färbung beim Kochen mit einer, freies Alkali enthaltenden Lösung von Kaliumchromat.
- Howie's Probe auf Curcuma (Rothfärbung). 0,3 Rhabarber- oder Insectenpulver in Kegelform auf Filtrirpapier gelegt. Nach dem Auftropfen von 50 Tropfen Chloroform und Trocknen wird auf dem auf dem Papier verbleibenden Fleck ein Stückchen Borax mit 1 Tropfen Salzsäure versetzt.
- Hünefeld's Terpentinquor auf Blut (schön dunkelblauer Niederschlag). Gleiche Volumina französisches Terpentinöl, Alkohol und Chloroform mit $\frac{1}{10}$ Vol. Essig und so viel Wasser versetzt, als die Mischung klar bleibt. Die zu prüfende Flüssigkeit wird mit einigen Tropfen des Terpentinquors und einigen Tropfen Guajakharzinctur (1:10) vermischt.
- Husemann's Morphinreaction. Blauviolette bis rothe Färbung beim Erwärmen mit Schwefelsäure und darauf folgendem Versetzen mit Salpetersäure.
- Jorrison's Morphinreaction. Rothe, in Violett übergehende Färbung beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure und einem Krystall Eisenvitriol und vorsichtigem Eingiessen in Aetzammon. Die Ammonschicht nimmt gleichzeitig eine blaue Färbung an.
- Jungmann's Reaction auf Alkaloide. Blaufärbung der Phosphormolybdänsäure-Niederschläge gewisser Alkaloide durch Aetzammon.
- Kieffer's Reaction auf Morphin. Blaue Färbung resp. Niederschlag beim Versetzen mit Eisenchlorid und hierauf mit Kaliumferricyanid.
- Knapp's Lösung wird durch Glucose reducirt und besteht aus: 10 Quecksilbercyanid, welche in wässriger Lösung mit 100 ccm Natronlauge (1.145) versetzt und hierauf auf 1 Liter gebracht wurden. 40 ccm = 0,1 Glucose.
- Langley's Reaction auf Alkaloide. Farbreaction beim Vermischen mit Salpeter- und Schwefelsäure und darauf folgendem Zusatz von Natronlauge.
- Letheby's Anilinreaction. Blaue Färbung mit Schwefelsäure und Manganhyperoxyd bei 50°.
- Liebermann's Cholesterinreaction. Die Substanz wird in Essigsäureanhydrid gelöst, dass sie in der Kälte eben gelöst bleibt und dazu unter Abkühlen tropfenweise eine kleine Menge reine Schwefelsäure gebracht. Nach anfänglicher rosenrother Färbung ziemlich beständige Blaufärbung.
- Liebermann's Reaction s. unter Reactionen auf Nitrosokörper (S. 1158).
- Liebig's Blausäurereaction. Blutrothe Färbung auf Zusatz von Eisenchlorid zu dem Verdunstungsrückstande von Blausäure mit wenig Schwefelammon.
- Lindo's Reaction auf Alkaloide. Farbreaction beim Lösen in concentrirter Schwefelsäure und Zusatz von Eisenchloridlösung.
- Lipp's Reagens auf Dextrin. Kalt gesättigte Lösung von Bleiacetat auf 60° erwärmt, mit so viel Bleioxyd versetzt, dass die Masse fest wird, später mit Wasser extrahirt und filtrirt, giebt weissen Niederschlag.
- Lister Armitage's Morphinreaction. Blaufärbung. Stark verdünnte Morphinsalzlösung wird mit sehr wenig Eisenchlorid- und Kaliumferricyanidlösung vermischt.
- Löwe's Lösung reducirt Glucose und besteht aus Gemisch von 16 Kupfersulfat, gelöst in 64 Wasser, 80 ccm Natronlauge (1.34) und 6 bis 8 Glycerin.
- Löwenthal's Reagens giebt mit Glucose beim Kochen braunen Niederschlag. 60 Weinsäure, 240 Natriumcarbonat, 5 Eisenchlorid, 500 heisses Wasser.
- Mangini's Kaliumwismuthjodidlösung auf Alkaloide (rothbrauner Niederschlag). 3 Kaliumjodid, 16 Wismuthjodid, 3 Salzsäure.
- Mann's Reagens auf Wasser in Alkohol, Luft etc. 1 Molybdänsäure, 2 Citronensäure zusammengerieben geschmolzen, in Wasser gelöst, filtrirt, Filtrirpapier damit getränkt und bei 160° getrocknet. Wasser macht dieses blaue Papier weiss.
- Marme's Reagens auf Alkaloide (weissliche bis gelbliche Niederschläge). Kochende concentrirte Kaliumjodidlösung mit Cadmiumjodid gesättigt, und mit gleichem Volum kalt gesättigter Kaliumjodidlösung versetzt. Nur in concentrirtem Zustande haltbar.
- Masset's Reaction auf Gallenfarbstoffe (Farbreaction). Zusatz von 2 bis 3 Tropfen Schwefelsäure und einem Krystall Salpeter zum Harn.
- Maumené's Reagens auf Glucose. Braunfärbung von Streifen weissen Wollgewebes, welche, mit 33 proc. Zinnchloridlösung getränkt, hierauf getrocknet und nunmehr mit Glucoselösung benetzt und auf 130° erhitzt werden.
- Mayer's Reagens auf Alkaloide. 13,546 Quecksilberchlorid, 49,8 Jodkalium in Wasser zu 1 Liter gelöst, giebt weissliche Niederschläge (quantitativ).
- Mehu's Reagens auf Eiweiss. 1 Carbolsäure, 1 Essigsäure, 2 Alkohol unter Zusatz von Salpetersäure oder Natriumsulfat geben Niederschlag.
- Millon's Reagens auf Albuminstoffe, Harnstoff. 1 Quecksilber mit eben so viel Salpeter-

säure (1.4) übergossen und schliesslich bis zu völliger Auflösung erwärmt, sodann mit doppeltem Volum Wasser verdünnt und nach 24 Stunden filtrirt, giebt beim Erwärmen gelbe, dann rothe Färbung.

Moore's Glucoseprobe. Bräunung beim Erhitzen mit Aetzkali und Entwicklung eines Caramelgeruches bei darauf folgendem Uebersättigen mit Säure.

Mulder's Glucoseprobe. Aenderung der Farbe des indigschwefelsauren Kalis in Grün und Roth beim Kochen mit Glucose.

Musculus' Reaction auf Harnstoff. Das zum Filtriren von faulendem Harn verdünnte, ausgewaschene und mit Curcuma gefärbte Filter färbt sich in Folge Spaltung des Harnstoffs (Ammoniakbildung) braun.

Nessler's Reagens auf Ammoniak. Lösung von Jodquecksilberkalium in Natronlauge.

Otto's Morphinreaction. Bildung von Berliner Blau mit einem Gemisch von Salzsäure, Eisenchlorid- und Kaliumferricyanidlösung.

Panum's Reaction auf Eiweiss. Kochen mit einer gesättigten Lösung von Natriumsulfat veranlasst Abscheidung.

Pellagri's Morphinreaction. Purpurrothe Färbung beim Eindampfen mit Salzsäure und Schwefelsäure.

Pellet's Lösung wird durch Glucose reducirt und besteht aus 68,7 Kupfersulfat, 200 Natriumchlorid, 100 Natriumcarbonat, 6,87 Antimonchlorid, heiss in Wasser gelöst und auf 1 Liter verdünnt. 10 ccm = 0,05 Glucose.

Persoz' Zinkoxydchloridlösung löst Seide auf und dient zur Unterscheidung von Gespinnstfaser und besteht aus 10 Zinkchlorid, 10 Wasser, welche öfter mit 2 Zinkoxyd durchgeschüttelt wurden.

Pettenkofer's Gallenreaction. Intensiv purpurrothe Färbung bei Zusatz von Rohrzucker und concentrirter Schwefelsäure (oder Phosphorsäure unter Erwärmen) zu einer Lösung der Gallensäuren.

Pontet's Reagens auf Olivenöl. 12 Quecksilber, 15 Salpetersäure (1.35) in der Kälte zusammen stehen gelassen.

Pradine's Reagens auf künstliche Färbung des Weines. Mit Ammoniak gesättigter Aether.

Roth's Reagens auf Olivenöl. Mit nitrosen Dämpfen gesättigte Schwefelsäure (1.4).

Runge's Anilnreaction. Purpurviolette, durch Säuren in Rosaroth übergehende Färbung bei Zusatz einer Chlorkalklösung. Salzsaure Anilinlösung färbt selbst bei grosser Verdünnung Fichtenholz gelb.

Sachsse's Lösung wird durch Glucose reducirt. Sie besteht aus 18 Quecksilberjodid, 25 Jodkalium, in Wasser gelöst, und mit 10 Aetzkali versetzt und zu 1 Liter ergänzt.

Scheibler's Reagens auf Alkaloide besteht aus einer Lösung von 100 Natriumwolfframat, 60 bis 80 Natriumphosphat in 500 ccm mit Salpetersäure angesäuertem Wasser (Arch. Pharm. 59, S. 182; J. pr. Chem. 80, S. 211).

Scherer's Reaction auf Inosit. Rosenrothe Färbung, wenn wässerige Inositlösung mit Salpetersäure fast zur Trockne verdampft, Rückstand mit Aetzammonflüssigkeit und einem Tropfen Chlorcalciumlösung versetzt und wieder verdampft wird.

Schiff's Cholesterinreaction. Rothe Färbung mit concentrirter Schwefelsäure und darauf folgendem Ammonzusatz.

Schiff's Harnstoffreaction. Purpurrothe Färbung (schliesslich Bildung einer braunschwarzen Masse) beim Zusammenkommen mit Furfurol und Salzsäure.

Schlagdenhaufen's Reagens dient zur Unterscheidung von Alkaloiden und Glucosiden etc. und besteht aus alkoholischer 3proc. Guajakharzlösung und gesättigter Lösung von Quecksilberchlorid zu gleichen Theilen gemischt und giebt nur mit Alkaloiden in der Kälte oder bei 60° bis 70° blaue Färbung.

Schlossberger's Reagens besteht aus einer Lösung von frisch gefälltem Nickeloxydul in Aetzammon. Es löst Seide auf, dient deshalb zur Unterscheidung der Gespinnstfasern.

Schmidt's Glucosereaction. Rothe Färbung beim Kochen mit ammoniakalischer Bleizuckerlösung.

Schneider's Reagens auf Wismuth besteht aus einer Lösung von 3 Weinsäure, 1 Zinnchlorür in der genügenden Menge Aetzkallilauge.

Schönbein's Reagens auf Kupfer. Blaue Färbung mit Kaliumcyanid und Guajakharztinctur.

Schönbein's Reaction auf Wasserstoffsuperoxyd. Blaue Färbung mit Cadmiumjodid, Stärkekleister und wenig Eisenvitriol.

Schönbein und Pagenstecher's Blausäurereaction. Blaufärbung der mit 1proc. Guajakharztinctur getränkten, getrockneten, hierauf mit 0,1proc. Kupfersulfatlösung befeuchteten Streifen Filtrirpapier.

Schultze's Reagens auf Alkaloide giebt weisse Niederschläge und besteht aus einem Gemisch von ca. 4 Thln. bei mittlerer Temperatur gesättigter Lösung von Natriumphosphat und 1 Thl. Antimonchlorid.

- Schultze's Macerationsgemisch dient zur Isolirung der Pflanzengewebe. Man erwärmt mit Salpetersäure und wenig Kaliumchlorat.
- Schulz' Salicylsäurereaction. Grüne Färbung der neutralen Lösung mit Kupfersulfatlösung.
- Schulze's Cellulose-Reagens. Lösung von 25 trockenem Zinkchlorid, 8 Jodkalium in 8,5 Wasser unter Zusatz von so viel Jod, als sich bei kurzem Erwärmen auflöst.
- Schweitzer's Reagens besteht aus einer gesättigten Lösung von frisch gefälltem Kupferoxydhydrat in 20 proc. Aetzammonflüssigkeit; es löst Seide, Baumwolle, Leinen auf, dient zur Unterscheidung von Gespinnstfasern.
- Selmi's Reagens auf Alkaloide giebt Farbreaction und besteht aus gesättigter Lösung von Jodsäure in concentrirter Schwefelsäure verdünnt mit dem sechsfachen Volum Schwefelsäure.
- Soldaini's Lösung wird durch Glucose reducirt und enthält 15 Kupfercarbonat, 416 Kaliumbicarbonat, 1400 Wasser.
- Sonnenschein's Reagens auf Alkaloide giebt gelbe Niederschläge (Ann. Chem. 101, S. 45) und wird erhalten durch Fällen einer salpetersauren Lösung von Ammonmolybdat mit Phosphorsäure, Auswaschen des Niederschlages, Aufkochen desselben mit Königswasser bis zu völliger Zersetzung von Ammoniak, Eindampfen der Lösung zur Trockne und Aufnahme mit 10proc. Salpetersäure.
- Tattersal's Morphinreaction. Schmutzig violette, dann meergrüne Färbung beim Lösen in concentrirter Schwefelsäure und Zusetzen von wenig Natriumarseniat.
- Teichmann's Blutprobe. 2 bis 3 ccm wässrige Blutlösung mit einigen Tropfen Eisessig und ca. 0,1 Kochsalz gemischt, zeigt bei vorsichtigem Verdunsten einiger Tropfen auf dem Objectträger unter dem Mikroskop Hämkristalle.
- Tresh's Kaliumwismuthjodidlösung giebt mit Alkaloiden rothbraune Niederschläge und besteht aus 2,5 Wismuth, 70 Salpetersäure, 60 Citronensäure, welche mit Aetzammonflüssigkeit schwach alkalisch gemacht und mit Wasser auf 600 ccm verdünnt werden.
- Trotarelli's Reagens auf Fäulnissalkaloide giebt Farbreaction. Sulfat wird mit Nitroprussidnatrium, hierauf mit Palladiumnitrat versetzt.
- Vitali's Reaction auf Alkaloide. Farbreaction beim Eindampfen mit rauchender Salpetersäure auf dem Wasserbade und darauf folgendem Befeuchten des Trockenrückstandes mit Aetzkalkilösung.
- Wiesner's Holzstoff-Reaction. Rothe bis violette Färbung beim Benetzen des Papiers oder des mikroskopischen Schnitts mit 0,5proc. Phloroglucinlösung und bei darauf folgendem Behandeln mit Salzsäure. Hierher gehört auch schwefelsaure Anilialösung, welche Holzstoff beziehentlich die incrustirende Substanz gelb färbt.

Auch manche für die Darstellung organischer Körper bzw. ganzer Körperclassen dienende Reactionen werden häufig mit dem Namen ihres Entdeckers bezeichnet, z. B. Fittig'sche Reaction, Darstellung aromatischer Kohlenwasserstoffe mittelst Brombenzol, Jodalkylen in ätherischer Lösung und Natrium; Kolbe'sche Reaction, Einwirkung von Kohlensäure auf Phenolate s. unter Salicylsäure; Perkin'sche Reaction, Darstellung der Zimmtsäure und deren Homologen mittelst aromatischen Aldehyden, Säureanhydriden und Natriumacetat, s. unter Zimmtsäure.

Sg.

Realgar, rothe Arsenblende, Rauschroth, rothes Rauschgelb, Sandarach, Risigallum, Rubinschwefel. Es findet sich krystallisirt, derb bis eingesprengt, als Ueberzug und Anflug. Die Krystalle sind monoklin, prismatisch, zeigen vorwaltend in den Combinationen ∞P ($74^{\circ} 26'$) ∞P_2 ($113^{\circ} 16'$), die Quer-, Längs- und Basisflächen, letztere unter $66^{\circ} 5'$ gegen die Querflächen geneigt, P_{∞} ($132^{\circ} 2'$), ausserdem noch andere Längsdomen, Hemipyramiden und Prismen, bisweilen sehr flächenreiche Krystalle bildend. Spaltet basisch und nach den Längsflächen deutlich, nach ∞P unvollkommen; der Bruch ist muschelig, uneben bis splitterig. Es ist morgenroth mit orangegelbem Stich, wachsglänzend, mehr oder weniger pellucid, milde, leicht zersprengbar, hat $H. = 1,5$ bis $2,0$ und spec. Gew. = $3,4$ bis $3,6$. Ist AsS, wie schon die Analysen des aus dem Banat nach Klaproth¹⁾ und Laugier²⁾ zeigten. Es zerfällt, dem Lichte ausgesetzt, allmählig zu orangegelbem Pulver, sublimirt im Kolben als Auripigment und Realgar, giebt im Glasrohr Sublimat von As₂O₃, ist auf Kohle vor dem Löthrohre leicht schmelzbar und verbrennt mit heilgelber Flamme. Ist in Königswasser löslich, Schwefel abcheidend, in erwärmter Kalilauge dunkelbraunes Subsulfuret abscheidend. Kf.

Recipient oder Vorlage nennt man den bei der Destillation zum Auffangen des Destillates dienenden Apparat (s. unter Destillation).

¹⁾ Dessen Beiträge 5, S. 238. — ²⁾ Ann. ch. phys. 85, p. 46.

Rectificiren, Rectification nennt man den zur Trennung und Reinigung wiederholt vorgenommenen Destillationsprocess (s. unter Destillation Bd. II, S. 949).

Reddingit, in einem Gange in Albitgranit von Redding in Fairfield County in Connecticut; bildet kleine, pyramidale, rhombische Krystalle, ähnlich dem Skorodit durch eine Pyramide P (mit den Endkanten = $114^{\circ}44'$ und $103^{\circ}10'$ und den Seitenkanten = $110^{\circ}43'$) in Combination mit $P2$ und $\infty P\infty$, und krystallinisch blätterige bis körnige Partien und ist in einer Richtung spaltbar. Er ist rosenroth bis gelblichweiss, glasglänzend, durchsichtig bis durchscheinend, hat weissen Strich, specif. Gewicht = 3,102 und H. = 3,0 bis 3,5 und ist spröde. Er ist vor dem Löthrohre leicht schmelzbar, die Flamme grün färbend, in Säuren löslich. Die Analysen ergaben nach H. L. Wells¹⁾ im Mittel 34,73 Phosphorsäure, 6,24 Eisenoxydul, 45,27 Manganoxydul, 0,76 Kalkerde, 0,31 Natron mit Spuren von Lithium, 12,81 Wasser.

— Kf.

Redontit nannte C. U. Shepard²⁾ ein wasserhaltiges Phosphat von Thonerde und Eisenoxyd von Redonda, W. I., welches knollige Partien bildet, graulich bis gelblichweiss, durchscheinend bis undurchsichtig ist, H. = 3,5 und spec. Gew. = 1,90 bis 2,07 hat, vor dem Löthrohre unschmelzbar ist und mit Kobaltsolution tiefblau wird.

Kf.

Redruthit syn. Chalkosin.

Reduction. Reduciren heisst im Allgemeinen, die Verbindung eines Körpers mit Sauerstoff oder einem anderen elektronegativen Radical, entweder auf den ursprünglichen Zustand ganz zurückführen (*reducere*), oder ihr doch einen Theil der elektronegativen Bestandtheile entziehen. Die Reduction eines sauerstoffhaltigen Körpers ist gleichbedeutend mit Desoxydation. Auch der Ersatz des Sauerstoffs oder negativer Atome oder Atomgruppen durch Wasserstoff oder andere elektropositive Elemente, oder die Anlagerung von Wasserstoff bezw. Metallen oder positiven Radicalen an gewisse Verbindungen kann als Reduction bezeichnet werden.

Die Entfernung des Sauerstoffs ist häufig schon möglich durch blosses Erhitzen, wie bei den Oxyden der Edelmetalle, manchen Hyperoxyden, Säureanhydriden etc. Gewöhnlich geschieht dieselbe jedoch durch Reduktionsmittel, wie Wasserstoff, Kohle, gewisse Metalle.

Das gewöhnliche Reduktionsmittel, wodurch die meisten Metalle aus ihren oxydischen Erzen abgeschieden zu werden pflegen, ist die Kohle. Der zu reducirende Körper wird mit Kohle gemengt, in Tiegeln, Muffeln oder Öfen der verschiedensten Form stark erhitzt oder geglüht. Hierbei entsteht Kohlenoxydgas, welches entweicht, während das Metall in Körnern oder als lockere unzusammenhängende Masse abgeschieden wird, die man durch Schmelzen zu einer grösseren Masse, dem Metallkönig, Regulus, zu vereinigen sucht. Dies wird durch den Zusatz der sogenannten Schmelzmittel, wie Borax, Flusspath, schmelzbare Silicate etc., bedeutend erleichtert, welche das reducirte Metall umgeben, seine Oberfläche oxydfrei halten und dadurch die Vereinigung der Metalltheilchen ermöglichen. Bei leicht oxydablen Substanzen wendet man häufig Tiegel aus Kohle oder solche, die mit Kohle ausgefüttert sind, an.

Statt der Kohle bedient man sich häufig der Alkalimetalle, des Aluminiums, Zinks und Eisens zur Reduction. Letzteres wird namentlich vielfach verwendet, wenn es sich nicht um die Entziehung von Sauerstoff, sondern von Schwefel handelt; vergl. die Gewinnung von Blei und Antimon aus Bleiglanz und Graupiesglanzerz. Auch auf nassem Wege lassen sich elektronegative Metalle durch elektropositive aus ihren Lösungen abscheiden, z. B. Silber durch Kupfer, Eisen, Zink; Kupfer durch Eisen oder Zink etc. Interessant sind die durch Erregung eines galvanischen Stromes erfolgenden Reductionen von Metalllösungen durch das gleiche Metall, wie es namentlich Wöhler beobachtet hat. Taucht man z. B. eine Zinnstange in eine mit etwas Salzsäure versetzte concentrirte Zinnchlorürlösung, die mit Wasser überschichtet ist, so entstehen an der Berührungsfläche lange Zinnkrystalle. Ein in eine neutrale Kupfernitratlösung eingetauchtes Kupferblech bedeckt sich nach einiger Zeit zuerst mit Krystallen von Kupferoxydul, dann von metallischem Kupfer. Zink scheidet unter ähnlichen Umständen graue Warzen von metallischem Zink aus. Aehnlich verhalten sich Cadmium, Blei, Wismuth, Silber in den concentrirten und mit Wasser überschichteten Lösungen ihrer Nitrats.

¹⁾ Am. J. sc. [3] 16, p. 120; 17, p. 366. — ²⁾ Ebend. [2] 47, p. 428.

Viel gebrauchte Reduktionsmittel sind auch der Wasserstoff, oder die Verbindungen desselben mit Kohlenstoff oder Stickstoff (organische Substanzen, Ammoniak). Gewöhnlich leitet man das Gas über das erhitzte Oxyd, Chlorid oder Sulfid, wobei das Metall unter Bildung von Wasser, bezw. Salzsäure oder Schwefelwasserstoff reducirt wird und im fein vertheilten Zustande zurückbleibt. Besonders wirksam ist der Wasserstoff im Entstehungszustande, dem sogenannten *Status nascendi*, indem man innerhalb der Lösung der zu reducirenden Substanz den Wasserstoff entwickelt. Es möge dahin gestellt bleiben, ob die reducirende Wirkung dadurch begünstigt wird, weil die noch unverbundenen Atome, mit ihrer vollen Verwandtschaftskraft ausgerüstet, zur Einwirkung gelangen, oder weil bei allen solchen *Status nascens*-Reactionen stets nebenher verlaufende und in der Regel stets von starker Energieentwicklung begleitete Umsetzungen vorhanden sind. Auch viele niedrigere Oxydationsstufen mancher Metalle oder Metalloide, die noch mehr Sauerstoff aufnehmen können, wirken reducierend, z. B. Eisenoxydul, Zinnoxydul und deren Salze, schweflige Säure, phosphorige Säure etc.

Besonderes Interesse verdienen auch die Reductionen in der organischen Chemie. Dieselben lassen sich gleichfalls in die Kategorien, Entziehung von Sauerstoff, Anlagerung von Wasserstoff, Austausch von Sauerstoff gegen Wasserstoff, classificiren.

Die Entziehung von Sauerstoff kann bei beständigen aromatischen Substanzen, wie Phenolen oder Chinonen, durch Glühen mit Zinkstaub herbeigeführt werden. Ein ganz allgemein anwendbares Mittel zur Entziehung des Sauerstoffs ist die Jodwasserstoffsäure. Diese Wirkung beruht darauf, dass die Hydroxylgruppe zunächst gegen Jod, und dieses dann weiterhin gegen Wasserstoff ausgetauscht wird. Unter Anwendung eines sehr grossen Ueberschusses von sehr starker Jodwasserstoffsäure, der man zur Steigerung der Wirkung noch etwas amorphes Phosphor zusetzen pflegt, lassen sich auch CO-Verbindungen, ja selbst Carbonsäuren in die gesättigten Kohlenwasserstoffe verwandeln. Sehr häufig lassen sich auch indirecte Reductionen dadurch vornehmen, dass man die Hydroxylgruppe gegen Chlor oder Brom austauscht und dann das Halogen mittelst Zink und Säuren, Natriumamalgam etc. durch Wasserstoff ersetzt.

Sauerstoffärmere Verbindungen können häufig auch durch Einwirkung von Ameisensäure oder deren Salzen dargestellt werden. Einbasische Säuren werden z. B. in Aldehyde übergeführt, wenn man ihre Calcium- oder Bariumsalze mit dem entsprechenden Formiat trocken destillirt.

Die Ameisensäureester der mehratomigen Alkohole spalten beim Erhitzen Kohlensäure ab, wodurch ein Alkohol von geringerer Basicität entsteht.

Zur Anlagerung von Wasserstoff benutzt man in der Regel den nascirenden Wasserstoff, wie er durch Natriumamalgam, Zink und Säuren etc. bei Gegenwart von Wasser entwickelt wird. Aldehyde und Ketone werden in Alkohole, ungesättigte Säuren in gesättigtere übergeführt, doch lässt sich ein merklicher Unterschied in der Wirkungsweise der verschiedenen Wasserstoffquellen constatiren. So werden die oben angeführten Metamorphosen leichter durch Natriumamalgam als durch Zink und Salzsäure oder Schwefelsäure herbeigeführt. Andererseits vermag das letztere Gemenge die Nitrile R-CN in primäre Amine zu verwandeln, was durch Natriumamalgam nicht möglich ist.

Schweflige Säure wirkt als reducirendes Agens nur in beschränkten Fällen, z. B. zur Ueberführung von Chinonen in Hydrochinone, von Alloxan in Alloxantin etc., ein. Schwefelwasserstoff, Schwefelammonium, Zinn und Salzsäure, oder Zinnchlorürlösung dienen vorzugsweise zur Reduction von Nitrokörpern.

C. H.

Refldanskit syn. Bewdanskite.

Refkit, ein Erdharz aus der Braunkohle von Montorio in den Abruzzen, welches nach La Cova¹⁾ 77,77 Kohlenstoff, 11,18 Wasserstoff und 11,05 Sauerstoff enthält.

Et.

Refrigerator nennt man Vorrichtungen, um die Verdichtung von Dämpfen oder die Abkühlung heisser Flüssigkeiten, z. B. von Bierwürze, zu bewirken.

Regenbogenachat und **Regenbogenchalcedon** ist irisirender Chalcedon.

Regianin. Ein von Phipson²⁾ im Jahre 1871 in den Fruchtschalen der *Juglans regia* (Familie der *Juglandaceae*) neben anderen Verbindungen sauren

¹⁾ J. des conn. méd. Paris 1852. — ²⁾ Ber. 1871, S. 799 (R. Gerstl, die 41. Vers. d. Brit. Ass. in Edinburgh).

Charakters aufgefundenen, in gelb gefärbten Krystallen dargestellter Stoff, in der Hauptsache identisch mit Juglon (Nucin) (s. d. Bd. III, S. 899 u. Bd. IV, S. 1057). E. S.

Regulus, regulinisch, Metallkönig nannte man früher das aus seinen Verbindungen durch Reduction ausgeschiedene und zusammengeschmolzene Metall. Die Bezeichnung ist auch noch in einigen Bezeichnungen veralteter pharmaceutischer Präparate gebräuchlich, z. B.

Regulus antimonii jovialis war ein officinelles zinnhaltiges Antimon.

Regulus antimonii martialis nannte man das durch Eisen aus dem Grauspiessglanz erz abgeschiedene Antimon.

Regulus antimonii medicinalis war eine durch Zusammenschmelzen von Schwefelantimon mit Kochsalz, Weinstein und etwas kohlensaurem Natron bereitete und hauptsächlich aus Spiessglanzsafran bestehende Masse. C. H.

Reichardtit nannte Krause*) ein körniges und blättriges, derbes, an Epsomit erinnerndes Mineral, welches dünne Lagen mit Carnallit bei Stassfurt und Leopoldshall bildet, spec. Gew. = 1,6 bis 1,7 hat und nach den Analysen desselben von beiden Fundorten im Mittel 1 MgO, 2,80₃ und 11 H₂O ergab. Kt.

Reichit ist Calcit von Alston Moore in Cumberland.

Reinit vom Kimbosan in Kai in Japan, quadratisch, P mit den Endkanten = 103° 32' und den Seitenkanten = 122° 8', nach O. Lüdecke**) untergeordnet P∞, in Spuren spaltbar parallel α P. Schwärzlichbraun, schwach halbmatt glänzend, undurchsichtig, in feinen Splintern bräunlichviolett durchscheinend, hat H. = 4 und spec. Gew. = 6,84. Vor dem Löthrohre zu bräunlichschwarzem, schlackigem Email schmelzbar, welches nicht magnetisch ist, mit Phosphorsalz in der Reductionsflamme ein graulichgrünes Glas gebend. In Königswasser löslich, gelbe Wolframsäure auscheidend, durch andere Säuren nur unvollständig zersetzbar. FeO.WO₃ nach E. Schmidt, welcher 24,33 Eisenoxydul, 75,47 Wolframsäure, Spuren von CaO, MgO und Ta₂O₅ fand. Kt.

Reis, Reismehl, Reisstärke. Die von den Spelzen befreite Frucht von *Oryza sativa* L., der einzigen Species der Gattung *Oryza* (Familie der Gramineae). Die Pflanze ist in Ostasien einheimisch, wird aber längst in verschiedenen Gegenden Afrikas, sowie in den wärmeren Theilen Amerikas und Europas cultivirt¹⁾, und tritt in einer Anzahl von Culturvarietäten auf. Wichtige Handelsorten bildet namentlich der Reis aus Karolina und aus dem Piemont. Der Reis des Handels besteht aus weissen, etwas platt gedrückten, hornartig durchscheinenden Körnern (von 4 bis 5 mm Länge), bei denen durch Schälung der grössere Theil der Kleberschicht nebst dem Keimling entfernt ist. Die Reisfrucht enthält, neben kleinen Mengen Zucker und Fett, 2 bis 3 Proc. Proteinsubstanz, 75 bis 80 Proc. Stärke und eine auffallend kleine Menge (0,4 bis 0,5 Proc.) manganhaltiger Aschenbestandtheile.

Das in verschiedenen Graden der Feinheit im Handel befindliche Reismehl, welches, neben dem Reis, namentlich in südlichen Klimaten ein Hauptnahrungsmittel bildet, wird vielfach als diätetisches Mittel verwendet, und dient als linderndes Medicament in Tisanen- und Klystierform bei Unterleibsstörungen. Ausserdem wird dasselbe, als feinstes Pulver, neben eigentlicher Reisstärke als cosmetisches Mittel sowie als Streupulver bei entzündeten Hautstellen benutzt (*Poudre de riz*).

Reisstärke wird in grosser Menge, namentlich in England, dargestellt und ist als Appreturmittel höher geschätzt als Kartoffel- und Weizenstärke. Sie besteht theils aus einzelnen, polyëdrisch scharfkantigen Körnern von 5 bis 8 μ Durchmesser, ohne Schichtung, oft mit deutlicher Kernhöhle, theils aus verkitteten eckigen Conglomeraten zahlreicher Einzelkörner, welche in dem Reissamen prädominiren und durch das Mahlen zerstört werden. Von der analogen Haferstärke unterscheidet sich die Reisstärke durch das Fehlen rundlich geformter Einzelkörner, durch das häufige Auftreten einer Kernhöhle und leichteren Zerfall der Conglomerate²⁾. E. S.

*) Arch. Pharm. [3] 5, S. 423; 6, S. 41. — **) Zeitschr. ges. Naturw. [2] 52, S. 82; [3] 3, S. 864; Jahrb. Min. 1879, S. 286.

Reis. 1) s. u. A.: K. W. van Gorkom, de oostindische Cultures. Amsterdam 1884. 1, p. 137 u. f. (Rijst.). — 2) Berg u. Schmidt, off. Gew. 1, VII a—b (Amylum); A. Tschirch, Artikel: Amylum in Real-Encyclop. d. ges. Pharm. 1 (1886) S. 324; Vogl, Nahrungs- und Genussmittel. Wien 1872 (Art. Reismehl); K. Birnbaum, Atlas zur Mehlsprüfung. Stuttgart 1886 (Tafel: Reiskorn); J. Möller, Mikroskopie der Nahrungs- u. Genussmittel. Berlin 1886, S. 203.

Reiset'sches Salz s. unter Platinbasen (Bd. V, S. 662 u. 663).

Reissacherit s. Wad.

Reissblei syn. Graphit.

Reissit nannte K. v. Fritsch¹⁾ einen Zeolith von Thera auf Santorin in zersetztem, mandelsteinartigem, trachytischem Gestein. Er krystallisirt scheinbar rhombisch, die Combination $\infty P. P\infty. \infty P\infty. 2P2$ darstellend und bildet büschelförmig gruppirte Krystalle mit deutlicher Spaltbarkeit nach $\infty P\infty. \infty P(134^{\circ}8')$; $P\infty(101^{\circ}47')$ nach F. Hesseberg, an Epistilbit und Parastilbit erinnernd. Nach O. Lüdecke²⁾ sind die Krystalle monoklin und Zwillinge nach den Querflächen. Sie enthalten $\text{SiO}_2, \text{Al}_2\text{O}_3, \text{CaO}, \text{K}_2\text{O}, \text{Na}_2\text{O}$ und H_2O . Das Mineral ist farblos, röthlich und gelblich, glasglänzend, hat $H. = 5$ und ist vor dem Löthrohre unter starkem Anschwellen zu weissem, blasigem Email schmelzbar, in Chlorwasserstoffsäure wenig löslich, nach dem Glühen mehr und Kiesalgallerte abscheidend. *Al*.

Remijia. Diese zu der Familie der Rubiaceen gehörende und dem Genus *Cinchona* nahe verwandte Gattung umfasst 11 in Brasilien, Englisch-Guiana und Columbia einheimische Species¹⁾, von denen die folgenden beiden vom besonderem Interesse sind.

I. *Remijia pedunculata* De Cand.

liefert die 1871 von Hesse²⁾ untersuchte chininhaltige „falsche Chinarinde“, welche dann Flückiger³⁾ wegen ihrer Farbe *China cuprea* nannte. Diese in Columbia einheimische Remijia wächst theils im Gebiete des Magdalenenstromes in der Provinz Santander, namentlich in der Nähe von Bucaramanga, dem bisherigen Hauptexportplatz für fragliche Rinde, theils südlich davon im Gebiete einiger Nebenflüsse des Orinoco. Die eigenthümliche rothe Farbe, welche deren Rinde hat, wird bedingt durch einen Gehalt eines besonderen Rothes, des Cuprearothes, das als nächstes Zersetzungsproduct der in dieser Rinde enthaltenen Gerbsäure zu betrachten ist. Ausser dieser Gerbsäure enthält die *China cuprea* Chinasäure, Caffeensäure (s. Bd. II, S. 337⁴⁾), β -Chinovin⁵⁾, Cupreol⁶⁾ und die Alkaloide Chinin, Conchinin, Cinchonin und deren Hydrate (Hydrochinin etc.⁷⁾, sowie Diconchinin⁷⁾ und Cuprein⁸⁾.

β -Chinovin.

Dasselbe ist isomer zu dem in den Cinchonarinden etc. enthaltenen Chinovin (s. Bd. II, S. 576) und unterscheidet sich von diesem insbesondere durch sein Verhalten gegen absoluten Alkohol, in welchem es sich leicht löst und sich daraus bald vollständig in Verbindung mit Alkohol, $\text{C}_{38}\text{H}_{52}\text{O}_{11} \cdot 5\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$, in grossen, klaren Prismen abscheidet. Diese Verbindung verwittert rasch an der Luft, schmilzt bei 70° bis 80° , wird dann gegen 120° wieder fest, um dann von neuem bei 255° zu schmelzen, dem Schmelzpunkte des β -Chinovins. Durch alkoholische Salz- oder Schwefelsäure wird es in Chinovit und Chinovasäure gespalten, wobei das Mengenverhältniss der Spaltungsproducte dasselbe zu sein scheint, wie bei seinem Isomeren.

Cupreol,

zur Cholesteringruppe gehörig, $\text{C}_{20}\text{H}_{34}\text{O} + \text{H}_2\text{O}$, isomer zu Cinchol und Quebrachol (letzteres s. Bd. V, S. 1084), lässt sich der Rinde durch Petroläther entziehen. Es krystallisirt aus Alkohol in farblosen Blättchen, aus Aether oder Chloroform in (wasserfreien) Nadeln, schmilzt bei 140° , löst sich leicht in Chloroform, Aether, Petroläther, heissem Alkohol, weniger in kaltem Alkohol, und giebt beim Behandeln

Reissit: ¹⁾ Senckenberg. Ges. 7, S. 278. — ²⁾ Jahrb. Min. 1880, 2, S. 202; 1881, 1, S. 162.

Remijia: ¹⁾ Triana, Pharm. J. Trans. [3] 12, p. 861. — ²⁾ Hesse, Ber. 4, S. 818. — ³⁾ Flückiger, N. Jahrb. Pharm. 36, S. 296. — ⁴⁾ Körner, Pharm. J. Trans. [3] 13, p. 246. — ⁵⁾ Liebermann u. Giesel, Ber. 16, S. 930. — ⁶⁾ Hesse, Ann. Chem. 228, S. 291. — ⁷⁾ Hesse, Ber. 16, S. 58. — ⁸⁾ Hesse, Ann. Chem. 226, S. 240; 230, S. 55. — ⁹⁾ Paul u. Cownley, sowie Whiffen, Pharm. J. Trans. [3] 12, p. 497; Howard u. Hodgkin, Ebend. p. 528; Hesse, Ber. 15, S. 854. — ¹⁰⁾ Hesse, Ann. Chem. 225, S. 95. — ¹¹⁾ Paul u. Cownley, Pharm. J. Trans. [3] 15, p. 221, 729. — ¹²⁾ Oudemans, Chem. Centr. 1889, 1, S. 586. — ¹³⁾ Arnaud, Compt. rend. 93, p. 593; 97, p. 174. — ¹⁴⁾ Hesse, Ann. Chem. 225, S. 211. — ¹⁵⁾ Arnaud u. Podé, Compt. rend. 98, p. 1488.

mit Essigsäureanhydrid den in farblosen Blättchen krystallisirenden und bei 126° schmelzenden Acetester $C_{20}H_{33}O.C_2H_3O$, sowie mit Propionsäureanhydrid den bei 111° schmelzenden Propionylester $C_{20}H_{33}O.C_3H_5O$, welcher ebenfalls in Blättchen krystallisirt.

Chinin.

Der Gehalt an demselben der aus der nördlichen Region von Bucaramanga exportirten Rinde beträgt meist zwischen 1 bis 2 Proc., während die aus dem südlichen Gebiet stammende fast durchgehends wesentlich weniger Chinin enthält. Obwohl Hesse auf diesen Chiningehalt 1871 hinwies, so kam diese Rinde doch eigentlich erst 1879 in den Handel, von da ab allerdings in der Art zunehmenden Menge, dass sie sogar für kurze Zeit den Chininmarkt beherrschte. Da die Rinde absolut frei von Cinchonidin ist, so wird das daraus dargestellte Chininsulfat nothwendig cinchonidinfrei sein müssen. Anstatt dessen enthält es jedoch bisweilen Cuprein, namentlich dann, wenn zur Abscheidung des Chinins anstatt überschüssiges Natron- oder Kalkhydrat, Soda oder Ammoniak genommen wurde.

Cuprein $C_{19}H_{22}N_2O_2$.

Von mehreren Chemikern ^{7) 9)} wurde fast gleichzeitig eine besondere Krystallisation beobachtet, als man das aus Cuprea erhaltene Chinin in Aether löste. Aus diesen für ein besonderes Alkaloid gehaltenen und von Howard und Hodgkin Homochinin, von Whiffen Ultrachinin genannten Krystallen schied dann Hesse ¹⁰⁾ Chinin ab, Paul und Cownley ¹¹⁾ aus der bei dieser Chininabscheidung resultirenden alkalischen Lösung das Cuprein, und es zeigte dann Hesse ⁸⁾, dass jene Krystalle in einer Verbindung von Chinin und Cuprein zu gleichen Molekülen bestehen. Wird das Homochinin in ätherischer Lösung mit Natronlauge behandelt, so bleibt das Chinin gelöst, während das Cuprein in die Natronlauge übergeht; wird dann letztere mit Schwefelsäure neutralisirt, so krystallisirt nun das neutrale Cupreinsulfat. Das durch Ammoniak aus seinen Salzlösungen gefällte Alkaloid bildet weisse Flocken, die $\frac{1}{3}$ Mol. H_2O enthalten; aus Aether krystallisirt es in Prismen mit $2H_2O$. Es schmilzt bei $198^{0.8)}$, 197^0 ¹²⁾, löst sich in überschüssigem Ammoniak, leicht in Natronlauge, schwer in Aether und Chloroform, leichter in Alkohol, weniger in Schwefelkohlenstoff und Petroläther; seine alkoholische Lösung färbt sich auf Zusatz von Eisenchlorid dunkel braunroth, von Chlor und Ammoniak intensiv dunkelgrün. Es lenkt die Ebene des polarisirten Lichtes nach links ab, und zwar beträgt $[\alpha]_D$ in stark alkoholischer Lösung — 173.3^0 bis 175.5^0 . In saurer Lösung zeigt es ein grösseres Drehungsvermögen als in neutraler. Das Cuprein ist eine zweiseitige, zwei Hydroxyl enthaltende Base $C_{19}H_{20}N_2(OH)_2$; das eine Hydroxyl ist im Chinolinkern eingelagert, so dass das Chinin der Methyläther des Cupreins ist. Wie ersteres bildet auch das Cuprein neutrale Salze, sowie ein- und zweifach-saure, und liefert beim Erhitzen mit Salzsäure von 1,125 spec. Gew. Apochinin, jedoch ohne irgendwelche Abspaltung.

Von Hesse wurden folgende Salze dargestellt:

Salzsaures Cuprein, neutrales $C_{19}H_{22}N_2O_2.HCl + H_2O$. Kleine, farblose Nadeln, in Wasser leicht löslich. Saures $C_{19}H_{22}N_2O_2.2HCl$. Derbe Prismen, sehr leicht in Wasser löslich.

Neutrales Chloroplatinat $(C_{19}H_{22}N_2O_2)_2.PtCl_4H_2 + 4H_2O$; ein gelber, flockiger Niederschlag. — Saures $C_{19}H_{22}N_2O_2.PtCl_4H_2 + H_2O$, orange-farbene, platte Nadeln.

Schwefelsaures Cuprein, neutrales $(C_{19}H_{22}N_2O_2)_2.SO_4H_2 + 6H_2O$. Zarte, weisse Nadeln. — Saures $C_{19}H_{22}N_2O_2.SO_4H_2 + H_2O$. Derbe, flächenreiche Prismen, leicht in heissem, wenig in kaltem Wasser löslich.

Weinsaures Cuprein, neutrales $(C_{19}H_{22}N_2O_2)_2.C_4H_6O_6 + 2H_2O$. Zarte, weisse Nadeln, die an trockner Luft etwas verwittern und sich sehr schwer in kaltem Wasser lösen.

Weitere Salze wurden von Oudemans ¹³⁾ gewonnen und deren Löslichkeit in Wasser bei 15^0 ermittelt, nämlich: bromwasserstoffsäures, neutrales $C_{19}H_{22}N_2O_2.HBr + H_2O$, in 122 Thln. Wasser löslich; saures $C_{19}H_{22}N_2O_2.2HBr$ mit 0 und 2 Mol. H_2O , in 12,5 Thln. löslich; jodwasserstoffsäures, neutrales $C_{19}H_{22}N_2O_2.HJ$, in 106,6 Thln. löslich; saures $C_{19}H_{22}N_2O_2.2HJ$ mit 1 und 2 Mol. H_2O , in 15 Thln. löslich; salpetersaures, neutrales $C_{19}H_{22}N_2O_2.NO_3H + 2H_2O$, in 83 Thln. löslich; saures $C_{19}H_{22}N_2O_2.2NO_3H + H_2O$, in 12,2 Thln. löslich; chloressaures $C_{19}H_{22}N_2O_2.ClO_3H$, in 48 Thln. löslich; überchloressaures, neutrales $C_{19}H_{22}N_2O_2.ClO_4H + 1\frac{1}{2}H_2O$; saures $C_{19}H_{22}N_2O_2.2ClO_4H + 2H_2O$; schwefelsaures,

zweifach $C_{19}H_{22}N_2O_8$, $2SO_4H_2 + 3H_2O$; Ameisensaures $C_{19}H_{22}N_2O_9$, CH_2O_2 , in 110 Thln. löslich; Essigsäures $C_{19}H_{22}N_2O_9$, $C_2H_4O_2 + 2H_2O$, in 17 Thln. löslich; oxalsaures, neutrales $(C_{19}H_{22}N_2O_9)_2$, $C_2O_4H_2 + 2H_2O$, in 407 Thln. löslich und weinsaures, zweifach $C_{19}H_{22}N_2O_9$, $2C_2H_4O_2 + H_2O$. In den angeführten neutralen Salzen steigt $[\alpha]_D$ von $-178,10^\circ$ beim Jodhydrat bis $-191,10^\circ$ beim Bromhydrat, in den einfach sauren von $-282,0^\circ$ beim Chlorhydrat bis $-289,90^\circ$ beim Sulfat, bezogen auf das Alkaloid und steigt noch etwas, wenn zu der Lösung der letzteren etwas freie Säure gebracht wird.

Mit Jodmethyl giebt das Cuprein das in farblosen Nadeln krystallisierende Cupreinmethyljodid $C_{19}H_{22}N_2O_9$, CH_3J . Das hieraus durch Chlorsilber erhaltene Chlorid $C_{19}H_{22}N_2O_9$, CH_3Cl bildet kleine, farblose Nadeln, deren wässrige Lösung mit Platinchlorid das Chloroplatinat $C_{19}H_{22}N_2O_9$, CH_3 , $PtCl_6H + 2H_2O$ als einen orangefarbenen, krystallinischen Niederschlag giebt.

Das neutrale Sulfat $(C_{19}H_{22}N_2O_9)_2$, SO_4 krystallisirt in weissen Nadeln, aus welchen durch Barytwasser das Hydroxyd erhältlich ist, welches beim Verdunsten der Lösung als ein amorpher gelblicher Rückstand zurückbleibt.

Cuprein verbindet sich mit Kalium, Natrium, Blei und Silber. Werden die wässrigen Lösungen der Verbindungen von Cuprein und Kalium oder Natrium mit gleichen molekularen Mengen von salzsaurem Chinin vermischt, so resultirt ein im wesentlichen aus Homochinin bestehender Niederschlag.

Diacetylcuprein $C_{19}H_{20}N_2(OC_2H_5O)_2$ entsteht bei der Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Cuprein oder seine Salze, krystallisirt in hexagonalen, bei 85° schmelzenden Tafeln, löst sich ziemlich leicht in Alkohol und Aether, sehr leicht in Chloroform und bildet mit Salzsäure ein in hexagonalen Tafeln krystallisierendes Salz, das sich in Wasser und Alkohol leicht löst, jedoch keine Färbung mit Eisenchlorid giebt.

Das Chloroplatinat $C_{19}H_{20}(C_2H_5O)_2N_2O_3$, $PtCl_6H_2 + 3H_2O$ ist ein gelber, flockiger Niederschlag.

II. *Remijia Purdieana* Weddell

wächst in den Wäldern von Antioquia, Columbia, und liefert eine irrthümlich als *China cuprea* bezeichnete Rinde, welche 1881 theils für sich, theils mit wirklicher *China cuprea* in den Handel kam. Fragliche Rinde enthält jedoch kein Chinin und ist daher in dieser Beziehung werthlos; sie besteht aus kleinen Stücken, ist sehr hart, kurzfasrig brechend, hellfarbig, nicht roth, indem sie die Gerbsäure der *China cuprea* nicht enthält und in Folge dessen auch kein Cuprearothe. An Alkaloiden enthält sie etwas Cinchonin und anscheinend auch Hydrocinchonin, sowie die ihr eigenthümlichen Alkaloide Cinchonamin¹³⁾, Concusconin, Chairamin, Conchairamin und Conchairamin, deren Darstellung Hesse¹⁴⁾ ausführlich angiebt.

Cinchonamin¹³⁾ 14),

von Arnaud 1881 entdeckt, ist nach $C_{19}H_{24}N_2O$ zusammengesetzt, also isomer zu Hydrocinchonin, jedoch eine einsäurige Base. Dasselbe krystallisirt in farblosen, glänzenden, bei 184° bis 185° 14) schmelzenden Nadeln, löst sich leicht in heissem Alkohol, in Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Benzol, wenig in kaltem Alkohol und spärlich in Petrolbenzin und Wasser. Es lenkt die Ebene des polarisirten Lichtes nach rechts ab, löst sich in concentrirter Schwefelsäure röthlichgelb, in concentrirter Salpetersäure intensiv gelb. Es bildet neutrale und einfach saure Salze.

Aepfelsaures Cinchonamin $(C_{19}H_{24}N_2O)_2$, $C_4H_6O_5 + H_2O$. Bildet glänzende Blättchen.

Bromwasserstoffsäures Cinchonamin $C_{19}H_{24}N_2O$, HBr . Lange, platte Nadeln.

Chlorwasserstoffsäures Cinchonamin $C_{19}H_{24}N_2O$, HCl krystallisirt aus wässriger Lösung beim Verdunsten in derben Prismen, aus heissem Wasser in Blättchen. Nach Arnaud soll das aus Wasser krystallisirte Salz 1 Mol. Krystallwasser enthalten. Es wird zum Nachweis von Salpetersäure in Pflanzengeweben empfohlen¹⁵⁾.

Das Chloroplatinat $(C_{19}H_{24}N_2O)_2$, $PtCl_6H_2$ ist ein flockiger, anscheinend krystallinischer Niederschlag.

Citronsaures Cinchonamin $(C_{19}H_{24}N_2O)_3$, $C_6H_8O_7$ scheidet sich erst ölig ab und erstarrt dann zu glänzenden Prismen.

Jodwasserstoffsäures Cinchonamin $C_{19}H_{24}N_2O$, HJ bildet lange Nadeln, wenig löslich in kaltem Wasser.

Salpetersaures Cinchonamin $C_{19}H_{24}N_2O \cdot NO_3H$. Kurze, platte Prismen, sehr schwer in kaltem Wasser löslich, ziemlich leicht in heissem Wasser und in Alkohol, und bei etwa 195° schmelzend.

Schwefelsaures Cinchonamin, neutrales $(C_{19}H_{24}N_2O)_2 \cdot SO_4H_2$. Farblose Prismen, leicht in kaltem und heissem Wasser löslich, wenig in kaltem Alkohol. — Saures $C_{19}H_{24}N_2O \cdot SO_4H_2$. Derbe, farblose Prismen.

Sulfocyanwasserstoffsäures Cinchonamin $C_{19}H_{24}N_2O \cdot CNSH$. Farblose Blättchen und kurze Prismen.

Unterschwefligsaures Cinchonamin $(C_{19}H_{24}N_2O)_2 \cdot S_2O_2H_2$. Farblose Prismen.

Weinsaures Cinchonamin, neutrales $(C_{19}H_{24}N_2O)_2 \cdot C_4H_6O_6$. Derbe, anscheinend monokline Prismen.

Cinchonaminmethyljodid $C_{19}H_{24}N_2O \cdot CH_3J + H_2O$. Durch Behandlung der Base mit Jodmethyl zu erhalten, bildet derbe, farblose Prismen.

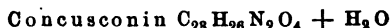
Cinchonaminmethylchlorid $C_{19}H_{24}N_2O \cdot CH_3Cl$ ist amorph, in Wasser leicht löslich, das Chloroplatinat $(C_{19}H_{24}N_2O \cdot CH_3)_2 \cdot PtCl_6$, ein schön gelber, krystallinischer Niederschlag. Das aus dem Chlorid in bekannter Weise zu erhaltende Hydroxyd giebt mit Wasser eine farblose, stark basische Lösung, welche in Eisen- und Kupferoxydsulfatlösung die betreffenden Metalloxyde niederschlägt. Natronlauge erzeugt in der kalten Lösung keine Trübung; beim Erwärmen scheidet sich aber Methylcinchonamin ab.

Cinchonaminäthyljodid $C_{19}H_{24}N_2O \cdot C_2H_5J$. In analoger Weise wie das vorige Jodid zu erhalten, ist leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser, amorph. Das hieraus gewonnene Chlorid bildet derbe, farblose Prismen, leicht in Alkohol und heissem Wasser löslich, wenig in kaltem Wasser. Sein Chloroplatinat $(C_{19}H_{24}N_2O \cdot C_2H_5)_2 \cdot PtCl_6 + 2H_2O$ ist ein amorpher, flockiger Niederschlag.

Schwefelsaures Cinchonaminäthyl $(C_{19}H_{24}N_2O \cdot C_2H_5)_2 \cdot SO_4$ ist eine farblose, blätterige Masse, leicht löslich in Wasser. Das hieraus durch Barytwasser gewonnene Hydroxyd löst sich farblos in Wasser, reagirt stark basisch und giebt beim Kochen mit Natronlauge Äthylcinchonamin $(C_{19}H_{23}(C_2H_5)N_2O$, welches eine weisse, dichte, amorphe Masse bildet, die $\frac{1}{3}$ Mol. H_2O enthält und vollständig entwässert bei 140° schmilzt. Das Chloroplatinat $[C_{19}H_{23}(C_2H_5)N_2O]_2 \cdot PtCl_6H_2 + 3H_2O$ ist ein röthlichgelber, amorpher Niederschlag.

Acetylcinchonamin $C_{19}H_{23}(C_2H_5O)N_2O$, durch Behandlung der Base mit Essigsäureanhydrid zu erhalten, ist leicht löslich in Aether und bleibt beim Verdunsten desselben als farblose, firnissartige, zwischen 80° und 90° schmelzbare Masse zurück. Seine alkoholische Lösung reagirt gleich der des Cinchonamins neutral.

Dinitrocinchonamin $C_{19}H_{22}(NO_2)_2N_2O$ resultirt beim vorsichtigen Auflösen von Cinchonamin in Salpetersäure von 1,06 spec. Gew. und bildet gelbe, bei 118° schmelzende Flocken, leicht löslich in Aether, Chloroform und Alkohol. Seine salzsaure Auflösung giebt mit Platinchlorid einen schön gelben, amorphen Niederschlag $[C_{19}H_{22}(NO_2)_2N_2O]_2 \cdot PtCl_6H_2 + 3H_2O$.



bildet farblose, monokline Krystalle, löst sich ziemlich schwer in kochendem Alkohol, schwieriger in kaltem Alkohol, leicht in Aether und Chloroform, namentlich wenn frisch gefällt. Aus Benzin scheidet es sich nahezu wasserfrei ab. Es schmilzt bei 144° , verliert dabei sein Krystallwasser, wird fest und schmilzt dann wieder bei 206° bis 208° ; indess verwandelt es sich schon beim längeren Erhitzen auf etwa 150° in amorphes Concusconin. Wie die folgenden Alkaloide löst Schwefelsäure es blaugrün, Salpetersäure prächtig dunkelgrün. Essigsäureanhydrid ist ohne Einwirkung. Es ist geschmacklos, bildet dagegen mit Säuren bitter schmeckende Salze, die mit wenigen Ausnahmen gallertartig sind, so z. B. das Chlorhydrat. Die Auflösung desselben giebt mit Platinchlorid das Chloroplatinat $(C_{28}H_{26}N_2O_4)_2 \cdot PtCl_6H_2 + 5H_2O$ in Form eines anscheinend krystallinischen Niederschlages. Das neutrale Sulfat $(C_{28}H_{26}N_2O_4)_2 \cdot SO_4H_2$ bildet kleine, weisse Prismen, welche in kaltem Wasser und in Alkohol nahezu unlöslich sind.

Concusconin giebt mit Jodmethyl zweierlei Verbindungen, von denen sich die eine (α) krystallinisch, die andere (β) gallertartig abscheidet.

α -Jodid $(C_{28}H_{26}N_2O_4 \cdot CH_3J)$ krystallisirt in derben, kurzen Prismen. Das Chlorid $C_{28}H_{26}N_2O_4 \cdot CH_3Cl$ bildet mikroskopische Nadeln, leicht löslich in Wasser und Alkohol; sein Platinsalz $(C_{28}H_{26}N_2O_4 \cdot CH_3)_2 \cdot PtCl_6 + 4H_2O$ ist amorph,

flockig, das neutrale Sulfat ($C_{22}H_{26}N_2O_4, CH_3$), SO_4 amorph, in Wasser und Alkohol leicht löslich. Das aus dem Sulfat durch Barytwasser abgeschiedene Hydroxyd $C_{22}H_{26}N_2O_4, CH_3.OH + 5H_2O$ krystallisiert aus Wasser in prächtigen Würfeln, die entwässert bei 202° schmelzen. Es löst sich nicht in Aether, leicht dagegen in heissem Wasser; indess besitzt diese Lösung neutrale Reaction und giebt auch weder mit Eisen-, noch mit Kupferchlorid Fällung.

β -Jodid $C_{22}H_{26}N_2O_4, CH_3J$ ist gallertartig, das Chlorid $C_{22}H_{26}N_2O_4, CH_3Cl$ amorph, in Wasser und Alkohol leicht löslich, das Chloroplatinat ($C_{22}H_{26}N_2O_4, CH_3$), $PtCl_6 + 5H_2O$ ein gelber, flockiger Niederschlag, das neutrale Sulfat ($C_{22}H_{26}N_2O_4, CH_3$), SO_4 amorph, in Wasser leicht löslich, das Hydroxyd $C_{22}H_{26}N_2O_4, CH_3.OH + 1\frac{1}{2}H_2O$ eine braune, zerreibliche, in Wasser und Alkohol leicht lösliche Masse

Chairamin $C_{22}H_{26}N_2O_4 + H_2O$

krystallisiert aus verdünntem Alkohol in zarten, weissen Nadeln, aus starkem Alkohol in derben Prismen, leicht löslich in Aether und Chloroform. Von 97 proc. Alkohol bedarf 1 Thl. Chairamin bei 11° 540 Thle. zur Lösung. Wasserfrei schmilzt es bei 233° .

Chlorwasserstoffsäures Chairamin $C_{22}H_{26}N_2O_4, HCl + H_2O$ bildet zarte, farblose Nadeln, das Chloroplatinat ($C_{22}H_{26}N_2O_4$), $PtCl_6H_2 + 2H_2O$ gelbe Nadeln, das neutrale Sulfat ($C_{22}H_{26}N_2O_4$), $SO_4H_2 + 8H_2O$ zarte, concentrisch gruppirte, in Wasser und Alkohol wenig lösliche Nadeln.

Conchairamin $C_{22}H_{26}N_2O_4$.

isomer zu dem vorigen Alkaloid, krystallisiert aus Alkohol mit 1 Mol. $H_2O + C_2H_6O$ in derben, glänzenden Prismen. Wird es nach dem Trocknen bei 100° in Essigsäure gelöst und diese Lösung mit Ammoniak übersättigt, so resultirt ein weisser krystallinischer Niederschlag $C_{22}H_{26}N_2O_4 + H_2O$. Das aus Alkohol krystallisirte Alkaloid schmilzt erstmals bei 82° bis 86° , dann bei 108° bis 110° und endlich bei 120° zum dritten Mal; im ersten Falle kommt die Verbindung $C_{22}H_{26}N_2O_4 + H_2O + C_2H_6O$ zum Schmelzen, im zweiten die alkoholfreie und im dritten die alkohol- und wasserfreie. Es löst sich leicht in heissem Alkohol, in Aether und Chloroform, weniger in kaltem Alkohol, reagirt in letzterer Lösung kaum basisch und polarisirt nach rechts.

Chlorwasserstoffsäures Conchairamin $C_{22}H_{26}N_2O_4, HCl + 2H_2O$ krystallisiert in glasglänzenden, schiffartig gekrümmten Blättchen, leicht löslich in heissem Wasser und Alkohol, wenig in kaltem Wasser und fast gar nicht in Salzsäure. Das Platinsalz ($C_{22}H_{26}N_2O_4$), $PtCl_6H_2 + 5H_2O$ ist ein dunkelgelber, flockiger Niederschlag.

Jodwasserstoffsäures Conchairamin $C_{22}H_{26}N_2O_4, HJ + H_2O$. Farblose Nadeln.

Sulfocyanwasserstoffsäures Conchairamin $C_{22}H_{26}N_2O_4, CNSH + H_2O$. Farblose Nadeln, schwer löslich in kaltem Wasser.

Schwefelsäures Conchairamin, neutrales ($C_{22}H_{26}N_2O_4$), $SO_4H_2 + 9H_2O$. Prächtige, lange, glasglänzende Prismen.

Conchairaminmethyljodid $C_{22}H_{26}N_2O_4, CH_3J$ bildet mit $1H_2O$ rothe, mit $3H_2O$ farblose Krystalle.

Conchairaminmethylechlorid $C_{22}H_{26}N_2O_4, CH_3Cl + 2H_2O$ krystallisiert in grossen, farblosen Rhomboëdern, sein Platinsalz ($C_{22}H_{26}N_2O_4, CH_3$), $PtCl_6 + C_{22}H_{26}N_2O_4, CH_3, PtCl_6H + 14H_2O$ in orangefarbenen Nadeln. Das Hydroxyd ist ein bräunlicher, amorpher Rückstand, leicht löslich in Wasser, unlöslich in Aether.

Chairamidin $C_{22}H_{26}N_2O_4 + H_2O$,

ein weisses, amorphes Pulver, welches im Exsiccator allmählig wasserfrei wird und dann bei 126° bis 128° schmilzt. Löst sich leicht in Aether, Alkohol, Benzol, Chloroform, nicht in Wasser und polarisirt in seinen Lösungen schwach nach rechts. Sein Platinsalz ($C_{22}H_{26}N_2O_4$), $PtCl_6H_2 + 5H_2O$ bildet gelbe, amorphe Flocken, seine übrigen Salze sind gallertförmig.

Conchairamidin $C_{22}H_{26}N_2O_4 + H_2O$

wird in weissen, krystallinischen Flocken erhalten, die im Exsiccator ebenfalls wasserfrei werden; alsdann schmilzt es bei 114° bis 115° . Es löst sich leicht in Aether, Alkohol, Chloroform, Benzol und Aceton, reagirt neutral, polarisirt inless nach links. Im Gegensatz zu dem vorigen Alkaloid bildet es sehr hübsch

krystallisirende Salze, von denen das chlorwasserstoffsäure $C_{22}H_{26}N_2O_4$, $HCl + 3H_2O$ und neutrale schwefelsäure $(C_{22}H_{26}N_2O_4)_2SO_4 + 14H_2O$ in langen, zarten Nadeln krystallisiren. Das Chloroplatinat $(C_{22}H_{26}N_2O_4)_2PtCl_6 + 5H_2O$ wird nur als ein gelber, flockiger, undeutlich krystallinischer Niederschlag erhalten. O. H.

Remingtonit von Finksburg in Carroll County in Maryland, N. A., nach J. C. Booth¹⁾ einen rosenrothen Ueberzug auf Serpentin bildend, matt, erdig, undurchsichtig, ein wasserhaltiges Kobaltcarbonat darstellend, welches vor dem Lüthrohre mit Borax Kobaltreaction zeigt und in Chlorwasserstoffsäure mit leichtem Aufbrausen löslich ist, eine grüne Lösung gebend. Kt.

Remolinit syn. Atacamit.

Rensselärit ist grauer Talk aus Jefferson-County in New-York.

Reps syn. Raps.

Resacetein, Resacetophenon s. unter Resorcin (S. 1192 u. f.).

Resacetsäure $C_{18}H_{22}O_6$ bildet sich nach Isbert²⁾ bei mehrstündigem Kochen von Acetessigester und Natriumäthylat oder anderen Alkoholaten nach der Gleichung $3C_6H_{10}O_3 - 4H_2O = C_{18}H_{22}O_6$. Man destillirt die flüchtigen Producte ab und zersetzt das im Rückstande bleibende Natriumsalz mit Schwefelsäure, wobei ein brauner, harziger Körper sich abscheidet, der durch Auswaschen mit heissem Wasser und Auflösen in Aether gereinigt wird. Brannes Harz, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkalien, wird bei 100° dickflüssig. — Das Natriumsalz $C_{18}H_{21}O_6Na$ ist eine dunkelbraune, amorphe Masse. — Das Kaliumsalz $C_{18}H_{21}O_6K$ zeigt analoges Verhalten. 100 Thle. Wasser lösen bei 15° 11 Thle. Salz. — Das Ammoniumsalz $C_{18}H_{21}O_6NH_4$ verliert bei 100° alles Ammoniak.

Resanit, mit Malachit und Chrysokoll bei Luquillo in Puerto Rico, West-Indien vorkommend³⁾. Unkrystallinisch, olivengrün, mit spec. Gew. = 2,06. Enthält nach Fiebelkorn 35,08 Kieselsäure, 23,18 Kupferoxyd, 9,91 Eisenoxyd, 23,15 Wasser bei 100°, 8,53 Glühverlust und ist in Chlorwasserstoffsäure leicht löslich. Kt.

Resaurin s. unter Resorcin (S. 1192).

Reseda. Gattung der Familie der *Resedaceae* (Reihe der *Cistiflorae*), besonders in den Mittelmeerländern einheimisch. Von Bedeutung ist namentlich, seines Farbstoffes (Luteolin) wegen, der Wau, *Reseda luteola* L. Seine Samen enthalten (nach Schübler) ein grünliches, dünnflüssiges, schwer erstarrendes und leicht trocknendes fettes Oel.

Reseda odorata L. enthält in den Blüten ein zu cosmetischen Zwecken dienendes, nur auf dem Extractionswege erhältliches Oel.

Reseda luteola L. und *R. lutea* L. liefern, bei Destillation ihrer Wurzeln, kleine Mengen eines mit Senföl (Isosulfocyanallyl) identischen ätherischen Oeles⁴⁾. E. S.

Reservagen, Schutzpappen heisst man in der Zeugdruckerei (s. Bd. III, S. 194) diejenigen Stoffe, die dazu dienen, um die Bildung oder das Anhaften der Farbe an dem Stoff zu verhindern.

Resinapitsäure s. unter Petasites (Bd. IV, S. 1188).

Resinate, Harzseifen. Salze der Harzsäuren s. unter Harze (Bd. III, S. 627).

Resinein, Resineon, Resinton s. unter Colophon (Bd. II, S. 774).

Resochinon s. unter Resorcin (S. 1173).

Resodicarbonsäure syn. Resorcindicarbonsäure s. S. 1191.

Resorcin, Meta-Dioxybenzol $C_6H_4(OH)_2$. OH : OH = 1 : 3. Zuerst erhalten von Hlasiwetz und Barth¹⁾ durch Schmelzen von Galbanum mit Aetznatron. Man gewinnt es in derselben Weise auch aus Ammoniakgummi^{1) 2)}, Acaroidharz, *Asa foetida*, Sagapenum¹⁾, Sappanholzextract³⁾, bei der trocknen Destillation von Brasilienholzextract³⁾ durch Abspaltung von Kohlensäure bei höherer Temperatur aus den drei Resorcincarbonsäuren. Synthetisch wurde es zuerst

¹⁾ Am. J. sc. [2] 14, p. 48. — ²⁾ Ann. Chem. 234, S. 167. — ³⁾ Cleve, Ak. H. Stockholm 9, Nr. 12; Geol. West-India Islands p. 24. — ⁴⁾ Flückiger, Pharmakognosie 1883, S. 968.

Resorcin: ¹⁾ Hlasiwetz u. Barth, Ann. Chem. 130, S. 354; 137, S. 61; 138, S. 63; 139, S. 78. — ²⁾ Schreder, Ber. 5, S. 572. — ³⁾ E. Kopp, Ber. 6, S. 447. —

erhalten durch Schmelzen von m-Jodphenol mit Aetzkali⁴⁾, ferner von m- und p-Benzoldisulfosäure^{5) 6)}, aus m-Amidophenol und salpetriger Säure⁷⁾, sowie aus einer grossen Zahl von Meta-Disubstitutionsproducten des Benzols durch Schmelzen mit Aetznatron. Es entsteht ferner in Folge molekularer Umlagerung auf demselben Wege auch aus Para- und Orthoderivaten, so aus p-, m- und o-Bromphenol⁸⁾, aus p-Chlorbenzolsulfosäure⁹⁾, von p-Phenolsulfosäure¹⁰⁾, ferner beim Schmelzen von Phenol mit Aetznatron¹¹⁾. Fabrikmässig dargestellt wird es gegenwärtig durch Schmelzen von m-Benzoldisulfosaurem Natron mit Aetznatron und Extraction der angesäuerten Schmelze mit Aether oder Amylalkohol¹²⁾. (Die Zersetzung der Benzoldisulfosäure erfolgt bei niedrigerer Temperatur, 235° bis 270°, beim Schmelzen mit Aetzkali¹³⁾. Nach dem Abdestilliren des Lösungsmittels wird das Resorcin trocken destillirt und kommt fast chemisch rein in den Handel.

Physikalische Constanten. Resorcin krystallisirt aus Wasser in Tafeln oder kurzen dicken Prismen des rhombischen Systems¹⁴⁾ ($a:b:c = 0,891:1:0,799$), welche bei 119° schmelzen und bei 276,5° sieden¹⁵⁾. Im festen Zustande besitzt es das spec. Gew. 1,2728 bei 0°, 1,2717 bei 15°, 1,1923 bei 118°, 1,1435 bei 178°¹⁶⁾; im flüssigen allgemein 1,1923 — 0,00082 ($t - 110,2$)¹⁶⁾.

Die Verbrennungswärme beträgt für 1 g 6,098 g Cal.¹⁷⁾, die Neutralisationswärme durch Aetznatron für das erste Molekül Na OH 8226 Cal., für das zweite Molekül 7,359 Cal., für das dritte Molekül 0,705 Cal.¹⁸⁾, etwas abweichende Zahlen fand Calderon¹⁹⁾; die Lösungswärme in 100 Mol. H₂O beträgt — 3936¹⁹⁾ bei 15°, 3243¹⁸⁾. 100 Thle. Wasser lösen bei 0° 86,4 Thle. Resorcin, bei 12,5° 147,3 Thle., bei 30° 228,6 Thle.¹⁵⁾; eine Normallösung (1 Mol. im Liter) besitzt das spec. Gew. 1,02317 bei 0°²⁰⁾. Die wässrige Lösung besitzt einen süssigen Geschmack. Alkohol

- 4) Körner, Zeitschr. Chem. 1868, S. 322. — 5) Garrick, Ebend. 1869, S. 551. — 6) Barth u. Senhofer, Ber. 8, S. 1483. — 7) Bantlin, Ber. 11, S. 2101. — 8) R. Fittig u. Mayer, Ber. 7, S. 1177; 8, S. 362. — 9) Oppenheim u. Vogt, Ann. Chem. Suppl. 6, S. 376. — 10) Kekulé, Zeitschr. Chem. 1867, S. 301. — 11) Barth u. Schreder, Ber. 12, S. 420. — 12) Bindschedler u. Busch, JB. 1878, S. 1137. — 13) Degener, J. pr. Chem. [2] 20, S. 319. — 14) P. Groth, Pogg. Ann. 141, S. 31; Ber. 2, S. 449. — 15) Calderon, Bull. soc. chim. 29, p. 234. — 16) R. Schiff, Ann. Chem. 223, S. 264. — 17) Stohmann, J. pr. Chem. [2] 31, S. 304. — 18) Werner, J. russ. chem. Ges. 18, S. 27. — 19) Calderon, Compt. rend. 85, p. 149. — 20) Calderon, Ebend. 85, p. 1164. — 21) G. Goldschmiedt, Ber. 11, S. 852. — 22) A. Baeyer, Ann. Chem. 183, S. 8. — 23) Weselsky, Ann. Chem. 162, S. 278. — 24) Bindschedler, Monatsh. Chem. 5, S. 168. — 25) Brunner, Ber. 15, S. 174. — 26) Berthelot u. Werner, Bull. soc. chim. 43, p. 543. — 27) Malin, Ann. Chem. 138, S. 80. — 28) D. R. P. Nr. 40372, H. M. Baker. — 29) Merz u. Weith, Ber. 14, S. 2345. — 30) A. Hatscheck u. A. Zega, J. pr. chem. [2] 33, S. 209. — 31) A. Baeyer, Ber. 19, S. 163. — 32) Claus u. Merklin, Ber. 18, S. 2934. — 33) Barth u. Schreder, Ber. 12, S. 504. — 34) C. Wurster, Ber. 20, S. 2938. — 35) J. Herzog u. S. Zeisel, Monatsh. Chem. 10, S. 144. — 36) J. Habermann, Ber. 10, S. 867. — 37) F. Tiemann u. Parrisius, Ber. 13, S. 2362. — 38) R. Schiff, Ber. 19, S. 562. — 39) Oechsner, Bull. soc. chim. 34, p. 150. — 40) O. Wallach u. M. Wüsten, Ber. 16, S. 151. — 41) Stohmann, Rodatz u. Herzfeld, J. pr. Chem. 35, S. 27. — 42) Barth, Ber. 11, S. 1590. — 43) Pukall, Ber. 20, S. 1141. — 44) B. Aronheim, Ber. 12, S. 30. — 45) Spitz, Monatsh. Chem. 5, S. 489. — 46) Kariof, Ber. 13, S. 1677. — 47) L. Barth, Ann. Chem. 164, S. 122. — 48) E. Kopp, Ber. 6, S. 447. — 49) Annaheim, Ber. 10, S. 976. — 50) Böttinger, Ber. 9, S. 182. — 51) L. Barth, Ber. 9, S. 308. — 52) Hazura u. Julius, Monatsh. Chem. 5, S. 191. — 53) L. Barth u. H. Weidel, Ber. 10, S. 1464. — 54) Typke, Ber. 16, S. 552. — 55) Nencki u. Sieber, J. pr. Chem. [2] 23, S. 149. — 56) Michael, Ber. 19, S. 846. — 57) S. Gabriel, Ber. 12, S. 1640. — 58) M. Wallach, Ann. Chem. 226, S. 84; vergl. Bender, Ber. 13, S. 697. — 59) K. Birnbaum u. Lurie, Ber. 14, S. 1753. — 60) M. Lloyd Snape, Ber. 18, S. 2429. — 61) K. Birnbaum u. Lurie, Ber. 13, S. 1619. — 62) H. Causse, Bull. soc. chim. 47, p. 28. — 63) A. Michael u. A. M. Comey, Am. Chem. J. 5, p. 349. — 64) O. Döbner u. W. Stackmann, Ber. 11, S. 2269. — 65) H. Schröder, Ber. 11, S. 563. — 66) H. Schiff u. G. Pellizzari, Ann. Chem. 221, S. 365. — 67) C. Senhofer u. C. Brunner, Ber. 13, S. 930. — 68) A. Michael u. P. Ryder, Am. Chem. J. 9, p. 130. — 69) E. Baumann, Ber. 11, S. 1911. — 70) Bodewig, Zeitschr. Kryst. 1, S. 584. — 71) R. Nietzki, Ber. 13, S. 1982. — 72) R. Meldola, Ber. 12, S. 2065. — 73) R. Meldola, Chem. Soc. J. 1881, p. 40. — 74) R. Hirsch, Ber. 13, S. 1909. — 75) R. Pabst, Bull. soc. chim. 38, p. 160. — 76) R. Meldola, Chem. News 47, p. 27. — 77) L. Reese, D. R. P. Nr. 44268. — 78) D. R. P. Nr. 41514; M. Lange, Ber. 21, S. 263.

und Aether lösen Resorcin ebenfalls leicht auf, in Kohlenwasserstoffen ist es schwer löslich.

Reactionen und Nachweis. Ueber die Einwirkung von Chlor, Brom, Jod, Salpetersäure, salpetriger Säure, Sulfurylchlorid, Schwefelsäure vergl. die Substitutionsproducte des Resorcins. Zum qualitativen Nachweis von Resorcin dient die Bildung von Fluorescein beim Erhitzen mit Phtalsäureanhydrid, sowie von Diazo-resorcin beim Behandeln einer ätherischen Lösung mit einigen Tropfen rother Salpetersäure. Die nach 24 stündigem Stehen abgeschiedenen braunrothen Krystalle lösen sich in Ammoniak mit blauvioletter Farbe²³). Beim Erwärmen mit salpetriger Säure haltender concentrirter Schwefelsäure auf dem Wasserbade, Verdünnen mit Wasser und Uebersättigen mit Ammoniak resultirt ein Farbstoff, der beim Schütteln mit Amylalkohol denselben carmoisinroth mit charakteristischer zinnoberrother Fluorescenz färbt²⁴). Beim Erwärmen mit Nitrobenzol und überschüssiger Schwefelsäure auf 150° entstehen ebenfalls Farbstoffe, welche sich auf Zusatz von Ammoniak fuchsinroth mit zinnoberrother Fluorescenz färben²⁵).

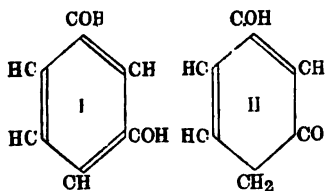
Zur quantitativen Bestimmung des Resorcins lässt sich zweckmässig die Bildung von Tribromresorcin bei Zusatz von Bromwasser zur wässrigen Lösung benutzen. Der Ueberschuss des Broms wird mit Jodkalium und thioschwefligsaurem Natron zurücktitrirt¹³). Bezüglich der hierbei auftretenden Wärmeentwicklung vergl.³⁶).

Resorcin löst sich leicht in Alkalien, mit denen es leicht lösliche Salze bildet, schmelzendes Aetznatron erzeugt unter Wasserstoffentwicklung Phloroglucin neben etwas Brenzcatechin und Diresorcin³³). Beim Einleiten von Ammoniak in eine Lösung von Resorcin in absolutem Aether entsteht die leicht zersetzliche Verbindung $C_6H_4(OH)ONH_4$. Krystalle, die an der Luft zerfliessen und sich allmählig grün bis indigoblau unter Bildung eines orceinartigen Productes färben²⁷). Derselbe Vorgang tritt beim Stehen einer mit Ammoniak und Soda versetzten wässrigen Resorcinlösung an der Luft ein, oder auf Zusatz von Wasserstoffhyperoxyd³⁴). Beim Erhitzen mit substituirten Ammoniakderivaten und wasserentziehenden Mitteln werden 1 und 2 Mol. Wasser abgespalten. Chlorcalciumanilin liefert bei 260° bis 280° glatt m-Phenylamidophenol²⁹), p-Toluidin, Chlorcalcium und Chlorzink, m-Oxyphenyl-p-tolylamin und Ditolyl-m-phenylendiamin³⁰). Hydroxylamin ist ohne Einwirkung auf Resorcin³¹). Beim Erhitzen mit kohlensaurem Ammoniak entsteht Resorcincarbonensäure³⁷) (s. S. 1189). Eisenchlorid färbt wässrige Resorcinlösung schwärzlich dunkelviolett¹). Bleizucker bewirkt keine Fällung. Ammoniakalische Silberlösung und Fehling'sche Lösung werden beim Erwärmen reducirt. Aluminiumchlorid in eine kochende Lösung von Resorcin in 8 bis 10 Thle. Schwefelkohlenstoff eingetragen, liefert die Verbindung $Al_2Cl_4 \cdot C_6H_4O_2$, ein dickes, rothbraunes, in heissem Schwefelkohlenstoff ziemlich leicht lösliches Oel, aus dem durch Wasser Resorcin regenerirt wird³²).

Resorcin zeigt im Allgemeinen die charakteristischen Eigenschaften einer aromatischen Hydroxylverbindung. Ein und zwei Hydroxylwasserstoffatome lassen sich durch Kohlenwasserstoffreste und Säureradicalen nach den üblichen Methoden vertreten. Aehnliche Ätherartige Verbindungen entstehen bei Einwirkung von Chlorkohlenoxyd, Chlorameisensäureäther, Alkohol, Chloressigsäure, Harnstoff, Phenylcarbimid.

Wasserentziehende Mittel liefern Resorcinäther (s. unten).

Eine Substitution der Wasserstoffatome des Benzolkerns findet dagegen in vielen Fällen statt, wenn sauerstoffhaltige organische Verbindungen bei Gegenwart



von wasserentziehenden Mitteln (Schwefelsäure, Chlorzink u. a.) auf Resorcin einwirken. So treten Condensationen ein mit fetten und aromatischen Aldehyden (Furfural, Bittermandelöl) mit Säuren (Kohlensäure, Essigsäure, Weinsäure, Bernsteinsäure, Citronensäure, Phtalsäure, Chinolinsäure, Acetessigäther mit Cyanursäure u. a.), mit Chloroform, und die Leichtigkeit, mit welcher viele dieser

Reactionen vor sich gehen, lässt vermuthen, dass das Resorcin hierbei in einer labilen Form als gemischt secundär-tertiäres Benzolderivat (II) auftritt³⁵).

Mit Chinon vereinigt sich Resorcin in Benzollösung zu Resochinon⁷¹) $C_{12}H_{10}O_4 = C_6H_4O_2 + C_6H_4(OH)_2$, fast schwarze, im durchfallenden Licht granat-rothe Nadeln vom Schmelzpunkt 90°, ziemlich leicht löslich in Wasser und Alkohol. Bei Einwirkung von Nitrosodimethylanilin⁷²), Nitrosonaphtholsulfosäure⁷³), Chlor-

chinonimid⁷⁴⁾ entstehen stickstoffhaltige Farbstoffe von blauer bis violetter Nuance. Ein blaugrauer Farbstoff bildet sich bei gleichzeitiger Oxydation von Amidodimethylanilin und Resorcin mit Kaliumbichromat⁷⁵⁾, ein rothbrauner aus Bibron- α -naphthol und Resorcin⁷⁶⁾, ein blauer (Phtalimidblau) aus Resorcin, Phtalimid und concentrirter Schwefelsäure⁷⁷⁾. Bezüglich der durch Einwirkung von salpetriger Säure unter verschiedenen Bedingungen aus Resorcin entstehenden Farbstoffe vergl. Azoderivate des Resorcins (Diazoresorcin). Mit Schwefel in stark alkalischer Lösung gekocht bildet sich amorphes, alkalilösliches Thioresorcin $C_6H_4O_2S_2$ ⁷⁸⁾.

Aether und ätherartige Derivate des Resorcins.

Monomethylresorcin $C_6H_4(OH)(OCH_3)$ wird gebildet durch Erhitzen gleicher Moleküle Aetzkali, Resorcin und ätherschwefelsaurem Kali auf 160°³⁶⁾. Zur Darstellung kocht man zweckmässiger³⁷⁾ Resorcin, Natronhydrat und Jodmethyl in methylalkoholischer Lösung einige Stunden am Rückflusskühler. Aus dem Reactionsproduct wird Dimethylresorcin durch seine Unlöslichkeit in 10 proc. Natronlauge abgeschieden und Monomethylresorcin von Resorcin durch fractionirte Destillation getrennt. Auch durch Erhitzen gleicher Moleküle Resorcin, Holzgeist und Kaliumbisulfat lässt sich Monomethylresorcin erhalten⁴⁰⁾. Farbloses Oel, das bei -17° noch flüssig bleibt und bei 243° bis 244° siedet. Wenig löslich in kaltem, leichter in heissem Wasser, mischbar mit Alkohol, Aether und Benzol. Die wässrige Lösung wird durch Eisenchlorid schwach violett gefärbt (wie Phenol). Essigsäureanhydrid führt den Aether in Methylacetylresorcin $C_6H_4(OCH_3)(OCOCH_3)$ vom Siedepunkt 254° bis 256° über⁴⁰⁾.

Dimethyläther $C_6H_4(OCH_3)_2$. Darstellung³⁶⁾ 37). Mit Wasserdämpfen flüchtiges Oel vom Siedep. 214° bis 215°, das bei -17° noch nicht erstarrt. Specifisches Gewicht bei 0° 1,0803³⁸⁾, 1,075³⁹⁾, bei 55,8° 1,0317, bei 79,2° 1,0104, bei 135,4° 0,9566, bei 215° 0,8752³⁸⁾. Verbrennungswärme 1022,79 Cal.⁴¹⁾. Sehr wenig löslich in Wasser, Eisenchlorid verursacht keine Färbung. Rothe Salpetersäure liefert in ätherischer Lösung zwei Mononitroresorcinmonomethyläther.

Resorcindiäthyläther $C_6H_4(OC_2H_5)_2$. Bildet sich bei der Einwirkung von Natronhydrat, Jodäthyl und Alkohol auf Resorcin⁴²⁾ 43). [Wird die Äthylierung mit überschüssigem Jodäthyl bis zur völligen Alkalilöslichkeit des Reactionsproductes getrieben, so entstehen daneben Verbindungen von gleicher Zusammensetzung, welche das Aethyl nicht vollständig als Aethoxyl, sondern zum Theil an Kohlenstoff gebunden enthalten]³⁶⁾. Mit Wasserdämpfen sehr leicht flüchtiges Oel vom Siedep. 228° bis 230°⁴³⁾. Salpetrige Säure oder Amylnitrit liefert Mononitroresorcinmonoäthyläther⁴⁴⁾.

Resorcinmethyläthyläther $C_6H_4(OCH_3)(OC_2H_5)$. Aus Monomethylresorcin, Kalihydrat und äthylschwefelsaurem Kali bei 160°. Oel vom Siedep. 216°⁴⁵⁾. Resorcinmethylpropyläther⁴⁵⁾ $C_6H_4(OCH_3)(OC_3H_7)$ flüss., Sdp. 226°⁴⁶⁾. Resorcinmethylbutyläther⁴⁵⁾ $C_6H_4(OCH_3)(OC_4H_9)$ „ „ 234°⁴⁶⁾. Resorcinmethylisoamyläther⁴⁶⁾ $C_6H_4(OCH_3)(OC_5H_{11})$ „ „ 236° bis 237°⁴⁶⁾. Resorcindipropyläther⁴⁶⁾ $C_6H_4(OC_3H_7)_2$ „ „ 251°⁴⁶⁾.

Resorcindibenzyläther⁴⁶⁾ $C_6H_4(OC_6H_5)_2$. Tafeln. Schmelzp. 76°.

Resorcinäther $(C_6H_4OH)_2O$ (?). Bei Einwirkung verschiedener wasserentziehender Mittel auf Resorcin bei höherer Temperatur, wie concentrirte Schwefelsäure⁴⁷⁾, rauchende Schwefelsäure⁴⁸⁾, concentrirte Salzsäure⁴⁹⁾, ferner Resorcin- und Phenanthrendisulfosäure⁵²⁾ bei 190°, Natrium und Kohlensäure⁵⁰⁾ 51), entstehen dunkel gefärbte alkalilösliche Harze, welche L. Barth und Weidel als Resorcinäther ansehen. Zur Reindarstellung (?) desselben werden 20 g Resorcin mehrere Stunden im Rohr mit 25 g rauchender Salzsäure auf 180° erhitzt, das abgeschiedene Harz mit Wasser gewaschen, getrocknet, gepulvert und in 96 proc. Alkohol gelöst. Bleizucker fällt daraus das Bleisalz des Resorcinäthers, während ein anderes Harz von der Zusammensetzung $C_{21}H_{18}O_5$ in Lösung bleibt (dasselbe bildet isolirt ein ziegelrothes, amorphes Pulver, löst sich nicht in Wasser, leicht in Alkohol, Aether und Eisessig, in Alkalien mit braungelber Farbe, liefert mit schmelzendem Kali Resorcin, mit Salpetersäure etwas Isophthalsäure, mit Acetylchlorid ein Diacetat [zimmtbraunes Pulver] und mit Brom ein hellrothes Hexabromid). Resorcinäther wird aus der Bleiverbindung durch Schwefelwasserstoff in Alkohol frei gemacht und stellt in trockenem Zustande ein braunrothes amorphes Pulver dar, welches beim Reiben grünen Metallglanz annimmt, und sich nicht in Wasser, schwer in Aether und kaltem Alkohol, leicht in heissem Alkohol und Eisessig löst. Es wird unverändert von concentrirter Schwefelsäure aufgenommen, von Natronlauge mit tief dunkelrother Farbe und grüner Fluoresceenz. Beim Schmelzen mit Aetzkali entsteht Resorcin, bei längerem Kochen mit Salpetersäure etwas Isophthalsäure.

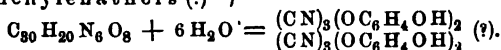
Acetylchlorid führt es bei 100° in eine dunkelbraunrothe, amorphe, in Alkalien rothviolett lösliche (!) Diacetylverbindung über, welche beim Kochen mit Alkalien verseift wird. Brom in Eisessig erzeugt Tetrabromresorcinäther, rothbraun, amorph, in Alkohol und Alkalien löslich.

Resorcindiacetat (Diacetylresorcin) $C_6H_4[OCOCH_3]_2$ ⁵⁵⁾. Bildet sich bei Einwirkung von Acetylchlorid auf Resorcin. Flüssig, erstarrt nicht bei -18°. Siedepunkt 278° unter geringer Zersetzung ⁵⁴⁾. Phosphorpentachlorid führt den Aether in Di-trichlorvinyläther ⁵⁶⁾ $C_6H_4(OCCl=CCl_2)_2$ über. Prismen vom Schmelzpunkt 53° bis 54°.

Resorcindiacetsäure ⁵⁷⁾ $C_6H_4OCH_2COOH$. Gelbliche, kurze, dicke Krystalle vom Schmelzpunkt 193° bis 193,5°, erhalten durch Eindampfen einer Mischung von Resorcin mit 2 Mol. Chloressigsäure und überschüssiger Natronlauge. Zweibasische Säure. Brom in wässriger Lösung liefert Bibromphenyldioxyacetsäure $C_6H_2Br_2(OCH_2COOH)_2$, seidglänzende Nadeln aus verdünntem Alkohol vom Schmelzpunkt 249° bis 250°.

Resorcindikohlensäureäthylester ⁵⁸⁾ $C_6H_4(OCO_2C_2H_5)_2$. Durch Einwirkung von Chlorkohlensäureäthyl in Alkohol oder Aether. Farbloses, dickes Oel, das unter 200 bis 200 mm Druck bei 258° bis 260°, bei gewöhnlichem Druck bei 298° bis 302° siedet und sich dabei allmählig in Monoäthylresorcin zersetzt. Ein Resorcincarbonat (?) ⁵⁹⁾ entsteht beim Behandeln von Resorcin mit Chlorkohlendioxyd oder beim Erhitzen von Resorcin, krystallisirter Cyanursäure und Chlorzink auf 200°; rothes, amorphes Pulver, leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Aether; beim Erhitzen mit Aetzkali wird Resorcin regenerirt.

Phenylcarbaminsäures Resorcin ⁶⁰⁾ $C_6H_4(OCNHC_6H_5)_2$. Resorcin wird mit Phenylcyanat 10 bis 16 Stunden auf 100° erhitzt und das Reactionsproduct aus Alkohol umkrystallisirt. Trapezförmige Tafeln vom Schmelzpunkt 184°. Unlöslich in Wasser und Ligroin, leichter löslich in Alkohol und Essigäther als in Benzol, Chloroform und Aether. Beim Erhitzen von Resorcin mit Harnstoff im Kohlensäurestrom auf 250° bildet sich ein olivenbraunes amorphes Pulver, das in den meisten Lösungsmitteln unlöslich, in Eisessig sehr schwer löslich, von Alkalien aufgenommen und durch Säuren wieder ausgefällt wird. Es schmilzt unter Zersetzung über 360° und besitzt die Zusammensetzung eines Cyanursäuredioxyphenylenäthers (?) ⁶¹⁾



Resorcinäthylidenäther ⁶²⁾ $[C_6H_4(OH)_2]_2CH \cdot CH_3$. In ein auf dem Wasserbade erwärmtes Gemisch von 50 g Resorcin und 500 ccm 10proc. Schwefelsäure wird allmählig eine Lösung von Aldehyd in der 10fachen Menge 10proc. Schwefelsäure eingetragen. Die Flüssigkeit erfüllt sich mit kleinen gelben Krystallen, die nach Zusatz von 10proc. Glaubersalz abfiltrirt und mit Aether gewaschen werden. Unlöslich in Wasser, wasserfreiem Aether, Chloroform und Benzol, unter Zersetzung theilweise löslich in Alkohol. Bei 120° zerfallen sie zu einem rothen Pulver, das sich in Berührung mit Aether in grosse braune Krystalle von der Zusammensetzung $C_{28}H_{20}O_7$ verwandelt. Essigsäureanhydrid führt sie bei 140° in eine Diacetylverbindung $[C_6H_4(OCOCH_3)_2]_2CHCH_3$, Schmelzpunkt 282°, über; grosse braune Krystalle. Beim Erhitzen mit verdünnter Kalilauge im Rohr oder mit Zinkstaub auf 300° wird Resorcin regenerirt.

Bei 24 stündigem Erhitzen von Resorcin, $\frac{1}{2}$ Thl. Chloralhydrat und 4 Thle. Wasser am Rückflusskühler scheidet sich eine Verbindung von der Zusammensetzung $C_8H_6O_3$ ⁶³⁾ aus, welche aus verdünntem Alkohol in gelben Nadeln anschießt, und bei hoher Temperatur unter Zersetzung schmilzt. Wenig löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol und Essigsäure. Die alkalische Lösung schwärzt sich an der Luft. Essigsäureanhydrid liefert eine Diacetylverbindung $C_8H_4O_3(COCH_3)_2$, in Alkohol wenig lösliche Prismen vom Schmelzpunkt 159°. Die Dibenzoylverbindung bildet schwach röthliche Nadeln vom Schmelzpunkt 165° (vergl. hierüber auch ⁶⁴⁾).

Dibenzoylresorcin $C_6H_4[OCOC_6H_5]_2$ ²⁷⁾ ⁶⁴⁾. Aus Benzoylchlorid und Resorcin. Atlasglänzende Tafeln vom Schmelzpunkt 117°, schwer löslich in kaltem Alkohol.

Resorcinätherschwefelsäuren ⁶⁵⁾ $C_6H_4(OH)OSO_3H$ und $C_6H_4(OSO_3H)_2$. Nur in Form ihrer Salze beständig. Die Kaliumsalze beider Säuren bilden sich bei mehrstündigem Schütteln einer Lösung von 20 Thln. Resorcin mit 20 KOH, 25 H₂O und 45 Thln. fein gepulvertem Kaliumpyrosulfat und Erwärmen auf dem Wasserbade. Glaubersalz wird durch das doppelte Volum 90proc. Alkohols ausgefällt. Auf Zusatz von absolutem Alkohol scheidet sich resorcindischwefelsaures Kalium ab. Aus der alkoholischen Mutterlauge lässt sich nach annäherndem

Neutralisiren und Eindampfen resorcinmonoschwefelsaures Kali gewinnen. Letzteres krystallisirt in dünnen tafelförmigen Zwillingskrystallen des asymmetrischen Systems ⁷⁰⁾ und wird schon bei längerem Stehen mit Wasser in Resorcin und Kaliumsulfat gespalten.

Monomethylresorcinmonoschwefelsaures Kalium ³⁷⁾ $C_6H_4(OCH_3)OSO_3K$. 5 Thle. Monomethylresorcin werden in 2,25 Thln. Kali und wenig Wasser gelöst und unter Umschütteln und Abkühlung 5,2 Thle. Kaliumpyrosulfat zugesetzt. Nach beendeter Reaction wird Kaliumsulfat mit Alkohol, das ätherschwefelsaure Salz mit Aether gefällt. Feine, weisse, in Alkohol und Wasser lösliche Blättchen.

Resorcindischwefelsaures Kalium ⁶⁹⁾ $C_6H_4(OSO_3K)_2$. Farblose, feine, in Wasser leicht lösliche Nadelchen, die von Salzsäure in Resorcin und Schwefelsäure gespalten werden, bei 160° verwandelt es sich in resorcinsulfosaures Kali. Es tritt nach Genuss von Resorcin im Hundeharn auf.

Substitutionsproducte des Resorcins.

Halogenderivate.

Monochlorresorcin ¹¹⁾ $C_6H_3Cl(OH)_2$ entsteht bei der Einwirkung der berechneten Menge Sulfurylchlorid auf eine Lösung von Resorcin in 3 bis 4 Thln. absolutem Aether. Schmelzpunkt 89°, Siedepunkt 255° bis 256°. Leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, reducirt Silberlösung und wird durch Eisenchlorid in der Kälte blau gefärbt. Beim Schmelzen mit Kali konnte kein Triorybenzol erhalten werden.

Kaliumsalz $C_6H_3Cl(OK)_2$.

Benzoyläther, Schmelzpunkt 98°, löslich in Aether und Alkohol, unlöslich in Wasser.

Dimethyläther ¹²⁾ $C_6H_3Cl(OCH_3)_2$ entsteht beim Einleiten von Chlor in die eisessigsäure Lösung von Resorcindimethyläther und Verdunsten im Vacuum. Lange, nadelförmige Krystalle (aus Alkohol) vom Schmelzpunkt 118°.

Beim Behandeln mit Brom bildet sich Chlordibromresorcin, feine, seidenglänzende Nadeln vom Schmelzpunkt 105°. Eine isomere Verbindung, Schmelzpunkt 86°, entsteht beim Behandeln von $C_6H_3Br_2Cl_2O_2$ mit Natriumbisulfid ¹³⁾.

Dichlorresorcin ¹¹⁾ $C_6H_2Cl_2(OH)_2$. Aus 2 Mol. Sulfurylchlorid und 1 Mol. Resorcin. Krystallisirt aus Wasser in leicht löslichen rhombischen Prismen vom Schmelzpunkt 77°, Siedepunkt 249°. Verhält sich wie Monochlorresorcin. Brom liefert ein bei 100° schmelzendes Dichlormonobromresorcin. Benzoylchlorid, eine in farnkrautartig gruppirten Prismen krystallisirende Benzoylverbindung vom Schmelzpunkt 127°. Das Anhydrid einer Monosulfosäure ($C_6HCl_2[OH]_2SO_3$)₂O entsteht beim Behandeln mit Sulfuryloxychlorid (unlöslich in Wasser, Weingeist und Aether) und wird von Kalilauge etc. in eine in Wasser und Alkohol leicht lösliche Dichlorresorcinsulfosäure resp. deren Salze übergeführt. Der Dimethyläther ¹²⁾ bildet sich bei längerem Einleiten von Chlor in die Lösung von Resorcindimethyläther in Eisessig, bis die Farbe in Lichtgelb umschlägt. Oelig, zersetzt sich beim Erhitzen.

Substitutionsproducte: ¹⁾ A. Fèvre, Compt. rend. 96, p. 790; Bl. 39, p. 585. —

²⁾ Bindschedler u. Busch, D. R. P. Nr. 14622. — ³⁾ Walker, Ber. 17, S. 401. —

⁴⁾ B. Aronheim, Ber. 12, S. 30. — ⁵⁾ P. Weselsky u. R. Benedikt, Monatsh. Chem.

1, S. 896. — ⁶⁾ St. v. Kostanecki, Ber. 20, S. 3146. — ⁷⁾ Ch. de la Harpe u.

Fred. Reverdin, Ber. 21, S. 1405. — ⁸⁾ Fitz, Ber. 8, S. 631. — ⁹⁾ Heinrich

Goldschmidt u. Julius Strauss, Ber. 20, S. 1607. — ¹⁰⁾ St. v. Kostanecki, Ber.

20, S. 3133. — ¹¹⁾ G. Reinhard, J. pr. Chem. [2] 17, S. 322. — ¹²⁾ M. Hönic, Ber. 11,

S. 1037. — ¹³⁾ R. Benedikt, Monatsh. Chem. 4, S. 223. — ¹⁴⁾ J. Stenhouse u. Ch.

E. Groves, Ber. 13, S. 1307. — ¹⁵⁾ H. Claassen, Ber. 11, S. 1341. — ¹⁶⁾ K. Kariof,

Ber. 13, S. 1677. — ¹⁷⁾ J. Stenhouse, Ann. Chem. 163, S. 182. — ¹⁸⁾ C. Lieber-

mann u. Dittler, Ann. Chem. 169, S. 265. — ¹⁹⁾ A. Baeyer, Ann. Chem. 183, S. 57.

— ²⁰⁾ A. W. Hofmann, Ber. 8, S. 64. — ²¹⁾ Ferd. Tiemann u. A. Parrisius,

Ber. 13, S. 2385. — ²²⁾ J. Zehenter, Monatsh. Chem. 2, S. 468. — ²³⁾ S. Gabriel,

Ber. 12, S. 1640. — ²⁴⁾ Typke, Ber. 10, S. 1578. — ²⁵⁾ Hlasiwetz u. Barth,

Ann. Chem. 130, S. 357. — ²⁶⁾ R. Benedikt, Monatsh. Chem. 1, S. 368. — ²⁷⁾ Bir-

baum u. Lurie, Ber. 14, S. 1753. — ²⁸⁾ Benedikt, Ber. 11, S. 2170. — ²⁹⁾ J.

Zehenter, Monatsh. Chem. 8, S. 293. — ³⁰⁾ Schiaparelli u. Abelli, Ber. 16, S. 872.

— ³¹⁾ G. Errero, Gazz. chim. 15, p. 261. — ³²⁾ K. Hazura u. P. Julius, Monatsh.

Chem. 5, S. 188. — ³³⁾ R. Benedikt u. v. Hübl, Monatsh. Chem. 2, S. 323. —

³⁴⁾ E. Lippmann u. F. Fleissner, Monatsh. Chem. 6, S. 814. — ³⁵⁾ E. Lippmann u.

F. Fleissner, Monatsh. Chem. 7, S. 98. — ³⁶⁾ P. G. W. Typke, Ber. 16, S. 552. —

Trichlorresorcin $C_6HCl_3(OH)_2$. Resorcin wird mit überschüssigem Sulfurylchlorid auf 100° erwärmt¹¹⁾, besser mit Chlor in 2½ Thln. Eisessig unter dem Siedepunkt der Flüssigkeit behandelt, bis eine Probe beim Abkühlen fest wird¹²⁾. Nach dem Umkrystallisiren aus heissem Wasser bildet es feine Nadeln vom Schmelzpunkt 83°, schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Bei der Oxydation mit Ferricyankalium in Alkohol bilden sich geringe Mengen einer gelben Substanz vom Schmelzpunkt ca. 60° (Trichlorresochinon? ¹⁴⁾).

Vermuthlich identisch mit obiger Verbindung ist ein Product, das sich beim Behandeln einer wässrigen Resorcinlösung mit Chlor bildet¹¹⁾ (Schmelzpunkt 73°) und auch bei Einwirkung von Kaliumbisulfat auf Pentachlorresorcin erhalten wurde¹⁵⁾ (Schmelzpunkt 69°).

Brom in verdünnter Salzsäure liefert Trichlorresorcinbrom $C_6HCl_3(OBr)_2$, kleine gelbliche Krystalle vom Schmelzpunkt 100° (aus Chloroform¹³⁾), die durch Reductionsmittel in Trichlorresorcin zurückverwandelt werden.

Tetrachlorresorcindipropyläther(?). Entsteht beim Einleiten von Chlor in die eisessigsäure Lösung des Resorcindipropyläthers. Oelig, leicht löslich in Alkohol etc. Zersetzt sich beim Erhitzen¹⁶⁾.

Pentachlorresorcin

$C_6HCl_5O_2 = C_6HCl_3(OCl)_2$ (oder $Cl_2C_6HCl_3\begin{smallmatrix} O-O \\ | \quad | \\ O-O \end{smallmatrix}C_6HCl_3Cl_2$) (?). In 40 Thln. Salzsäure, spec. Gew. 1,17, werden unter Abkühlung allmählig abwechselnd 5 Thle. chloresaures Kali und eine Lösung von 2 Thln. Resorcin in 8 Thle. Salzsäure eingetragen. Die nach 20 stündigem Stehen abgeschiedenen Krystalle werden aus Schwefelkohlenstoff umkrystallisirt¹⁷⁾, Schmelzpunkt 92,5°. Dimorph, geht beim Liegen an der Luft in eine bei 65° schmelzende Modification über, die auch beim Lösen von Pentabromresorcin in heissem Wasser entsteht¹⁸⁾. Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether, leicht in Schwefelkohlenstoff, Ligroin und Benzol. Die Verbindung kann ohne Zersetzung zum Sieden erhitzt werden¹⁹⁾. Aus Jodkalium macht sie Jod frei, salpetersaures Silber erzeugt einen Niederschlag von Chlorsilber. Kaliumbisulfat reducirt zu Trichlorresorcin. Aldehyd und Ameisensäure sind ohne Einwirkung¹⁹⁾.

Monobromresorcin ²⁰⁾ $C_6H_5(OH)_2Br$. Bildet sich beim Kochen von Brom- α -dioxybenzoesäure mit ca. 50 Thln. Wasser. Säulensförmige Krystalle vom Schmelzpunkt 91°. Leicht löslich in Aether und Wasser, schwerer in Alkohol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Benzol und Ligroin.

Monobromresorcindipropyläther¹⁶⁾ $C_6H_5Br(OC_3H_7)_2$ entsteht auf Zusatz von Brom in Eisessig zu einer eisessigsäuren Lösung von Resorcindipropyläther bis zum geringen Vorwalten des Broms. Feine, seidenglänzende Krystalle vom Schmelzpunkt 70° bis 71°, sublimirbar, leicht löslich in Alkohol und Eisessig, schwer in Wasser.

Dibromresorcin $C_6H_2Br_2(OH)_2$. Durch Spaltung von Eosin mit Natronlauge (1:1) bei 140°. Der angesäuerten filtrirten Lösung wird das Dibromresorcin durch Aether entzogen¹⁹⁾ ²⁰⁾. Nadeln vom Schmelzpunkt 92° bis 93°. Sehr leicht

³⁷⁾ R. Hönig, Ber. 11, S. 1041. — ³⁸⁾ Weselsky, Ann. Chem. 174, S. 111. —

³⁹⁾ Weselsky, Ann. Chem. 164, S. 7. — ⁴⁰⁾ Weselsky u. Benedikt, Monatsh. Chem. 1, S. 898. — ⁴¹⁾ V. Merz u. G. Zetter, Ber. 12, S. 2037. — ⁴²⁾ Stenhouse, Ann. Chem. 141, S. 224. — ⁴³⁾ Böttger u. Will, Ann. Chem. 58, S. 269. —

⁴⁴⁾ Chevreul, Gilbert's Ann. 44, S. 148. — ⁴⁵⁾ Bothe, Ann. Chem. 72, S. 311. —

⁴⁶⁾ Gorup, Ann. Chem. 183, S. 336. — ⁴⁷⁾ Bantlin, Ber. 11, S. 2101. — ⁴⁸⁾ R. Henriques, Ann. Chem. 215, S. 340. — ⁴⁹⁾ Stenhouse, JB. 1871, S. 477. — ⁵⁰⁾ P. Griess, Ber. 7, S. 1224. — ⁵¹⁾ Stenhouse, Ann. Chem. 171, S. 311. — ⁵²⁾ A. Michael u. Th. H. Norton, Ber. 9, S. 1752. — ⁵³⁾ H. Claassen, Ber. 11, S. 1443. —

⁵⁴⁾ Degener, J. pr. Chem. [2] 20, S. 324. — ⁵⁵⁾ Stenhouse u. Groves, Ann. Chem. 188, S. 358. — ⁵⁶⁾ St. v. Kostanecki u. B. Feinstein, Ber. 21, S. 3122. — ⁵⁷⁾ St. v. Kostanecki, Ber. 20, S. 3117. — ⁵⁸⁾ Schreder, Ann. Chem. 158, S. 247. —

⁵⁹⁾ E. Nölting u. E. v. Salis, 15, S. 1863. — ⁶⁰⁾ R. Meyer u. H. Kreis, Ber. 16, S. 1329. —

⁶¹⁾ W. Will u. W. Pukall, Ber. 20, S. 1119. — ⁶²⁾ W. Pukall, Ber. 20, S. 1136. — ⁶³⁾ H. Salkowski, Ber. 8, S. 637. — ⁶⁴⁾ Hlasiwetz, JB. 1856, S. 698. — ⁶⁵⁾ Erdmann, Ann. Chem. 60, S. 245. — ⁶⁶⁾ E. Nölting u. Collin, Ber. 17, S. 259. —

⁶⁷⁾ Baar, Ber. 21, S. 1546. — ⁶⁸⁾ J. Schreder, Ann. Chem. 163, S. 297. — ⁶⁹⁾ C. Liebermann u. St. v. Kostanecki, Ber. 17, S. 876. — ⁷⁰⁾ St. v. Kostanecki, Ber. 21, S. 3109. — ⁷¹⁾ H. Fischer, Monatsh. Chem. 2, S. 331. — ⁷²⁾ Piccard u. Humbert, Ber. 9, S. 1479. — ⁷³⁾ Tedeschi, Ber. 12, S. 1267. — ⁷⁴⁾ Limpricht, Ber. 8, S. 290. — ⁷⁵⁾ Piccard u. Humbert, Ber. 10, S. 182. — ⁷⁶⁾ Hazura, Monatsh. Chem. 4, S. 610; Ber. 16, S. 2516.

löslich in Alkohol, Aether und Benzol, schwer in kaltem, leichter in heissem Wasser. Die wässrige Lösung wird durch Eisenchlorid vorübergehend violett gefärbt.

Der Methyläther $C_6H_2Br_2(OCH_3)_2$ bildet sich beim Eintragen von Brom in geringem Ueberschuss in eine eisessigsäure¹⁹⁾ oder alkoholische²¹⁾ Lösung von Resorcin. Feine, zu einem krystallinischen Pulver zerfallende Nadeln (aus Alkohol vom Schmelzpt. 141^0). Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Aether und Benzol.

Ein vielleicht hiermit isomeres Dibromresorcin²²⁾ entsteht bei mehrstündigem Kochen von Dibromdioxybenzoesäure (aus α -Dioxybenzoesäure) mit 30 Thln. Wasser. Lange Nadeln vom Schmelzpunkt 83^0 bis 85^0 . Eisenchlorid ruft eine vorübergehende schwach violette Färbung, dann einen rothbraunen Niederschlag hervor, Chlorkalklösung vorübergehende Gelbfärbung. Mit Bleiacetat entsteht ein weisser Niederschlag. Ein hiervon verschiedenes Dibromresorcin²³⁾ bildet sich bei Einwirkung von Brom auf in Schwefelkohlenstoff vertheiltes Resorcin und bleibt beim Verdunsten der schnell filtrirten Lösung als weisse Krystallmasse vom Schmelzpunkt 110^0 bis 112^0 zurück. Leicht löslich in Alkalien, Alkohol und Aether, schwer in kaltem Wasser. Sublimirt im Kohlensäurestrom fast unzersetzt bei 120^0 bis 130^0 .

Dibromresorcindiacetsäure²³⁾ (Phenylendioxacetsäure) $C_6H_2Br_2(OCH_2CO_2H)_2$. Brom fällt aus der wässrigen Lösung der Resorcindiacetsäure ein weisses Pulver, das aus Alkohol in weissen, seidenglänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt 249^0 bis 250^0 krystallisirt.

Tribromresorcin $C_6HBr_3(OH)_2$ bildet sich bei allmählichem Zufügen von Brom zu einer Lösung von Resorcin in Eisessig [1:5]¹⁸⁾ bei der Zersetzung von Dioxytribromazobenzol²⁴⁾, und wird am einfachsten dargestellt durch Einwirkung von Brom auf wässrige Resorcinlösung und Unkrystallisiren des zunächst entstandenen Tribromresorcinbroms $C_6HBr_3(OBr)_2$ aus verdünntem Alkohol²⁵⁾. Feine, weisse Nadeln vom Schmelzpunkt 104^0 , leicht löslich in Alkohol, schwer in Wasser. Beim Behandeln mit Chlor in wässriger Salzsäure entsteht

Dichlortribromresorcin¹³⁾ $C_6HClBr_2(OBr)(OCl)$, gelbe Krystalle aus Chloroform.

Der Monomethyläther $C_6HBr_3(OH)(OCH_3)$ entsteht bei directem Bromiren von Resorcinmonomethyläther in Eisessig²¹⁾ 26), Schmelzpunkt 104^0 , leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. Resorcindiacetat liefert mit Bromwasser unter Abspaltung von 1 Mol. Essigsäure

Tribrommonoacetylresorcin $C_6HBr_3(OH)OCOCH_3$, leicht löslich in Schwefelkohlenstoff und heissem Wasser, Schmelzpunkt 114^0 , das von Kalilauge zu Tribromresorcin verseift, von Essigsäureanhydrid in die Diacetylverbindung überführt wird. Letztere bildet sich auch beim Kochen von Tribromresorcinbrom mit Essigsäureanhydrid, löst sich leicht in Alkohol, Aether und Benzol, schwerer in Wasser, und schmilzt bei 108^0 15).

Tetrabromresorcin $C_6Br_4(OH)_2$ bildet sich beim Erwärmen von Tribromresorcinbrom $C_6HBr_3(OBr)_2$ mit concentrirter Schwefelsäure¹⁵⁾, krystallisirt aus verdünntem Alkohol in kleinen Nadeln vom Schmelzpunkt 167^0 26) und löst sich schwer in Wasser, leicht in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. Essigsäureanhydrid führt es in seine bei 169^0 schmelzende Diacetylverbindung $C_6Br_4(OCOCH_3)_2$ über, die sich nicht in Wasser, leicht in heissem Alkohol und Aether löst. Eine Tetrabromresorcincarbonat⁵⁹⁾ genannte Verbindung $C_6Br_4\begin{smallmatrix} O \\ \diagup \quad \diagdown \\ CO \end{smallmatrix}$ wurde bei Einwirkung von Brom auf eine eisessigsäure Lösung von Resorcincarbonat in der Wärme als hellrothe, in Aether leicht lösliche, amorphe Masse erhalten.

Pentabromresorcin (Tribromresorcinbrom) $C_6HBr_5O_2 = C_6HBr_3(OBr)_2$ bildet sich bei directer Einwirkung von flüssigem Brom auf eine wässrige, concentrirte Resorcinlösung¹⁷⁾. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether und Schwefelkohlenstoff, aus dem es in schön ausgebildeten, grossen, tetragonalen Prismen krystallisirt, $a:c = 1:1,6458$ 18), Schmelzpunkt $113,5^0$. Die Verbindung verliert leicht 2 Atome Brom und wird von Reductionsmitteln, verdünnte Jodwasserstoffsäure¹⁷⁾, Zinnchlorür, Schwefelwasserstoff, heissem absoluten Alkohol²⁶⁾, Aldehyd oder heisser Ameisensäure¹⁵⁾, in Tribromresorcin übergeführt. Dieselbe Umwandlung findet statt beim Schmelzen mit Phenol oder Anilin unter gleichzeitiger Bildung von Tribromphenol, bezw. Tribromanilin. Beim Kochen mit verdünnter Kalilauge findet vollständige Zersetzung unter Bildung von Bromoform statt. In alkoholischer Lösung mit Silbernitrat behandelt, liefert es Jodsilber und Tribromresochinon $C_6HBr_3O_2$, vermuthlich $C_6HBr_3(OBr)-O$, das von Zinn und Salz-

säure zu Tetrabromdiresorcin $\begin{matrix} \text{C}_6\text{HBr}_2(\text{OH})_2 \\ \text{C}_6\text{HBr}_2(\text{OH})_2 \end{matrix}$ reducirt wird. Dasselbe Chinon-derivat entsteht glatt beim Erhitzen von Pentabromresorcin auf 160° ¹⁸⁾, es krystallisirt aus Alkohol in kleinen, orangegelben Nadeln, die sich nicht in Wasser, schwer in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, leicht in Alkohol lösen, bei 160° schmelzen und sich bei höherem Erhitzen (220° bis 230°) unter Bromabspaltung in eine amorphe Verbindung $\text{C}_{12}\text{H}_2\text{Br}_4\text{O}_4$ zersetzen²⁰⁾.

Hexabromresorcin $\text{C}_6\text{Br}_6\text{O}_2 = \text{C}_6\text{Br}_4(\text{OBr})_2$ bildet sich bei Einwirkung von Brom auf in Wasser fein vertheiltes Tetrabromresorcin²⁶⁾. Monokline Krystalle vom spec. Gew. 3,188, schmilzt bei 136° und wird von kochendem Alkohol sowie von Zinn und Salzsäure reducirt.

Monojodoresorcin⁵¹⁾ $\text{C}_6\text{H}_3\text{J}(\text{OH})_2$ bildet sich bei allmählichem Eintragen von 110 Thln. Bleioxyd in eine Lösung von 10 Thln. Resorcin in 24 Thln. Jod in 60 Thle. Aether. Rhomboëdrische Prismen vom Schmelzpunkt 67° .

Trijodoresorcin $\text{C}_6\text{H}_3\text{J}_3(\text{OH})_2$. Eine wässrige Lösung von Resorcin wird mit flüssigem Chlorjod versetzt so lange, als sich rosenrothes Trijodoresorcin abscheidet⁵²⁾, oder in eine Lösung von Jodkalium (8 Thle.) und Kaliumjodat ($1\frac{1}{2}$ Thle.) eingetragen, oder man versetzt eine wässrige alkalische Resorcinlösung mit Jodkalium (6 bis 7 Mol.) und der berechneten Menge Chlorkalk, und säuert mit Salzsäure an⁵⁴⁾. Das ausgeschiedene Trijodoresorcin wird in alkoholischer Lösung durch etwas Kaliumbisulfit entfärbt. Es löst sich nicht in kaltem, schwer in heissem Wasser, leicht in Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff, und krystallisirt daraus in langen, meist bräunlich oder rosenroth gefärbten Nadeln, die bei 154° schmelzen und bei weiterem Erhitzen verkohlen. Durch zweistündiges Kochen mit Essigsäureanhydrid entsteht Diacetyltrijodoresorcin⁵³⁾, glänzende Nadeln vom Schmelzpunkt 170° , durch Erhitzen mit Salpetersäure bildet sich Styphninsäure.

Mononitroresorcin $\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)(\text{OH})_2$.

Bei der Einwirkung von salpetrige Säure enthaltender Salpetersäure auf eine ätherische Lösung von Resorcin bilden sich neben Diazoresorcin zwei isomere Nitroresorcin, die der filtrirten Lösung durch Schütteln mit Kalilauge entzogen und nach dem Ansäuern durch Destillation mit Wasserdampf von einander getrennt werden⁵⁾. Das mit Wasserdämpfen flüchtige Nitroresorcin besitzt die Constitution $\text{OH}:\text{NO}_2:\text{OH} = 1:2:3$ ⁷⁾; es bildet orangerothe, intensiv nach o-Nitrophenol riechende Prismen, schmilzt bei 85° und ist destillirbar, Brom führt es in Dibromnitroresorcin⁶⁾, Schmelzpunkt 117° , salpetrige Säure in Nitronitrosoresorcin⁷⁾ über. Der Monomethyläther $\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)(\text{OH})(\text{OCH}_3)$ wird in derselben Weise aus Resorcinmono- oder -dimethyläther dargestellt, wie Nitroresorcin aus Resorcin, oder durch Aetherificiren von Nitroresorcin mit ätherschwefelsaurem Kali. Schmelzpunkt 95° . Leicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Der Aethyläther $\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)(\text{OH})(\text{OC}_2\text{H}_5)$ schmilzt bei 79° . Schwefelgelbe, intensiv riechende Nadeln, schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether.

Das mit Wasserdämpfen nicht flüchtige Nitroresorcin krystallisirt in citronengelben, haarfeinen Nadeln⁵⁾. Es entsteht auch beim Nitriren von Dibenzoylresorcin und Verseifen des gebildeten Nitroäthers^{30) 31)}. Es schmilzt bei 115° und besitzt die Constitution $\text{OH}:\text{OH}:\text{NO}_2 = 1:3:4$.

Sein neutrales Bariumsalz krystallisirt in orangerothen Krystallen von der Zusammensetzung $\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2\text{O}_2\text{Ba} + 5\text{H}_2\text{O}$. Saure, in goldgelben Nadelchen krystallisirende Salze entstehen daraus durch Einwirkung von Kohlensäure. Sie besitzen die Zusammensetzung $[\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)(\text{OH})\text{O}]_2\text{Ba} + \text{H}_2\text{O}$ und $\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2\text{O}_2\text{Ba} + 2\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)(\text{OH})_2 + 2\text{H}_2\text{O}$.

Ein Monomethyläther $\text{C}_6\text{H}_3(\text{OCH}_3)(\text{OH})(\text{NO}_2)$ bildet sich bei Einwirkung von rother Salpetersäure auf Resorcinäther oder von salpetriger Säure auf Mononitrosoresorcinmonomethyläther. Gelbliche Blätter vom Schmelzpunkt 144° . Der analog dargestellte Aethyläther schmilzt bei 131° und liefert mit Brom ein bei 69° schmelzendes Dibromderivat. Benzoylchlorid erzeugt ein bei 111° schmelzendes Mononitrodibenzoylresorcin³¹⁾, das auch bei der Behandlung von Dibenzoylresorcin mit Salpeterschwefelsäure entsteht³⁰⁾, Salpetersäure (spec. Gew. 1,40) liefert Trinitrodibenzoylresorcin $\text{C}_6\text{H}_3\text{NO}_2(\text{OCOC}_6\text{H}_4\text{NO}_2)_2$, Schmelzpunkt 123° bis 124° , welches beim Verseifen in Metanitrobenzoesäure und Nitroresorcin zerfällt³¹⁾. Der Diacetyläther $\text{C}_6\text{H}_3\text{NO}_2(\text{OCOCH}_3)_2$ schmilzt bei 90° bis 91° und geht bei Einwirkung von Brom in bei 147° bis 148° schmelzendes Dibromnitroresorcin über³¹⁾. Bei vorsichtiger Einwirkung von Brom auf die ätherische Lösung des Nitroresorcins bildet sich Bromnitroresorcin, das auch bei Einwirkung von rother Salpetersäure auf Tribromresorcin in ätherischer Lösung erhalten wird³⁹⁾.

Goldgelbe Blättchen vom Schmelzpunkt 147° . Das Bariumsalz $[C_6H_2(NO_2)_2(OH)_2]_2Ba + 4H_2O$ bildet kleine, orangegelbe, in Wasser schwer lösliche Blättchen; der Aethyläther⁴⁰⁾ gelbe, bei 114° schmelzende Nadeln. In alkoholischer Lösung mit Jod und Quecksilberoxyd behandelt, entsteht Dijodnitroresorcin³⁸⁾. Goldgelbe Nadeln. Concentrirte Schwefelsäure verwandelt das Nitroresorcin in der Kälte in Dinitroresorcinäther³³⁾ $(C_6H_3NO_2OH)_2O$, das aus heissem Wasser wasserfrei in hell rosarothern Nadeln oder mit 1 Mol. H_2O in braunrothen Warzen krystallisirt. Schwer löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether, bräunt sich bei 170° und verkohlt bei stärkerem Erhitzen.

Bariumsalze $Ba(C_{12}H_7N_2O_7)_2 + 2H_2O$ } Braungelbe Nadeln, leicht löslich in Wasser.
 $BaC_{12}H_5N_2O_7 + 5\frac{1}{2}H_2O$ }
 Salpetrige Säure ist ohne Einwirkung auf 1, 3, 4 Nitroresorcin⁷⁾.

Dinitroresorcin $C_6H_2(NO_2)_2(OH)_2$, $OH:NO_2:OH:NO_2 = 1:2:3:4$. Fein gepulvertes Dinitroresorcin wird in 10 Thln. Aether aufgeschlämmt mit salpetriger Säure bis zur völligen Lösung behandelt; die ätherische Lösung, durch Schütteln mit Wasser von Salpetersäure befreit, hinterlässt beim Verdunsten Dinitroresorcin, das nach Waschen mit kaltem Wasser aus verdünntem Weingeist umkrystallisirt wird³³⁾. Auch bei Einwirkung von Salpetersäure nach der Vorschrift von Stenhouse und Groves⁵⁴⁾ bildet es sich in guter Ausbeute aus Dinitroresorcin⁵⁶⁾. Dieselbe Verbindung entsteht beim Kochen von Dinitrodimethylamidophenol³⁴⁾ oder von Dinitroamidophenol⁵⁵⁾ mit verdünnter Kalilauge. Hellgelbe Blättchen vom Schmelzp. 142° , theilweise sublimirbar, verpufft bei stärkerem Erhitzen und wird von Salpetersäure in Styphninsäure übergeführt. Ammoniumsalz; rothgelbe, sammetglänzende Drusen.

Bariumsalz $C_6H_2(NO_2)_2O_2Ba$; kleine, gelbe Nadeln.

Kaliumsalz $C_6H_2(NO_2)_2(OK)_2 + \frac{1}{2}H_2O$; orangegelbe, leicht lösliche Prismen, unlöslich in Alkohol⁵⁶⁾.

Silbersalz; hellrother, in Wasser schwer löslicher Niederschlag.

Ein Monoäthyläther dieser (?) Verbindung bildet sich beim Auflösen von Mononitroresorcinäthyläther in concentrirter Salpetersäure⁴⁾. Dasselbe krystallisirt aus Wasser in langen, bei 75° schmelzenden Nadeln, die sich schwer in kaltem, leichter in heissem Wasser mit intensiv gelber Farbe lösen.

Durch Erhitzen mit concentrirtem wässerigen Ammoniak bei 115° geht Dinitroresorcin in Dinitrometaphenylendiamin über⁶⁷⁾.

Isodinitroresorcin $C_6H_2(NO_2)_2(OH)_2$, $OH:OH:NO_2:NO_2 = 1:3:4:6$ ⁵⁷⁾. Diacetylresorcin löst sich in kalter rauchender Salpetersäure (4 bis 5 Vol.) zu einem Gemenge von wenig (schon durch verdünnte Kalilauge verseifbarem) Dinitrodiacetylresorcin, welches durch halbstündiges Kochen mit 70 proc. Salzsäure verseift wird, Dinitroresorcin und Styphninsäure, welche durch Umkrystallisiren aus viel heissem Wasser getrennt werden³⁶⁾. Die Verbindung bildet sich ferner beim Erwärmen des Dinitrodiazoresorcins mit alkoholischer Kalilauge⁵⁵⁾. Schwach gelb gefärbte, glasglänzende Prismen aus Essigäther, die bei $212,5^{\circ}$ (214° ³⁰⁾ schmelzen, leicht in Aether, Chloroform und heissem Eisessig, schwierig in Benzol, Alkohol und siedendem, gar nicht in kaltem Wasser löslich sind. Sublimirt bei langsamem Erhitzen in speersförmigen Nadeln. Intensiv gelb färbend, starke Säure. Wird durch starke Salpeterschwefelsäure schon beim Stehen in der Kälte in Styphninsäure übergeführt⁵⁶⁾.

Ammoniumsalz $C_6H_2(NO_2)_2(ONH_4)_2$, gelbbraune, im reflectirten Licht bläuliche, in Wasser ziemlich schwer lösliche Nadeln.

Bariumsalz, saures $(C_6H_2(NO_2)_2OH)_2Ba$, durch kurzes Erwärmen von Dinitroresorcin mit Bariumcarbonat. Goldgelbe Nadelchen, löslich in heissem Wasser.

Neutrales $C_6H_2(NO_2)_2O_2Ba$. Durch längeres Kochen von Dinitroresorcin mit kohlensaurem Baryt. Dichroitische, schwer lösliche, dunkelgelbe Tafelchen.

Silbersalz $C_6H_2(NO_2)_2(OAg)_2$. Braunrothe, verfilzte Nadelchen. Explodirt beim Erhitzen wie auch die vorhergehenden.

Der Dimethyläther dieses (?) Dinitroresorcins bildet sich beim Behandeln der eisessigsauren Lösung des Dimethylresorcins mit concentrirter Salpetersäure in der Kälte. Rothbraune, in Wasser unlösliche, in Alkohol und Aether leicht lösliche Krystalle (aus verdünntem Alkohol) vom Schmelzpunkt 67° .

Bromdinitroresorcin³⁶⁾ bildet sich beim Kochen der essigsauren Lösung des Isodinitroresorcins mit Brom, das aus starker Essigsäure in schwefelgelben Nadeln vom Schmelzpunkt $192,5^{\circ}$ krystallisirt. Eine hiermit vielleicht identische Verbindung¹⁾ entsteht beim Erwärmen auf 60° von Dibromnitroresorcin mit 50 Thln. verdünnter Salpetersäure 1,38 (1:4). Orangerothe Nadeln vom Schmelzpunkt 193° , wenig löslich in Wasser, Alkohol und Benzol, besser in heissem

Alkohol und Chloroform, leicht in Aceton. Essigsäureanhydrid liefert ein in kleinen Prismen krystallisirendes, bei 135° schmelzendes Acetylderivat.

Ammoniumsalz $C_6HBr(NO_2)_2(OH)_2 + H_2O$. Gelbe Nadeln von schwach violettem Reflex. — Bariumsalz $C_6HBr(NO_2)_2O_2Ba + 3H_2O$. Kleine, in Wasser schwer lösliche Prismen. — Kaliumsalz $C_6HBr(NO_2)_2(OK)_2 + 1\frac{1}{2}H_2O$. Kleine, leicht lösliche, röthliche Nadeln. — Natriumsalz $C_6HBr(NO_2)_2(ONa)_2$. Dunkelrothe Tafeln aus verdünntem Alkohol.

Trinitroresorcin [Styphninsäure, Oxypikrinsäure, von Chevreul⁴⁴⁾ entdeckt, fast gleichzeitig von Erdmann⁶⁵⁾, Böttger und Will⁴⁸⁾ beschrieben] $C_6H(NO_2)_3(OH)_2$, $OH:NO_2:OH:NO_2:NO_2 = 1:2:3:4:5$ ⁶⁶⁾. Endproduct der Nitrirung des Resorcins, bildet sich bei Einwirkung von concentrirter Salpetersäure auf Resorcin, sowie auf eine Anzahl von Holzfarbstoffen, welche bei der Spaltung Resorcin liefern; desgl. gehen viele aromatische Verbindungen bei mergischer Nitrirung zum Theil in Trinitroresorcin über.

Darstellung. 1) Resorcin wird in 5 bis 6 Thln. concentrirter Schwefelsäure von 40° aufgelöst und bei 10° bis 12° mit 4 Thln. Salpetersäure behandelt, wobei man Anfangs Säure von 10 Proc. Wassergehalt, dann concentrirte, zuletzt rauchende Salpetersäure anwendet. Nach 24stündigem Stehen wird das Reactionsproduct in das 1½- bis 2fache Volum Wasser gegossen und die ausgefallene Styphninsäure mit Wasser gewaschen. Ausbeute 90 bis 95 Proc. des Resorcins¹¹⁾. 2) Man trägt in 20 Vol. Salpetersäure vom spec. Gew. 1,36 (in einer Retorte) allmählig 120 Vol. concentrirte Sappanholzextract ein und verdampft nach mehrstündigem Digeriren zur Syrupconsistenz. Der Syrup wird allmählig in 4 Vol. concentrirte heisse Salpetersäure vom spec. Gew. 1,45 eingetragen, mit im Ganzen 8 Vol. Salpetersäure 4 bis 5 Stunden digerirt, worauf ca. 3 Vol. abdestillirt werden. Aus dem Rückstande wird durch Wasser die gebildete Styphninsäure gefällt und durch Umkrystallisiren aus Wasser und Ueberführen in ihr Kaliumsalz gereinigt⁴²⁾. In ähnlicher Weise bildet sie sich bei der Nitrirung von Fernambukholzextract (bis 18 Proc.)⁴³⁾⁴⁴⁾, Ammoniakgummi, Galbanum, Sagapenum, *Asa foetida*, Sandel- und Gelbholzextract⁴⁵⁾, von Peucedanin⁴⁶⁾, von Ostruthin⁴⁶⁾, Euxanthon⁶⁶⁾. Ferner entsteht sie bei längerer Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf m-Nitrophenol⁴⁷⁾, auf β- und γ-Trinitrophenol⁴⁸⁾, beim Behandeln von Resorcin⁴⁹⁾, Diacetylresorcin⁴¹⁾, Trijodresorcin⁵⁰⁾, Dinitro- und Isodinitroresorcin⁵⁶⁾ (woraus ihre Constitution folgt) mit Salpeterschwefelsäure. Auch o-Nitrobenzoesäure⁵⁰⁾, sowie eine Reihe anderer aromatischer Verbindungen liefern bei analoger Behandlung etwas Styphninsäure.

Dieselbe krystallisirt aus verdünntem Alkohol in grossen schwefelgelben Krystallen des hexagonalen⁶⁸⁾ Systems $a:c = 1:1,60553$, die bei 175,5° schmelzen und bei schnellem Erhitzen verpuffen. Sie löst sich leicht in Alkohol und Aether, schwieriger in Wasser (bei 14° in 156 Thln., bei 62° in 88 Thln.) und wird daraus durch starke Säuren gefällt; sie schmeckt stark adstringirend (*στυφνός*) und färbt Haut und thierische Faser intensiv gelb. Brom in essigsaurer Lösung erzeugt Brompikrin, in wässriger daneben Dibromnitroäthylen⁴¹⁾. Mit einigen Kohlenwasserstoffen giebt sie Additionsproducte, so mit Naphtalin $C_{10}H_8 + C_6H(NO_2)_3(OH)_2$, Schmelzpunkt 159°⁵⁹⁾, mit Basen und Metallen explosive Salze⁴⁵⁾, in denen sie als starke zweibasische Säure auftritt.

Ammoniumsalz $C_6H(NO_2)_3(OH)_2$, orangefarbene Nadeln; $C_6H(NO_2)_3(OH)ONH_4$, hellgelbe, plattgedrückte Nadeln, schwerer löslich als das neutrale Salz.

Bariumsalz $C_6H(NO_2)_3O_2Ba + 3H_2O$ ⁶⁰⁾, + H_2O ⁶³⁾. Kleine, gelbe, auch in siedendem Wasser sehr schwer lösliche Prismen. Explodirt heftig beim Erhitzen.

Bleisalz $C_6H(NO_2)_3O_2Pb + Pb(OH)_2$. Hellgelber, flockiger Niederschlag, durch Fällen von Bleizucker mit Styphninsäure erhalten.

Calciumsalz $C_6H(NO_2)_3O_2Ca + 3\frac{1}{2}H_2O$. Hellgelbe, warzenförmig gruppirte, leicht lösliche Nadeln.

Kaliumsalz $C_6H(NO_2)_3(OK)_2 + \frac{1}{2}H_2O$ ⁴¹⁾⁸⁴⁾. Orangegelbe, ziemlich schwer lösliche Nadeln, unlöslich in Potaschelösung.

Kobaltsalz $C_6H(NO_2)_3O_2Co + 3\frac{1}{2}H_2O$. Hellbräunliche, leicht lösliche Nadeln. Doppelsalz mit styphninsäurem Kali $C_6H(NO_2)_3O_2Co + C_6H(NO_2)_3(OK)_2 + H_2O$. Harte, braune Krystalle.

Kupfersalz $C_6H(NO_2)_3O_2Cu + 4H_2O$; lange, hellgrüne Nadeln. Kaliumdoppelsalz $C_6H(NO_2)_3O_2Cu + C_6H(NO_2)_3(OK)_2 + 4H_2O$; feine, braune Nadeln. Ammoniumdoppelsalz $C_6H(NO_2)_3O_2Cu + C_6H(NO_2)_3(ONH_4)_2 + 7H_2O$; bräunlich violette Nadeln.

Mangansalz $C_6H(NO_2)_3O_2Mn + 12H_2O$. Grosse, hellgelbe, sehr leicht lösliche Tafeln.

Natriumsalz $C_6H(NO_2)_3(ONa)_2 + 2\frac{1}{2}H_2O$. Hellgelbe, leicht lösliche Nadeln.

Nickelkaliumsalz $C_6H(NO_2)_3O_2Ni + C_6H(NO_2)_3(OK)_2 + 3H_2O$. Braune Krystallkrusten.

Silbersalz $C_6H(NO_2)_3(OAg)_2 + H_2O$. Lange, hellgelbe Nadeln, schwer löslich, die Lösung scheidet bei längerem Kochen metallisches Silber ab.

Styphninsaurer Harnstoff bildet gelbe Krystalle ⁶⁴).

Trinitrodimethylresorcin ³⁷) $C_6H(NO_2)_3(OCH_3)_2$. Bildet sich beim Eintragen von Resorcin dimethyläther in kalte Salpeterschwefelsäure. Blättchen vom Schmelzpunkt 123° bis 124°, leicht löslich in Alkohol und Aether.

Trinitrodiäthylresorcin ⁴²). Bei Einwirkung von Jodäthyl auf styphninsaurer Silber. Gelbliche Krystalle, die sich am Lichte schnell orangebraun färben und bei 120,5° schmelzen. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, wenig in Schwefelkohlenstoff. Alkoholisches Ammoniak führt die Verbindung bei mehrtägigem Stehen in Trinitrometaphenylendiamin ⁶⁵) ⁶⁷) über.

Bei Einwirkung von Cyankalium (20 g in 100 g H_2O) auf eine 70° bis 80° warme Lösung von styphninsauerm Kali (100 in 14 H_2O) bildet sich nach kurzer Zeit unter Ammoniakentwicklung ein dunkelbrauner krystallinischer Niederschlag: das Kaliumsalz des Resorcinindophans ⁶⁸), welches mit kaltem Wasser so lange gewaschen wird, bis dasselbe rein grün abläuft. Das Kalisalz löst sich schwer in kaltem, leicht in heissem Wasser mit rein grüner Farbe. Säuren fallen daraus Resorcinindophan $C_9H_4N_4O_6$ in feinen, metallglänzenden Nadeln, die sich in Wasser mit rein blauer, violetter Farbe lösen und durch concentrirte Salzsäure wieder abgeschieden werden. Die Verbindung ist unlöslich in Alkohol und Aether, schwer löslich in Eisessig, ohne Veränderung in concentrirter Schwefelsäure. Acetylchlorid ist ohne Einwirkung. Das Kalium- und Natriumsalz $C_9H_2Na_2N_4O_6 + H_2O$ sind schwarzbraun, krystallinisch metallglänzend, schwer löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol und verpuffen beim Erhitzen. Das Bariumsalz $C_9H_2BaN_4O_6 + H_2O$ ist ein dunkler Niederschlag.

Tetranitroresorcin (?) $C_6(NO_2)_4(OH)_2$. Eine Verbindung von dieser Zusammensetzung, die vermuthlich als Derivat des Resorcins zu betrachten ist, bildet sich in kleiner Menge beim weiteren Nitriren von γ -Dinitrophenol. Sie bildet farblose bis schwach gelbliche, leicht sublimirbare Nadeln vom Schmelzpunkt 166°, ist in Wasser schwer, in Alkohol leicht löslich und giebt ein in grünlich goldgelben, seidenglänzenden Nadeln krystallisirendes Bariumsalz von der Zusammensetzung $C_6(NO_2)_4O_2Ba + 6H_2O$, das sich bei 120° kirschroth färbt.

Nitrosoresorcin $C_6H_3(OH)_2NO$. Das Natriumsalz desselben bildet sich bei der Einwirkung von 1 Mol. Amylnitrit auf Mononatriumresorcin in alkoholischer Lösung (10 Theile. Resorcin, 90 Theile. Alkohol, 40 Theile. Aetznatron, 10 Theile. Amylnitrit ⁴⁸). Die freie Nitrosoverbindung wird aus dem in Alkohol schwer löslichen Salz durch Zersetzen mit verdünnter Schwefelsäure gewonnen. Sie krystallisirt aus verdünntem Alkohol mit 1 Mol. Krystallwasser in goldgelben Nadeln, die sich bei 112° bräunen und bei 148° unter Schwarzfärbung zersetzen. Sehr leicht löslich in Alkohol und Aceton, schwerer in Wasser, Chloroform und Aether, unlöslich in Benzol und Schwefelkohlenstoff. Eisenvitriol färbt die neutrale wässrige Lösung intensiv grün. Die Farbe verschwindet bei Säurezusatz. Färbt gebeizte Baumwolle ⁶). Concentrirte Salzsäure und Schwefelsäure wirken in der Kälte nicht ein, Zinnchlorür reducirt zu Amidoresorcin. Gasförmige salpetrige Säure in die ätherische Lösung eingeleitet, bildet Dinitroresorcin, Schmelzpunkt 142,5°, Salpetersäure, Trinitroresorcin. Bei Einwirkung von Phenolen entstehen Farbstoffe (aus Resorcin, Diazoresorfin, s. d. S. 1199), mit Dimethylanilin ein violettes Product, mit Anilinetacetat in alkoholischer Lösung eine aus Chloroform in stark glänzenden stahlblauen Nadeln krystallisirende Verbindung $C_{18}H_{14}N_2O_4$, welche sich nicht in Alkalien und verdünnten Säuren, in concentrirter Salzsäure und Salpetersäure mit blauer, in Schwefelsäure mit grüner Farbe löst.

Salze: $NH_4C_6H_4NO_3 + 2H_2O$	rother, flockiger Niederschlag	} sehr leicht löslich in Wasser.
$NaC_6H_4NO_3$	kleine, rothe Nadeln (aus Aceton)	
$KC_6H_4NO_3 + H_2O$	kleine Prismen (aus Alkohol)	
$Pb(C_6H_4NO_3)_2$	rother, amorpher Niederschlag	
$Ag_2C_6H_4NO_3$	feine, braune Nadeln	

Aethyläther $C_6H_3(OH)(OC_2H_5)NO$. Bildet sich bei der Einwirkung von Nitrosulfonsäure ⁴) oder von Amylnitrit und Salzsäure in Alkohol ⁵) auf Resorcin diäthyläther. Hellgelbe Flocken, unlöslich in den üblichen Lösungsmitteln, löslich in verdünnten Alkalien. Zersetzt sich über 150° ohne zu schmelzen. Concentrirte Salpetersäure führt die Verbindung in Dinitroresorcinmonoäthyläther, Schmelzpunkt 75°, über.

Dibrommononitrosoresorcin ¹⁾ $C_6HBr_2(NO)(OH)_2 + 2H_2O$, durch Behandeln von Nitrosoresorcin mit Bromwasser. Gelbe, glänzende Nadeln (aus verdünntem Alkohol) vom Schmelzpunkt ca. 138° , leicht löslich in Alkohol und Aceton. Salpetersäure führt es in Bromdinitrosoresorcin über.

Nitronitrosoresorcin ²⁾ $C_6H_2(NO_2)(NO)(OH)_2$ ($OH:NO_2:OH:NO = 1:2:3:4$), erhalten durch Einfügen einer alkalischen, mit 1 Mol. Natriumnitrit versetzten Lösung des flüchtigen Nitrosoresorcins, Schmelzpunkt 85° , in verdünnte Schwefelsäure. Bräunliche Nadeln, die oberhalb 200° verpuffen, sehr leicht löslich in Wasser, Säuren und Alkalien, schwerer in Alkohol, unlöslich in Aether, Benzol, Chloroform. Färbt mit Eisen gebeizte Baumwolle grün.

Dinitrosoresorcin (Dichinoyldioxim) $C_6H_4(NO)_2(OH)_2$ oder $C_6H_3O_2(NOH)_2$. ($O:N:O:N = 1:2:3:4$) ¹⁰⁾. Entsteht bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf Resorcin in wässriger Lösung in der Kälte. Gelblichgraue bis braune Blättchen (aus verdünntem Alkohol), die bei 115° verpuffen. Schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether und Benzol. Verdünnte Salpetersäure führt es in der Kälte in Trinitrosoresorcin, Zinn und Salzsäure in Diamidoresorcin über. Beim Behandeln mit Hydroxylaminhydrochlorat in alkoholischer Lösung entsteht Dichinoyltetoxim ⁹⁾ $C_6H_2(NO)_4$, das durch Essigsäureanhydrid in sein Anhydrid $C_6H_2(N_2O)_2$ überführt wird (weisse Nadeln vom Schmelzpunkt 61°).

Mit Diazobenzolchlorid vereinigt es sich in Sodalösung zu Phenylazonitrosoresorcin ⁷⁰⁾ $C_6H_5N=NC_6H_2NO(OH)_2$. Schimmernde, goldgelbe Blättchen, die sich bei 225° zersetzen.

Salze ⁸⁾. Natriumsalz $C_6H_2(NO)_2(OH)(ONa)$, wahrscheinlicher $C_6H_2(O_2)NONa(OH)$. Fällt beim Einleiten von Kohlensäure in eine Lösung von Dinitrosoresorcin in Natronlauge als schwer lösliches, krystallinisches, dunkelgrünes Pulver.

Kaliumsalz $C_6H_2O_2NOHONOK$; schwer löslich, hellgrün.

Ammoniumsalz; grünlichbraun.

Calciumsalz; grünlichgrau, krystallinisch.

Bariumsalz

Ferrosalz } ; grün, amorph, unlöslich.

Ferrisalz

Silbersalz; grau, amorph, unlöslich.

Bleisalz

Kupfersalz

Quecksilbersalz } ; braunroth, amorph, unlöslich.

Zinksalz

Dinitrosoresorcin färbt mit Eisen gebeizte Baumwolle und Seide waschecht grün und findet unter der Bezeichnung Solidgrün in der Färberei Anwendung.

Amidoderivate des Resorcins.

p-Amidoresorcin $C_6H_3NH_2(OH)_2$, $NH_2:OH:OH = 1:2:4$. Bildet sich bei der Reduction von Mononitrosoresorcin ¹⁾ von nicht flüchtigem Nitrosoresorcin ³⁹⁾, sowie von Benzolazoresorcin ⁶⁰⁾ mittelst Zinn und Salzsäure. Aus der entzinnnten Reactionsflüssigkeit scheidet sich beim Eindampfen das salzsaure Amidoresorcin von der Zusammensetzung $C_6H_3(OH)_2NH_2HCl + 2H_2O$ in bräunlichen, dichroitischen Tafeln aus, die sich an der Luft leicht grünlich färben. Das freie Amidoresorcin, durch Natronlauge abgeschieden, färbt sich an der Luft unter Oxydation schnell blau; es reducirt Silberlösung und giebt in wässriger Lösung mit Eisenchlorid eine tiefbraune Färbung, dann einen fast schwarzen Niederschlag. Sein Monoäthyläther ⁶¹⁾ $C_6H_3(NH_2)(OH)OC_2H_5$ entsteht in analoger Weise durch Reduction des Benzolazomonoäthylresorcins mit Zinnchlorür und Salzsäure und scheidet sich aus der entzinnnten, schwefelwasserstoffhaltigen, sauren Lösung auf Zusatz von Soda in farblosen, in feuchtem Zustande sehr leicht oxydablen Nadeln vom Schmelzpunkt 148° ab. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol und Aether; die Salze krystallisiren gut, das salzsaure Salz färbt sich in wässriger Lösung an der Luft roth und scheidet rothe Nadelchen eines bei 257° schmelzenden Farbstoffs ab. Oxydationsmittel färben die Lösung braun.

Der Diäthyläther ⁶¹⁾ des Amidoresorcins $C_6H_3NH_2(OC_2H_5)_2$ bildet sich bei der Reduction des Benzolazodiäthylresorcins, wird von gleichzeitig entstandendem Anilin durch Destilliren mit Wasserdämpfen befreit und entweder direct mit wässriger Salzsäure in das salzsaure Salz übergeführt, oder erst in Aether aufgenommen und durch gasförmige Salzsäure abgeschieden. In letzterem Falle erhält man es als graues krystallinisches Pulver, dessen Lösung gegen Oxydationsmittel, Silbernitrat etc. sehr unbeständig ist und durch Platinchlorid ohne Fällung tief braunschwarz gefärbt wird. Nach der ersten Methode resultiren schöne, weisse Nadeln, welche

weniger empfindlich sind und sich mit Platinchlorid zu grüngelben Nadeln $[C_6H_3NH_2(OC_2H_5)_2HCl]_2PtCl_4 + 2H_2O$, Schmelzpunkt $169,5^\circ$, vereinigen. Beide Modificationen, die denselben Schmelzpunkt 198° besitzen, lassen sich durch Umkrystallisiren aus Salzsäure in einander überführen. Die freie Base, durch Soda in der Kälte abgeschieden, bildet farblose, schnell braun werdende Nadeln vom Schmelzp. 32° , Siedep. 250° bis 252° . Ihr Acetylderivat $C_6H_3(OC_2H_5)_2NHCOCH_3$ krystallisirt in weissen, asbestähnlichen, beständigen Nadeln aus verdünntem Alkohol vom Schmelzpunkt $120,5^\circ$. Benzoylchlorid erzeugt Mono- und Dibenzoylamidodiäthylresorcin, Schmelzpunkt $113,5^\circ$ und 171° . Durch Einwirkung von Brom in Eisessig auf das Chlorhydrat des Amidodiäthylresorcins entsteht ein Dibromderivat $C_6HBr_2NH_2(OC_2H_5)_2$, beständige, schwach bräunlich gefärbte Nadelchen vom Schmelzpunkt 112° . Eisenchlorid färbt die salzsaure Lösung der Base blau unter Abscheidung eines violettbraunen Farbstoffs $C_{18}H_{21}NO_5$, der bei 170° schmilzt, bei höherem Erhitzen zum Theil unzersetzt sublimirt und aus Alkohol oder Eisessig in dunkel stahlblauen Nadeln krystallisirt erhalten wird. Chromsäure oxydirt das Sulfat der Base zu Aethoxychinon $C_6H_4O_2(OC_2H_5)_2$, Schmelzpunkt 117° . Salpetrige Säure führt das Chlorhydrat in ätherischer Suspension in die normale Diazoverbindung über⁶²⁾.

o-Amidoresorcin $C_6H_3(OH)_2NH_2$, $OH:NH_2:OH = 1:2:3$. Bisher nur in Form seines Diäthyläthers $C_6H_3NH_2(OC_2H_5)_2$ bekannt⁶³⁾, der sich durch Reduction des Orthobenzolazodiäthylresorcins mit Zinnchlorür etc. erhalten lässt. Farblose, leicht oxydable, flimmernde Krystallblättchen vom Schmelzpunkt 124° , deren wässrige Lösung beim Durchleiten von Luft einen rothen, aus Alkohol in braunrothen Nadeln krystallisirenden Farbstoff $C_{18}H_{20}N_2O_3$ absetzt. Das salzsaure Salz $C_6H_3NH_2(OC_2H_5)_2HCl$ bildet schöne, farblose Nadeln.

Als Nitroderivate des o-Amidoresorcins sind vermuthlich auch zwei Reductiionsproducte des Dinitro- und Trinitroresorcins aufzufassen.

Nitroamidoresorcin⁶⁴⁾ $C_6H_3(NO_2)(NH_2)(OH)_2$, $OH:NH_2:OH:NO_2 = 1:2:3:4$ entsteht beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine Lösung von 50 g Dinitroresorcin in 350 cem absoluten Alkohols und 150 cem wässrigeren Ammoniaks bei 70° bis zur vollständigen Lösung und scheidet sich als Ammoniakalz bei 12stündigem Stehen in Krystallen aus. Die Verbindung löst sich schwer in Wasser, leicht in Alkohol und Aether, und krystallisirt in schwarzbraunen Krystallen vom Schmelzpunkt 170° . Kaliumnitrit führt es in schwach schwefelsaurer Lösung in die sehr beständige Diazoverbindung über, die aus Alkohol in braunen Nadelchen krystallisirt.

Ammoniumsalz. Kleine, dunkelvioletten Krystalle.

Bariumsalz. Schwarzer, krystallinischer Niederschlag.

Sulfat $[C_6H_3NO_2(OH)_2NH_2]_2H_2SO_4$. Bräunliche Nadeln, leicht löslich in Wasser.

Dinitroamidoresorcin (Styphnaminsäure)⁶⁵⁾ $C_6H(NO_2)_2NH_2(OH)_2$, $OH:NH_2:OH:NO_2 = 1:2:3:4$ ⁶⁶⁾. Bei längerem Erwärmen von Styphnaminsäure mit alkoholischem Schwefelammonium. Kupferrothe Blättchen vom Schmelzpunkt 190° . Starke Säure, schwache Base. Unlöslich in Wasser, schwer in Alkohol und verdünnten Säuren, leicht in concentrirter Schwefelsäure und Alkalien. Bei Einwirkung von Kaliumnitrit und verdünnter Schwefelsäure entsteht eine sehr beständige Diazoverbindung $C_6H(NO_2)_2OH.ON_2$, gelbe, trikline Krystalle. Ihr Kaliumsalz $C_6H(NO_2)_2OK.ON_2 + H_2O$ bildet braune, dichroitische Prismen oder wasserfrei aus Alkohol lange, gelbe Nadeln. Beim Kochen mit wässriger Kalilauge entsteht Tetrannitrodioresorcin $[C_6H(NO_2)_2(OH)_2]_2$, Schmelzpunkt 268° , neben Isodinitroresorcin, das bei der Zersetzung mit alkoholischer Kalilauge als Hauptproduct auftritt.

Diamidoresorcin $C_6H_3(NH_2)_2(OH)_2$, $OH:NH_2:OH:NH_2 = 1:2:3:4$ bildet sich bei der Reduction des Dinitroresorcins⁶⁾, des asymmetrischen Phenyl-disazoresorcins⁶⁹⁾ oder des Nitrosophenylazoresorcins⁷⁰⁾ mittelst Zinn und Salzsäure. Die entzinnete Lösung wird eingedampft und das Diamidoresorcin durch Ueberführen in sein schwer lösliches, gut krystallisirendes Sulfat gereinigt. Die freie Base färbt sich an der Luft schnell braun. Durch Eisenchlorid wird es charakteristisch blauviolett gefärbt. Schüttelt man eine kleine Menge in Chloroform suspendirt salzsauren Salzes mit 2 bis 3 Tropfen Wasser und setzt viel Wasser zu, so färbt sich dasselbe schön kornblumenblau. Das salzsaure Salz besitzt die Zusammensetzung $C_6H_3(NH_2)_2(OH)_2 \cdot 2HCl$, das Sulfat $C_6H_3(OH)_2(NH_2)_2H_2SO_4$. Es wird aus wässriger Lösung durch Alkohol gefällt.

Isodiamidoresorcin $C_6H_3(NH_2)_2(OH)_2$, $OH:NH_2:NH_2 = 1:3:4:6$. Die Darstellung der Verbindung aus Isodinitroresorcin⁶⁸⁾ oder aus dem asymmetrischen Phenyl-disazoresorcin⁶⁷⁾ ist der der vorhergehenden analog. Das salzsaure

Salz ist in Wasser leicht, in Salzsäure schwer löslich und bildet farblose, in trockenem Zustande luftbeständige Nadeln. — Das gut krystallisierende Sulfat besitzt die Zusammensetzung $C_6H_2(OH)_2(NH_2)_2H_2SO_4 + 2H_2O$.

Oxydationsmittel, wie Kaliumbichromat und Eisenchlorid, färben die salzsaure Lösung roth; nach kurzer Zeit entsteht ein krystallinischer Niederschlag, der auch beim Durchleiten von Luft durch ammoniakalische Lösung der Base erhalten wird. Kleine, glänzende Flitterchen von der Zusammensetzung eines Diimidoresorcins⁵⁶⁾ $C_6H_2(OH)_2(NH)_2$, das in den gebräuchlichen Lösungsmitteln unlöslich ist, von Natronlauge (nicht von Ammoniak) und Salzsäure mit rother, von concentrirter Schwefelsäure mit schmutzig violetter Farbe gelöst und durch Zinn und Salzsäure wieder in Diamidoresorcin übergeführt wird.

Triamidoresorcin⁵⁸⁾ $C_6H(NH_2)_3(OH)_2$, $OH : NH_2 : OH : NH_2 : NH_2 = 1 : 2 : 3 : 4 : 6$. Styphninsäure wird durch Reduction mit Zinn und Salzsäure zunächst in das in feinen Nadeln krystallisierende Zinndoppelsalz $C_6H(NH_2)_3(OH)_2 \cdot 3HCl + SnCl_2 + H_2O$ übergeführt, aus dem sich das salzsaure Salz $C_6H(OH)_2(NH_2)_3 \cdot 3HCl + H_2O$ in weissen, unbeständigen, in Wasser leicht, in Salzsäure schwer löslichen Nadeln isoliren lässt. Oxydationsmittel (schon atmosphärischer Sauerstoff) führen es in salzsaures Amidodiimidoresorcin $C_6HNNH_2(OH)_2(NH)_2HCl$ über, rothe Nadeln, die sich schwer in Wasser, nicht in Salzsäure lösen, von Kalilauge mit blauer Farbe aufgenommen werden und auf Ammoniakzusatz grüne, metallisch glänzende, unlösliche Nadeln von Amidodiimidoresorcin $C_6HNNH_2(OH)_2(NH)_2 + H_2O$ liefern. Beim Erhitzen mit verdünnter Salzsäure verliert die Verbindung sämtlichen Stickstoff unter Bildung von $C_6H_4O_6$ (?).

Resorcinsulfosäuren.

Resorcinmonosulfosäure⁷¹⁾ $C_6H_2(OH)_2SO_3H$. Resorcindisulfosäure liefert beim Schmelzen mit 4 Thln. Aetzkali bis zur starken Wasserstoffentwicklung ein Gemenge von Di- und Monosulfosäure, welche mit Hülfe der Bariumsalze getrennt werden. (Bei längerem Schmelzen, bis die Masse gelbbraun geworden ist, bildet sich Phloroglucin.) Das Kaliumsalz $C_6H_4(OH)_2SO_3K + 2H_2O$ bildet gelbliche, an trockner Luft verwitternde Krystalle. Blei- und Bariumlösungen rufen keine Fällungen hervor.

Jodresorcinmonosulfosäure⁷¹⁾ $C_6H_2J(OH)_2SO_3H$. Resorcinsulfosaures Kali wird mit Jod zerrieben und mit verdünntem Alkohol (1:1) einige Stunden auf dem Wasserbade digerirt. Kaliumsalz $C_6H_2J(OH)_2SO_3K + 3H_2O$, mikroskopische Krystalle.

Dichlorresorcinmonosulfosäure¹¹⁾ $C_6HCl_2(OH)_2SO_3H$. Das Anhydrid der Säure $C_{12}H_6Cl_4S_2O_6$ bildet sich beim Eintragen von Dichlorresorcin in 4 Thle. Sulfurylchlorid als in Wasser, Alkohol und Aether unlösliches Krystallpulver, das in Berührung mit Alkalien leicht in Dichlorresorcinsulfosäure übergeht. Ihr Bariumsalz $[C_6HCl_2(OH)_2SO_3]_2Ba$ ist in Wasser unlöslich.

Nitroresorcinmonosulfosäure⁷⁶⁾ $C_6H_2(NO_2)(OH)_2SO_3H$. Entsteht neben etwas Dinitrodiresorcin beim Erwärmen von p-Nitroresorcin (Schmelzp. 115°) mit Schwefelsäure. Gelblichweisse, in Wasser und Alkohol sehr leicht lösliche Schuppen, welche bei 124° bis 125° schmelzen und die Zusammensetzung $C_6H_2(NO_2)(OH)_2SO_3H + 1\frac{1}{2}H_2O$ besitzen. Mit Barythydrat liefert sie drei Salze.

Monobariumsalz $C_6H_2NO_2(OH)_2SO_3Ba + 2H_2O$. Leicht lösliche, schwefelgelbe Nadeln. — Dibariumsalz $C_6H_2OHNO_2OSO_3Ba + 2H_2O$. In kaltem Wasser schwer lösliche, citronengelbe Schuppen. — Tribariumsalz $(C_6H_2NO_2SO_3O_2)_2Ba_3 + 10H_2O$. Blutrothe, fast unlösliche Nadeln.

Beim Bromiren entsteht Dibromnitroresorcin, Schmelzpunkt 147°.

Amidoresorcinmonosulfosäure⁷⁶⁾ $C_6H_2(NH_2)(OH)_2SO_3H$. Durch Reduction der Nitrosäure mit Zinn und Salzsäure. Röthliche, prismatische Krystalle, fast unlöslich in kaltem, schwer löslich in heissem Wasser. Die alkalische Lösung färbt sich an der Luft schnell blau bis schwarz.

Resorcindisulfosäure $C_6H_2(OH)_2(SO_3H)_2$ ^{71) 72) 73)}. Entsteht bei Einwirkung von rauchender⁷³⁾ oder concentrirter Schwefelsäure auf Resorcin. Dasselbe wird in 4 Thle. concentrirter Schwefelsäure eingetragen und die nach 15 Minuten als Krystallbrei ausgeschiedene Sulfosäure auf Thonplatten von überschüssiger Schwefelsäure befreit und durch Ueberführen in das Bariumsalz gereinigt. Die freie Säure ist hygroskopisch und zersetzt sich bei 100°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether, fast unlöslich in concentrirter Schwefelsäure. Eisenchlorid färbt die wässrige Lösung rubinroth, Brom fällt Tribromresorcin, Kaliumnitrit und Essigsäure dunkelvioletten Nadeln eines stickstoffhaltigen Sulfosäuresalzes, das durch Alkohol und Salzsäure gelb wird.

Bariumsalz $C_6H_2(OH)_2(SO_3)_2Ba + 3\frac{1}{2}H_2O$. Farblose, schiefe Prismen. Barythydrat führt es in das schwer lösliche basische Salz $C_6H_4O_2Ba(SO_3)_2Ba + 4H_2O$ über.

Bleisalz $C_6H_2O_2Pb(SO_3)_2Pb + 4H_2O$. Farblose Schuppen.

Kaliumsalz $C_6H_2(OH)_2(SO_3K)_2 + H_2O$. Schiefe Prismen, aus heissem Wasser; aus kaltem scheidet sich $C_6H_2(OH)_2(SO_3K)_2 + 4H_2O$ in verwitternden Krystallen ab.

Kupfersalz $C_6H_2(OH)_2(SO_3)_2Cu + 10H_2O$. Blaugrüne, asymmetrische Krystalle, die sich bei 170° zersetzen, bevor sie alles Krystallwasser verlieren.

Natriumsalz $C_6H_2(OH)_2(SO_3Na)_2 + H_2O$. Schief prismatische Zwillinge. Jodresorcindisulfosäure⁷¹⁾ $C_6HJ(OH)_2(SO_3H)_2$. Resorcindisulfosaures Kalium wird mit 2 Mol. Jod und der 10fachen Menge 50proc. Weingeist in verschlossener Flasche auf dem Wasserbade digerirt. Das Kaliumsalz bildet lange, farblose Nadeln $C_6HJ(OH)_2(SO_3K)_2$.

Resorcindisulfosäure⁷⁴⁾ $C_6H_2(OH)_2(SO_3H)_2$. Phenylendiamindisulfosäure, aus m-Dinitrobenzoldisulfosäure, wird durch Diazotiren und Aufkochen in Resorcindisulfosäure übergeführt. Leicht lösliche, lange, vierseitige Nadeln. Das Bariumsalz $C_6H_2(OH)_2(SO_3)_2Ba + 2H_2O$ wird aus wässriger Lösung durch Alkohol krystallinisch gefällt.

Resorcintrisulfosäure⁷⁶⁾ $C_6H(OH)_2(SO_3H)_3$. Durch Erhitzen von Resorcindisulfosäure im Rohr auf 200° mit rauchender Schwefelsäure. Das basische Kalksalz wird mit Gyps zusammen durch Kalkmilch abgeschieden und durch Auskochen mit Salzsäure extrahirt. Chlorbarium fällt bei längerem Stehen das neutrale Bariumsalz als mikrokrySTALLINISCHEN Niederschlag von der Zusammensetzung $[C_6H(OH)_2SO_3]_3Ba_2 + 3\frac{1}{2}H_2O$. Schwer löslich in Salzsäure. Das Bleisalz ist in Wasser unlöslich, löslich in Essigsäure, ebenso das Calciumsalz. Die freie Säure und das Ammoniumsalz sind leicht löslich. Eisenchlorid giebt eine rothviolette, sehr beständige Färbung.

Substitutionsproducte des Resorcins,

welche sich vom Resorcin durch Ersatz der Benzolwasserstoffatome durch organische Reste ableiten.

Resorcinaldehyd¹⁾ $C_6H_2(OH)_2COH$; $COH:OH:OH = 1:2:4$. Eine Lösung von 5 Thln. Resorcin und 80 Thln. Natronhydrat wird nach und nach mit 80 Thln. Chloroform versetzt allmählig zum Sieden erhitzt, 10 Minuten im Sieden erhalten, heiss mit Schwefelsäure angesäuert und sofort mit Wasserdampf destillirt. Resorcinaldehyd geht über, während der Monoaldehyd neben amorphen rothen Farbstoffen zurückbleibt und der filtrirten Lösung durch Aether entzogen wird. Von unverändertem Resorcin wird derselbe durch Umkrystallisiren aus Benzol getrennt. Schwach gelb gefärbte Nadeln vom Schmelzpunkt 134° bis 135° (aus Wasser), schwer löslich in kaltem Benzol, leicht in Alkohol, Aether, Chloroform, Eisessig und Wasser. Sehr unbeständig, zerfällt schon bei längerem Liegen an feuchter Luft zu einem rothen, in Aether unlöslichen Pulver. Wasserentziehende Mittel verwandeln ihn in einen rothen Farbstoff. Eisenchlorid färbt die wässrige Lösung rothbraun. Natriumbisulfid liefert eine leicht lösliche Doppelverbindung, Hydroxylamin²⁾ einen stickstoffhaltigen Körper, schmelzendes Aetzkali regenerirt Resorcin.

Substitutionsproducte etc.: ¹⁾ F. Tiemann und L. Lewy, Ber. 10, S. 2212. — ²⁾ B. Lach, Ber. 16, S. 1786. — ³⁾ F. Tiemann u. A. Parrisius, Ber. 13, S. 2366. — ⁴⁾ W. Will, Ber. 16, S. 2117. — ⁵⁾ M. Nencki u. W. Schmidt, J. pr. Chem. [2] 23, S. 546. — ⁶⁾ Ad. Claus, Ber. 14, S. 2563; Claus u. Andreae, Ber. 10, S. 1305. — ⁷⁾ Gukassianz, Ber. 11, S. 1184. — ⁸⁾ M. Nencki u. K. Sieber, J. pr. Chem. [2] 23, S. 147, 537. — ⁹⁾ J. Rosicki, Ber. 13, S. 208. — ¹⁰⁾ G. Fraude, Ber. 14, S. 2558. — ¹¹⁾ M. Wittenberg, J. pr. Chem. [2] 24, S. 125. — ¹²⁾ H. v. Pechmann, Ber. 17, S. 932. — ¹³⁾ A. Michael, J. pr. Chem., 35, S. 510; 37, S. 469. — ¹⁴⁾ H. v. Pechmann u. C. Duisberg, Ber. 16, S. 2119. — ¹⁵⁾ W. Schmid, J. pr. Chem. 25, S. 81. — ¹⁶⁾ A. Michael, Am. Chem. J. 5, p. 434. — ¹⁷⁾ A. Hantzsch, Ber. 19, S. 3927. — ¹⁸⁾ C. Zulkowsky, Monatsh. Chem. 5, S. 221. — ¹⁹⁾ O. Döbner, Ber. 13, S. 610. — ²⁰⁾ O. Döbner u. W. Stackmann, Ber. 10, S. 2268. — ²¹⁾ A. Michael, Am. Chem. J. 5, p. 81. — ²²⁾ H. Bistrycki u. St. v. Kostanecki, Ber. 18, S. 1985. — ²³⁾ Brunner u. Senhofer, Ber. 13, S. 2356. — ²⁴⁾ F. Tiemann u. Parrisius, Ber. 13, S. 2358. — ²⁵⁾ F. Tiemann u. Reimer, Ber. 12, S. 997. — ²⁶⁾ Ascher, Ann. Chem. 161, S. 11. — ²⁷⁾ Blomstrand, Ber. 5, S. 1088. — ²⁸⁾ Fahlgberg, Am. Chem.

o-Monomethyläther⁵⁾ $C_6H_5(OCH_3)(OH)COH$; $COH:OCH_3:OH=1:2:4$. Hauptproduct (25 Proc.) der Einwirkung von überschüssigem Chloroform und Natronlauge auf Resorcinmonomethyläther. 5 Thle. desselben werden in 500 Thln. Wasser und 80 Thln. Aetznatron unter allmählichem Zusatz von 80 Thln. Chloroform 4 bis 5 Stunden gekocht, hierauf die angesäuerte Lösung mit Aether, der ätherische Rückstand mit Natriumbisulfit extrahirt. Durch Zersetzen der Bisulfitverbindungen mit verdünnter Schwefelsäure und Extrahiren mit Aether gewinnt man vier verschiedene Aldehyde, von welchen bei der Destillation mit Wasserdampf die o-Verbindung zurückbleibt. Durch Umkrystallisiren aus heissem Benzol gereinigt, bildet dieselbe farblose, glänzende Blättchen vom Schmelzpunkt 153° , wenig löslich in kaltem Wasser, Benzol und Ligroin, leicht in Alkohol, Aether und Chloroform. Die wässrige Lösung wird durch Bleiacetat und Silbernitrat nicht gefällt, durch Eisenchlorid nur schwach violett gefärbt. Durch Behandeln des trocknen Kalisalzes $C_6H_5(OK)(OCH_3)COH$ (aus 2 Thln. Aldehyd und 0,8 Kalihydrat in Methylalkohol) mit einer ätherischen Lösung von 1,4 Essigsäureanhydrid erhält man die Monoacetylverbindung $C_6H_5(OCOCH_3)(OCH_3)COH$, leicht lösliche Nadeln (aus verdünntem Alkohol) vom Schmelzpunkt 86° . Bei directer Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf den Aldehyd entsteht das

Triacetat $C_6H_5(OCOCH_3)(OCH_3)CH(OCOCH_3)_2$. In den mit Wasserdampf flüchtigen Antheilen ist neben zwei isomeren Monomethylresorcinaldehyden in geringer Menge der

p-Monomethyläther⁵⁾ $C_6H_5(OCH_3)(OH)COH$; $COH:OH:OCH_3=1:2:4$ enthalten, welcher durch seine Löslichkeit in kaltem Ligroin und Unlöslichkeit in heissem Wasser isolirt und durch Destillation mit Wasserdampf gereinigt wird. Glänzende, weisse Blättchen von angenehm aromatischem Geruch. Schmelzpunkt 62° bis 63° . Leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Ligroin, in Alkalien mit tief gelber Farbe. Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid intensiv rothviolett gefärbt. Die Verbindung bildet sich auch beim Methyliren von Resorcinaldehyd mit Jodmethyl und Aether.

Dimethyläther⁵⁾ $C_6H_5(OCH_3)_2COH$. Bildet sich bei fünfständigem Erhitzen einer methylalkoholischen Lösung von Resorcinaldehyd mit 2 Mol. Kalihydrat und überschüssigem Jodmethyl bei 100° , sowie bei der Oxydation von Umbellidimethyläthersäure (m-Dimethoxyzimmersäure) mit Kaliumpermanganat in der Kälte⁴⁾. Mit Wasserdämpfen leicht flüchtige Nadeln (aus verdünntem Alkohol) vom Schmelzpunkt 68° bis 69° . Leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, Ligroin, unlöslich in Wasser.

Diäthyläther⁵⁾ $C_6H_5(OC_2H_5)_2COH$. Schmelzpunkt 71° bis 72° . Kaliumpermanganat oxydirt zu Diäthoxybenzoesäure.

Resorcinaldehyd⁵⁾ $C_6H_4(OH)_2(COH)_2$. Darstellung s. oben Resorcinaldehyd. Lange, weisse Nadeln vom Schmelzpunkt 127° (aus sehr verdünnter Salzsäure). Sublimirt schon bei 110° , fast unlöslich in kaltem Wasser, löslich in Natriumbisulfit und in Alkalien mit gelber Farbe. Sehr beständig, wird erst durch schmelzendes Kali in Resorcindicarbonsäure übergeführt. Eisenchlorid färbt die wässrige Lösung rothbraun, Anilin giebt mit der alkoholischen Lösung gelbe Nadeln eines Condensationsproductes vom Schmelzpunkt 199° . Zwei isomere Monomethyläther des Resorcinaldehyds entstehen bei Einwirkung von Chloroform und Kali auf Resorcinmethyläther (s. o-Monomethyläther des Resorcinmonoaldehyds), sie werden durch ihre verschiedene Löslichkeit in Wasser von einander, in Ligroin von gleichzeitig entstehendem p-Methylresorcinaldehyd getrennt.

Die α -Verbindung schmilzt bei 179° , krystallisirt aus heissem Wasser in feinen Nadeln, die fast unlöslich in kaltem Ligroin, schwer löslich in heissem Wasser, leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln und in Alkalien sind. Bleiacetat und Ammoniak giebt eine gelbe Fällung, Eisenchlorid eine braunrothe Färbung, ammoniakalische Silberlösung wird reducirt.

J. 2, p. 196. — ²⁹⁾ R. Benedikt u. K. Hazura, Monatsh. Chem. 5, S. 165. — ³⁰⁾ Senhofer, Ber. 12, S. 1259. — ³¹⁾ G. Körner u. G. Bertoni, Ann. di chim. medic. 1881, p. 65; Ber. 14, S. 847. — ³²⁾ W. Will, Ber. 16, S. 2117. — ³³⁾ H. v. Pechmann u. Cohen, Ber. 17, S. 2133. — ³⁴⁾ J. Zehenter, Monatsh. Chem. 2, S. 480. — ³⁵⁾ J. Zehenter, Ebend. 8, S. 293. — ³⁶⁾ Barth u. Senhofer, Ann. Chem. 159, S. 222. — ³⁷⁾ A. Böttinger, Ber. 8, S. 374. — ³⁸⁾ Barth u. Schreder, Ber. 12, S. 1258. — ³⁹⁾ Barth u. Schreder, Ann. Chem. 164, S. 121. — ⁴⁰⁾ H. Meyer, Monatsh. Chem. 8, S. 429. — ⁴¹⁾ F. Tiemann u. F. Streng, Ber. 14, S. 2003. — ⁴²⁾ Barth u. Senhofer, Wien. Acad. Ber. 1879, 80, S. 504. — ⁴³⁾ St. v. Kostanecki, Ber. 20, S. 3142.

Die β -Verbindung schmilzt bei 88° bis 89° , löst sich leicht in Ligroin, wenig in kaltem Wasser. Silbernitrat und Ammoniak geben einen weissen Niederschlag. Bleiacetat und Ammoniak einen gelben. Eisenchlorid färbt rothbraun.

Resorcincarbonensäuren.

Resorcinmonocarbonensäuren, Resorcylsäuren.

1. Unsymmetrische Resorcinmonocarbonensäure (β -Resorcylsäure) $C_6H_3(OH)_2CO_2H$; $CO_2H:OH:OH = 1:2:4$. Man erhält dieselbe am leichtesten durch $1\frac{1}{2}$ stündiges Erwärmen von Resorcin mit 5 Thln. Kaliumbicarbonat und 10 Thln. Wasser auf dem Wasserbade und schliessliches Aufkochen. Auf Zusatz von Salzsäure fällt der grösste Theil der gebildeten Resorcylsäure in Nadeln aus und kann von etwas unverändertem Resorcin durch Schütteln der ätherischen Lösung mit Soda getrennt werden²²⁾. Sie entsteht ferner beim Erhitzen von Resorcin mit 4 Thln. Ammoniumcarbonat und 5 Thln. Wasser im Rohr auf 120° bis 130° [neben etwas o-Resorcincarbonensäure und Dioxyphthalsäure]²³⁾, bei der Oxydation von Resorcylaldehyd oder Umbelliferon mittelst schmelzendem Aetzkali^{24) 25)}, beim Schmelzen von p-Kresolsulfosäure (?)²⁶⁾ (aus p-Nitrotoluolsulfosäure $CH_3:SO_3H:NO_2 = 1:2:4$) und Disulfobenzoesäure²⁷⁾ (aus Toluoldisulfosäure) mit Aetzkali unter 250° ²⁸⁾, und bildet sich in geringer Menge (18 Proc.) bei der Oxydation von Morin mit Salpetersäure²⁹⁾. Die Säure ist schwer löslich in kaltem Wasser (in 381 Thln. bei 17°)²⁷⁾, leicht in heissem Wasser, Alkohol und Aether. Sie krystallisirt aus wasserhaltigem Aether mit $3H_2O$ (?)²⁸⁾, aus Wasser mit wechselndem Krystallwassergehalt [$\frac{1}{2}H_2O$, $2\frac{1}{2}H_2O$ ²⁷⁾, $1\frac{1}{2}H_2O$ ²⁸⁾] und schmilzt wasserfrei unter Zerfall in Resorcin und Kohlensäure bei 204° bis 206° . Dieselbe Zersetzung findet beim Schmelzen mit Aetznatron bei 286° statt³⁰⁾. Die wässrige Lösung wird durch Bleizucker nicht gefällt, durch Eisenchlorid dunkelroth, durch wenig Chlorkalk violett, durch mehr Chlorkalk gelbbraun gefärbt.

Bariumsalz $[C_6H_3(OH)_2CO_2]_2Ba + 7H_2O$. In Wasser leicht lösliche Säulen²⁹⁾. Krystallisirt auch mit 4 Mol. H_2O .

Kaliumsalz $C_6H_3(OH)_2CO_2K + H_2O$. In Wasser leicht lösliche Nadeln.

Kupfersalz $[C_6H_3(OH)_2CO_2]_2Cu + 8H_2O$. Smaragdgrüne Prismen. Ein basisches Salz von der Zusammensetzung $C_7H_4O_4Cu + H_2O$ wird beim Kochen der Säure mit Kupfercarbonat als schmutzig gelbes Krystallpulver erhalten.

Silbersalz $C_6H_3(OH)_2CO_2Ag$. Schwer löslicher Niederschlag.

o-Monomethyl- β -Resorcylsäure³⁾ $C_6H_3(OCH_3)(OH)CO_2H$; $CO_2H:OCH_3:OH = 1:2:4$. 15 Thle. Acetorthomethoxyparaoxybenzaldehyd werden in 1000 Thln. warmem Wasser zu einer Emulsion suspendirt, mit 7,5 Thln. Kaliumpermanganat oxydirt, dann mit Kalilauge zur Verseifung der Acetylgruppe gekocht und nach dem Ansäuern mit Aether extrahirt. Krystallinisch erstarrender Syrup, ziemlich leicht löslich in Wasser, die wässrige Lösung wird von Eisenchlorid nicht gefärbt.

p-Monomethyl- β -Resorcylsäure³⁾ (p-Methoxysalicylsäure) $C_6H_3(OH)(OCH_3)CO_2H$; $CO_2H:OH:OCH_3 = 1:2:4$. Eine Lösung von Resorcylsäure in Methylalkohol und 2 Mol. Natrium wird mit einem geringen Ueberschuss von Jodmethyl 6 bis 8 Stunden auf 100° bis 110° erhitzt, das nach dem Abdestilliren des Methylalkohols zurückbleibende Oel, wesentlich $C_6H_3(OCH_3)(OH)CO_2CH_3$, in verdünnter Kalilauge gelöst, durch Kochen verseift und die Säure aus der angesäuerten Lösung mit Aether extrahirt. Glänzend weisse Nadeln (aus heissem Wasser) vom Schmelzpunkt 154° , leicht löslich in Alkohol und Aether, schwer in kaltem Wasser (in 135 Thln. bei 20°), leichter in heissem Wasser (in 40 Thln. bei 100°). Aus Benzol krystallisirt sie in haarförmigen Nadeln³¹⁾. Ihr Natriumsalz bildet sich bei Einwirkung trockner Kohlensäure auf Monomethylresorcinnatrium bei 215° ; es krystallisirt mit 1 Mol. H_2O . Kaliumsalz $C_6H_3(OCH_3)(OH)CO_2K$. Bariumsalz $[C_6H_3(OCH_3)(OH)CO_2]_2Ba + 4H_2O$, leicht löslich. Bleisalz $[C_6H_3(OCH_3)(OH)CO_2]_2Pb + H_2O$, schwer löslich³¹⁾. Das Silbersalz ist in Wasser unlöslich³⁾. Die wässrige Lösung der Säure wird von Eisenchlorid intensiv rothviolett gefärbt³⁾.

Dimethyl- β -resorcylsäure $C_6H_3(OCH_3)_2CO_2H$. Bildet sich bei Oxydation einer 1proc. warmen Lösung, resp. Suspension von Dimethylresorcylaldehyd mit der berechneten Menge Kaliumpermanganat³⁾, ferner bei der Oxydation von Dimethyl- β -umbellsäure³²⁾ $C_6H_3(OCH_3)_2 \cdot CH=CH \cdot CO_2H$, oder von β -Methylumbellidimethyläthersäure³³⁾ $C_6H_3(OCH_3)_2 \cdot C(CH_3)=CH \cdot CO_2H$ mit Kaliumpermanganat. Feine, concentrisch gruppirte, in Alkohol und Aether leicht lösliche Nadeln (aus Wasser) vom Schmelzpt. 108° . Ihr Barium- und Calciumsalz sind in Wasser leicht löslich, die Salze der Schwermetalle bilden krystallisirbare, in Wasser schwer

lösliche Niederschläge. Das Silbersalz $(C_6H_3(OCH_3)_2CO_2Ag)$ krystallisirt aus heissem Wasser in langen, weissen Nadeln.

Diäthyl- β -resorcylsäure $C_6H_3(OC_2H_5)_2CO_2H$. Bildet sich bei der Oxydation von Diäthylresorcyaldehyd mit 2 Thln. Kaliumpermanganat in 210 Thln. Wasser¹⁾ und krystallisirt aus verdünntem Alkohol in Nadeln vom Schmelzpunkt 99° . Calcium- und Bariumsalz sind schwer löslich und krystallisiren gut. Das Bleisalz ist ein amorpher Niederschlag.

Brom- β -resorcylsäure $C_6H_2Br(OH)_2CO_2H$. β -Resorcylsäure wird in ätherischer Lösung mit 1 Mol. Brom versetzt und der beim Verdunsten zurückbleibende Rückstand abgepresst und aus Wasser umkrystallisirt³⁴⁾. Feine Prismen (mit 1 Mol. H_2O), schwer löslich in kaltem Wasser, wird bei längerem Kochen damit in Kohlensäure und Bromresorcin gespalten, leicht löslich in Alkohol und Aether, schmilzt bei 184° und wird in wässriger Lösung von Eisenchlorid violett gefärbt. Bleizucker und Bleiessig geben weisse Niederschläge.

Bariumsalz $[C_6H_2Br(OH)_2CO_2]_2Ba + 7\frac{1}{2}H_2O$. Ziemlich leicht lösliche, glänzende Krystalle, die bei 100° $5\frac{1}{2}H_2O$, den Rest erst oberhalb 150° unter Zersetzung verlieren. — Bleisalz $[C_6H_2Br(OH)_2CO_2]_2Pb + 3H_2O$. In der Kälte fast unlöslicher Niederschlag. — Kaliumsalz $C_6H_2Br(OH)_2CO_2K + 1\frac{1}{2}H_2O$. Leicht lösliche, concentrisch gruppirte Nadeln. — Kupfersalz $[C_6H_2Br(OH)_2CO_2]_2Cu + 4\frac{1}{2}H_2O$. Grüne, tafelförmige Krystalle. — Silbersalz $C_6H_2Br(OH)_2CO_2Ag + H_2O$. Sehr lichtempfindlicher Niederschlag.

Dibrom- β -Resorcylsäure $C_6HBr_2(OH)_2CO_2H$. Bildet sich in theoretischer Ausbeute bei Zusatz von 3 Mol. Brom zu einer ätherischen Lösung von Resorcylsäure. Schwer löslich in kaltem, leichter in heissem Wasser, aus dem sie in glänzenden, bei 214° unter Kohlensäureabspaltung schmelzenden Nadeln krystallisirt, sehr leicht löslich in Alkohol und Aether. Eisenchlorid färbt die wässrige Lösung violett, Bleiacetat und Silbernitrat geben weisse Niederschläge. Bei mehrstündigem Kochen mit 30 Thln. Wasser bildet sich Dibromresorcin, Schmelzpunkt 83° bis 85° .

Ammoniumsalz $C_6H_2Br_2(OH)_2CO_2NH_4$. Leicht lösliche, lange Nadelbüschel. — Bleisalz $C_6HBr_2(OH)_2OCO_2Pb$. Fällt auf Zusatz von Bleiacetat zur wässrigen Lösung der Säure als weisser, krystallinischer Niederschlag. — Calciumsalz $[C_6HBr_2(OH)_2CO_2]_2Ca + 8\frac{1}{2}H_2O$. Leicht lösliche Krusten, die im Vacuum $6\frac{1}{2}H_2O$ verlieren. — Kaliumsalz $C_6HBr_2(OH)_2CO_2K + 3\frac{1}{2}H_2O$. Sehr leicht lösliche Nadeln, die bei 100° $2H_2O$ verlieren, bei höherer Temperatur heftig verpuffen und mit Eisenchlorid eine blutrothe Färbung geben. — Kupfersalz $C_6HBr_2(OH)_2OHOCO_2Cu$. Grüner, flockiger Niederschlag. — Silbersalz $C_6HBr_2(OH)_2CO_2Ag$. Aus feinen Nadeln bestehender Niederschlag.

Sulforesorcylsäure³⁴⁾ $C_6H_2(SO_3H)(OH)_2CO_2H$. β -Resorcylsäure wird mit concentrirter Schwefelsäure auf 100° erwärmt, die Lösung mit Wasser verdünnt, mit Aether extrahirt, die Säure in das Bleisalz mittelst Bleicarbonat übergeführt und daraus durch Schwefelwasserstoff abgeschieden. In heissem Alkohol und Wasser leicht lösliche hygroskopische Nadeln (mit 2 Mol. H_2O), die sich bei 100° zersetzen. Die wässrige Lösung wird von Eisenchlorid blutroth, von Chlorkalk hellroth, später dunkelgelb gefärbt; Bleizucker und Bleiessig geben weisse Niederschläge.

Ammoniumsalz. Leicht lösliche Büschel. — Bariumsalz $C_6H_2(OH)_2CO_2SO_3Ba + 2H_2O$. Verwitternde, büschelförmig gruppirte Nadeln, schwer löslich in kaltem, leicht in heissem Wasser. Saures Salz $[C_6H_2(OH)(CO_2H)SO_3]_2Ba + 3H_2O$. Krystallpulver, zersetzt sich bei 110° . — Bleisalz $C_6H_2(OH)_2CO_2SO_3Pb + 2H_2O$. Kurze, vierseitige, schwer lösliche Prismen. — Kaliumsalz $C_6H_2(OH)(CO_2K)SO_3K + 3\frac{1}{2}H_2O$. Leicht lösliche Prismen. — Kupfersalz $[C_6H_2(OH)(CO_2H)SO_3]_2Cu + 15H_2O$. Durch Digeriren der Säure mit Kupfercarbonat, die Lösung wird durch Ammoniak gelb, braun, roth, schliesslich violett. Verliert bei 100° $10H_2O$. — Silbersalz $C_6H_2(OH)_2SO_3AgCO_2Ag + 2H_2O$. Leicht lösliche, glänzende, wenig lichtempfindliche Nadeln.

2. Symmetrische Resorcinmonocarbonsäure (α -Resorcylsäure)³⁵⁾ $C_6H_3(OH)_2CO_2H$; $CO_2H:OH:OH = 1:3:5$. Bildet sich beim Schmelzen von symmetrischer Disulfobenzoesäure³⁶⁾ oder m- und p-Brombenzoesäure (?)³⁷⁾ mit Aetzkali [über 350° findet hierbei Spaltung in Kohlensäure und Resorcin statt]³⁸⁾. Leicht löslich in Alkohol, Aether und heissem Wasser, schwerer in kaltem, krystallisirt daraus mit $1\frac{1}{2}$ Mol. H_2O in Nadeln oder Prismen vom Schmelzpunkt 232° bis 233° , bei der Destillation bildet sich etwas Anthrachryson, welches glatter beim Erhitzen der Säure mit 4 Thln. concentrirter Schwefelsäure auf 140° entsteht. Die schwefelsaure Lösung färbt sich hierbei dunkelroth und Wasser fällt

grüne, fast amorphe Flocken. Beim Erhitzen mit Benzoesäure und Schwefelsäure entsteht neben Anthrachryson Xanthopurpurin $C_{14}H_8O_4$. Zimmtsäure und Schwefelsäure liefern m-Oxyanthracumaron⁴³⁾; Eisenchlorid und Bleiacetat verursachen in der wässerigen Lösung der Säure keine Färbung, resp. Fällung.

Ammoniumsalz. Farblose, sehr leicht lösliche Nadeln. — Bariumsalz $[C_6H_3(OH)_2CO_2]_2Ba + 4H_2O$. Mikroskopische, quadratische Pyramiden. — Cadmiumsalz $[C_6H_3(OH)_2CO_2]_2Cd + 4\frac{1}{2}H_2O$. Verfilzte Nadeln, leicht löslich. — Kupfersalz $[C_6H_3(OH)_2CO_2]_2Cu + 6\frac{1}{2}H_2O$. Verwachsene, blaugrüne Nadelchen, ziemlich leicht löslich. — Natriumsalz $C_6H_3(OH)_2CO_2Na + H_2O$. Leicht lösliche, büschelförmig vereinigte Nadeln. — Silbersalz $C_6H_3(OH)_2CO_2Ag + H_2O$. Schwer lösliche, lichtempfindliche, mikroskopisch kleine Täfelchen.

α -Resorcylsäureäthylester $C_6H_3(OH)_2CO_2C_2H_5$. Durch Einleiten von Salzsäure in die alkoholische Lösung der Säure. Krystallisiert aus Wasser in langen, verwachsenen Prismen, welche unter 100° schmelzen.

Monobrom- α -resorcylsäure³⁹⁾ $C_6H_2Br(OH)_2CO_2H$; $CO_2H:OH:Br:OH = 1:3:4:5$. Bei Einwirkung von Bromwasser auf die wässrige Lösung von α -Resorcylsäure. Krystallisiert aus warmem Wasser mit 1 Mol. H_2O in zolllangen, verwachsenen Nadeln vom Schmelzpunkt 253° . Eisenchlorid färbt die Lösung gelbbraunlich. Bleizucker bewirkt keine Fällung. Mit concentrirter Schwefelsäure bildet sich beim Erwärmen Anthrachryson, beim Schmelzen mit Aetzkali schon unter 200° Gallussäure neben regenerirter Resorcylsäure. Das Barium- und Kaliumsalz krystallisiren in leicht löslichen, langen Nadeln; das Kupfersalz bildet in kaltem Wasser fast unlösliche mikroskopische Prismen von der Zusammensetzung $[C_6H_2Br(OH)_2CO_2]_2Cu + 8H_2O$. Silbernitrat fällt aus der Lösung des Ammoniumsalzes einen amorphen, lichtempfindlichen Niederschlag $C_6H_2Br(OAg)_2CO_2Ag$.

Tribrom- α -resorcylsäure³⁶⁾ $C_6Br_3(OH)_2CO_2H$. Entsteht beim Verreiben von fester Resorcylsäure mit überschüssigem Brom. Leicht löslich in heissem Wasser, krystallisiert daraus in grossen Tafeln vom Schmelzpunkt 183° . Beim Schmelzen mit Aetzkali wird wesentlich Resorcylsäure regenerirt.

Monomethylresorcylsäureäther⁴⁰⁾ $C_6H_3(OCH_3)(OH)CO_2CH_3$. Resorcylsäure, mit Kali und Jodmethyl in Methylalkohol methylirt, geht zu annähernd gleichen Theilen über in den Aether der Dimethylresorcylsäure, deren Kalisalz und Monomethylresorcylsäureäther, ein röthliches Oel, das bei 315° unter Zersetzung siedet. Es wird der ätherischen Lösung des Reactionsproductes durch Kalilauge entzogen.

Dimethylresorcylsäure $C_6H_3(OCH_3)_2CO_2H$. Bildet sich beim Methyliren von Resorcylsäure⁴⁰⁾, in geringer Menge auch bei der Oxydation von Dimethylresorcin⁴¹⁾ mit Kaliumpermanganat. Schwer löslich in kaltem, leichter in heissem Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Sublimirt unzersetzt und krystallisiert aus Wasser in Nadeln vom Schmelzpunkt 175° bis 176° . Das Calciumsalz liefert bei der Destillation unter partieller Verseifung der Methoxylgruppen ein wesentliches Dimethylresorcin⁴¹⁾. Die Salze der Erden sind in Wasser löslich. Zink-, Blei-, Kupfer- und Silbersalz $C_6H_3(OCH_3)_2CO_2Ag$ bilden krystallinische Niederschläge. Der Methyläther $C_6H_2(OCH_3)_2CO_2CH_3$ krystallisiert in grossen, vierseitigen Säulen, schmilzt bei 81° und siedet bei 298° ⁴¹⁾. Beim Erwärmen mit der vierfachen Menge verdünnter Salpetersäure entsteht Nitro-dimethyl- α -resorcylsäure⁴¹⁾ $C_6H_2(NO_2)(OCH_3)_2COOH$. Nadeln vom Schmelzpunkt 225° , schwer löslich in Wasser, leicht in heissem Alkohol und Eisessig. Ihr Bleisalz $[C_6H_2NO_2(OCH_3)_2CO_2]_2Pb$ bildet gelbe Prismen, das Kupfersalz $[C_6H_2NO_2(OCH_3)_2CO_2]_2Cu + 2\frac{1}{2}H_2O$ feine, blasse Nadeln, das Silbersalz $C_6H_2NO_2(OCH_3)_2CO_2Ag$ Nadelbüschel. Sie sind sämmtlich in Wasser schwer löslich.

Durch Zinn und Salzsäure wird die Nitrosäure zu Amido-dimethylresorcylsäure⁴¹⁾ $C_6H_2(NH_2)(OCH_3)_2CO_2H$, reducirt, welche sich schwer in Wasser, leicht in Alkohol löst, in sechsseitigen Tafeln krystallisiert und bei 182° unter Zersetzung schmilzt. Ihr Hydrochlorid $C_6H_2(OCH_3)_2(CO_2H)NH_2HCl$ (Nadeln) und ihr Kupfersalz $[C_6H_2NH_2(OCH_3)_2CO_2]_2Cu + 2H_2O$, grüne Blättchen, sind in kaltem Wasser und Alkohol ziemlich löslich. Da die Säure mit Glycerin etc. nicht die Skraup'sche Reaction zeigt, besitzt sie wahrscheinlich die Stellung: $CO_2H:NH_2:OH:OH = 1:2:3:5$.

Diäthyl- α -resorcylsäure³⁹⁾ $C_6H_3(OC_2H_5)_2CO_2H$. Darstellung wie die der Dimethylsäure. Nadel förmige Prismen (aus Wasser) vom Schmelzpunkt 87° bis 88° . Der Aethyläther $C_6H_3(OC_2H_5)_2CO_2C_2H_5$ ist ölig.

3. Benachbarte Resorcincarbonsäure⁴²⁾ $C_6H_2(OH)_2CO_2H$. $CO_2H:OH:OH = 1:2:6$. Bildet sich als Nebenproduct bei der Darstellung von α -Be-

sorcyssäure durch 12stündiges Erhitzen von Resorcin mit 4 Thln. Ammoniumcarbonat und 5 Thln. Wasser auf 110° , und wird von dieser durch ihre grössere Löslichkeit in Wasser getrennt. Sie krystallisirt mit 1 Mol. H_2O und begiint bereits bei 135° sich in Kohlensäure und Resorcin zu zersetzen. Die wässrige Lösung reducirt Silberlösung nicht, Fehling'sche Lösung beim Kochen, wird durch wenig Eisenchlorid violett, durch mehr blau gefärbt und durch Bleizucker nicht gefällt. Beim Versetzen derselben mit Bromwasser entsteht Tribromresorcin, während in ätherischer Lösung Mono- und Dibromsubstitutionsproducte gebildet werden. Schwefelsäure (5 Thle.) liefert beim Erhitzen auf 100° neben einer Sulfosäure einen leicht löslichen, schwefelhaltigen, bei 175° bis 180° schmelzenden Körper, welcher alkalische Silber- und Kupferlösungen reducirt und durch Eisenchlorid in wässriger Lösung roth gefärbt wird.

Bariumsalz $[C_6H_3(OH)_2CO_2]_2Ba + H_2O$. Ziemlich schwer lösliche, kurze Prismen. — Kaliumsalz $C_6H_3(OH)_2CO_2K$. Leicht lösliche Nadeln. — Kupfersalz $[C_6H_3(OH)_2CO_2]_2Cu + 8H_2O$. Hellgrüner, mikrokrySTALLINISCHER Niederschlag, der bei 100° 7 Mol. H_2O verliert. — Silbersalz $C_6H_3(OH)_2CO_2Ag$. Krystallinisch, schwer löslich.

Dimethylresorcincarbonssäure $C_6H_3(OCH_3)_2CO_2H$. Bildet sich bei viertägigem Kochen von Dimethoxybenzonitril (vergl. Bd IV, S. 1009) mit Barytwasser. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol, aus dem es in rectangulären Tafeln vom Schmelzpunkt 179° krystallisirt.

Resorcindicarbonssäuren.

1) Resorcindicarbonssäure $C_6H_2(OH)_2(CO_2H)_2$. Beim Schmelzen von Resorcyldialdehyd mit Aetzkali¹⁾ entsteht eine nicht näher untersuchte Resorcindicarbonssäure, welche bei 192° unter Zerfall in Resorcin und Kohlensäure schmilzt, sich leicht in Wasser, Alkohol und Aether löst, und daraus in feinen, weissen Nadeln krystallisirt.

2) α -Resorcindicarbonssäure (α -Resodicarbonssäure) $C_6H_2(OH)_2(CO_2H)_2$. Bildet sich als Nebenproduct bei der Darstellung von α -Resorcyssäure mit Ammoniumcarbonat⁴²⁾. Das mit Aether extrahirte Reactionsproduct wird nach dem Ansäuern mit Aether aufgenommen und nach dem Verdunsten mit Wasser ausgekocht; es hinterbleibt Resodicarbonssäure, die in Alkohol und Aether ziemlich leicht, in kochendem Wasser sehr schwer löslich ist und daraus in mikroskopischen Tafeln vom Schmelzpunkt 276° krystallisirt. Die Säure reducirt Silber- und Kupferlösungen nicht, wird von Schwefelsäure in der Wärme nicht verändert und von Eisenchlorid in wässriger Lösung blutroth gefärbt.

Bariumsalz $C_6H_2(OH)_2(CO_2)_2Ba + 5\frac{1}{2}H_2O$. Flache Nadeln oder Prismen, die bei 100° 3 Mol. H_2O verlieren. — Kaliumsalz $C_6H_2(OH)_2CO_2HCO_2K + H_2O$ und $C_6H_2(OH)_2(CO_2K)_2 + 3H_2O$. Leicht lösliche Nadeln. — Kupfersalz $C_6H_2(OH)_2(CO_2)_2Cu + 5\frac{1}{2}H_2O$. Mikroskopische Nadeln, die bei 100° $4\frac{1}{2}$ Mol. H_2O verlieren. — Silbersalz $C_6H_2(OH)_2(CO_2Ag)_2$. Amorpher, in Wasser unlöslicher Niederschlag.

3) β -Resorcindicarbonssäure⁴³⁾ (β -Resodicarbonssäure) $C_6H_2(OH)_2(CO_2H)_2$; $CO_2H : CO_2H : OH : OH = 1 : 2 : 4 : 6$ (?). Symmetrische m-Resorcincarbonssäure wird mit 4 Thln. Ammoniumcarbonat und 5 Thln. Wasser 12 Stunden auf 135° erhitzt, das Reactionsproduct nach dem Ansäuern mit Aether extrahirt und die ätherische Lösung mit $\frac{1}{6}$ der für Resorcinnomonocarbonssäure theoretischen Menge Soda ausgeschüttelt; aus der alkalischen Lösung wird die Säure durch Schwefelsäure frei gemacht, in Aether aufgenommen und durch Ueberführen in ihr basisches Barytsalz gereinigt. Sie krystallisirt aus Wasser, in dem sie in der Kälte schwer löslich ist, mit 1 Mol. H_2O in vierseitigen Prismen, die bei 100° wasserfrei werden, bei 250° unter Zerfall schmelzen, und beim Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure Anthrachryson liefern. Eisenchlorid färbt violett, Silber- und Kupferlösungen werden nicht reducirt.

Bariumsalz $[C_6H_2(OH)_2CO_2HCO_2]_2Ba + 7H_2O$. Durch Einwirkung der freien Säure auf Chlorbarium. Feine, lange Nadeln. $C_6H_2(OH)_2(CO_2)_2Ba + 4H_2O$, in kaltem Wasser ziemlich schwer lösliche Nadeln, die bei 100° $1\frac{1}{2}$ Mol. H_2O verlieren. $C_6H_2O_2Ba(CO_2)_2Ba + 2H_2O$ (bei 160°), durch Kochen der Säure mit Barytwasser. MikrokrySTALLINISCHER, fast unlöslicher Niederschlag. — Bleisalz $C_6H_2(OH)(CO_2)_2Pb + 1\frac{1}{2}H_2O$. Unlöslich in Wasser. — Kaliumsalz $C_6H_2(OH)_2(CO_2K)_2$. Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol. — Kupfersalz $C_6H_2(OH)_2(CO_2)_2Cu + 3\frac{1}{2}H_2O$. Krystallinischer Niederschlag, der bei 100° $1\frac{1}{2}$ Mol. H_2O verliert.

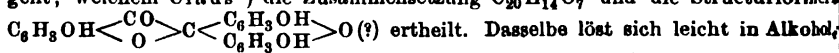
Ameisensäure und Resorcin; Resaurin⁵⁾.

20 g Resorcin werden mit 20 g Chlorzink und 10 g Ameisensäure eine Stunde am Rückflusskühler auf 140° bis 145° erhitzt, das entstandene Resaurin $\text{O}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_4 = [\text{C}_6\text{H}_2(\text{OH})_2]_2\text{C}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})$ durch Wasserzusatz abgeschieden und durch wieder-

holtes Umkrystallisiren aus 50proc. Alkohol gereinigt. Hellziegelrothes, stark hygroskopisches Pulver, das sich leicht in Alkohol, wenig in Essigsäure, Mineralsäuren und Aether löst, und von Alkalien und Ammoniak mit schön gelbrother, beim Kochen dunkelroth werdender Farbe aufgenommen wird. Vielleicht identisch hiermit ist ein Einwirkungsproduct von

Oxalsäure und Resorcin, Resorcinoxalein⁶⁾,

welches sich beim Erhitzen gleicher Moleküle Resorcin und entwässelter Oxalsäure im Rohr auf 200° bildet. Aus dem dünnflüssigen Reactionsproducte fällt Wasser eine amorphe Substanz, welche durch wiederholtes Lösen in Alkohol und Füllen mit Wasser in ein feines, amorphes, rothes, äusserst hygroskopisches Pulver übergeht, welchem Claus⁸⁾ die Zusammensetzung $\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{O}_7$ und die Structurformel:



ziemlich leicht in Aether, und wird von Alkalien mit braungelber Farbe und moosgrüner Fluorescenz aufgenommen. Beim Erhitzen auf 150° verwandelt es sich in das in Aether fast unlösliche Anhydrid $\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{O}_6$. Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid wurde eine (amorphe) gelbrothe Diacetylverbindung, bei Erhitzen bis 150° eine farblose (amorphe) Triacetylverbindung erhalten. Anhaltendes Kochen mit Brom und Schwefelkohlenstoff liefert feurigrothes (amorphes) Pentabromoxalein $\text{C}_{20}\text{H}_7\text{Br}_5\text{O}_6$, welches amorphe, complicirt zusammengesetzte Bariumsalze giebt; rauchende Salpetersäure in Eisessig neben anderen Producten Tetranitroxalein einen schön dunkelrothen (amorphen) Körper, während unverdünnte Salpetersäure wesentlich Trinitroresorcin und Oxalsäure entstehen lässt. Beim Schmelzen mit Aetzkali bildet sich Oxalsäure und Resorcin, bei der Destillation mit Zinkstaub Phenol und Benzol. Concentrirte Schwefelsäure löst mit smaragdgrüner Farbe, die beim Erwärmen auf 110° unter Bildung einer Trisulfosäure in Dunkelroth umschlägt. Die Baryt- und Bleisalze derselben sind dunkelrothe Niederschläge.

Ebenfalls amorphe Verbindungen von etwas anderen Eigenschaften bilden sich beim Erhitzen von Resorcin, Oxalsäure und concentrirter Schwefelsäure auf 120°⁷⁾, die mit Wasser extrahirte Schmelze kann durch Alkohol in zwei verschiedenen löslichen (amorphen) Substanzen getrennt werden, welche beide die Zusammensetzung $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_5$ besitzen. Die schwerer lösliche ist gelbroth und löst sich in Kalilauge mit starker Fluorescenz; die andere ist braun, in Alkalien mit brauner Farbe löslich.

In ganz anderer Weise wirkt Oxalsäureäther auf Resorcin bei Gegenwart von alkoholischem Natron resp. Natriumalkoholat¹³⁾. Gleiche Moleküle vereinigen bei mehrtägigem Stehen in alkoholischer Lösung zu einem nicht näher untersuchten phtaleinartigen Körper $\text{C}_{14}\text{H}_6\text{O}_{10}$ (?) vom Schmelzpunkt 253° bis 256°.

Essigsäure und Resorcin.

1. Dioxyacetophenon⁸⁾ (Resacetophenon) $\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_2\text{COCH}_3$. Resorcin wird mit einer Lösung von $1\frac{1}{2}$ Thln. Chlorzink in $1\frac{1}{2}$ Thln. Eisessig kurze Zeit bis zur Beendigung der Reaction auf 145° bis 150° erhitzt und die auf Wasserzusatz sich abscheidenden Krystalle aus verdünnter Salzsäure unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt. Dieselbe Verbindung entsteht aus β -Methylumbelliferon durch kurzes Schmelzen mit der vier- bis fünffachen Menge Aetzkali¹⁴⁾. Weisse, rhombische Blättchen vom Schmelzpunkt 142°, beständig gegen heisse Säuren und Alkalien, leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln und heissem Wasser, sowie in Alkalien. Aus alkoholischer Lösung fällt Natriumalkoholat weisse Nadeln eines Natriumsalzes. Die wässrige Lösung wird durch Eisenchlorid weinroth gefärbt. Durch Kochen mit Essigsäureanhydrid oder Chloracetyl entsteht bei 303° unzersetzt siedendes Monoacetyldioxyacetophenon, Schmelzpunkt 72°, feine weisse Nadeln aus Alkohol; beim Behandeln mit Salpetersäure (spec. Gew. 1,4) ein Mononitroderivat $\text{C}_6\text{H}_2\text{NO}_2(\text{OH})_2\text{COCH}_3$ das aus verdünntem Alkohol in langeschwach gelben Nadeln vom Schmelzpunkt 142° krystallisirt und durch Zinn und Salzsäure zu Amidodioxyacetophenon reducirt wird. Sein salzsaures Salz krystallisirt in leicht oxydablen weissen Nadeln. Auf höhere Temperatur über 300° erhitzt, zersetzt sich Resacetophenon allmählig, bei Gegenwart von Chlorzink tritt Wasserabspaltung ein unter Bildung von Resacetein $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{O}$, das zweck-

mässig direct durch ein- bis zweistündiges Erhitzen von Resorcin mit 2 Thln. Eisessig und 3 Thln. Chlorzink zum Sieden und Eingiessen in Wasser als metallisch glänzendes Harz gewonnen wird. Durch Lösen in salzsäurehaltigem Alkohol, Hineinflutren in viel Wasser, Ausfällen des Filtrats durch Neutralisiren mit Ammoniak und Auskochen des gelbrothen Niederschlages mit wenig Alkohol, wobei wenig Acetfluorescein in Lösung geht, wird es gereinigt. Aus ammoniakalischer Lösung scheidet es sich beim Stehen an der Luft in rothen Krystallnadeln ab, die sich in Alkalien mit schön rother, beim Stehen braungelb werdender Farbe, in verdünnter Salzsäure hellgelb lösen. Mit Mineralsäuren liefert Resacetein gut krystallisirende Salze (analog der Rosolsäure). Das Hydrochlorid $C_{16}H_{12}O_4 \cdot HCl + 2H_2O$ und das schwer lösliche Sulfat $C_{16}H_{12}O_4 \cdot H_2SO_4$ krystallisiren in rothen resp. gelben Prismen.

Acetfluorescein $C_{24}H_{18}O_6$. Nebenproduct bei der Darstellung des Resaceteins. Es scheidet sich beim Verdunsten der mit Salzsäure angesäuerten alkoholischen Mutterlaugen des Resaceteins (s. oben) in krystallinischen Drusen aus und wird durch Umkrystallisiren aus verdünnter Salzsäure gereinigt. Mikroskopische braunrothe Krystallnadeln, in Alkalien mit gelbrother Farbe und grüner Fluorescenz löslich. Sulfat $C_{24}H_{18}O_6 \cdot H_2SO_4$, sehr schwer lösliche, mikroskopische Prismen.

Bernsteinsäure und Resorcin (Succinylfluorescein⁹).

20 g Resorcin, 13 g Bernsteinsäureanhydrid werden mit 40 g concentrirter Schwefelsäure eine Stunde auf 190 bis 195° erhitzt und die Schmelze wiederholt mit 3- bis 5 proc. Salzsäure ausgekocht. Aus dem Filtrate wird Succinylfluorescein durch Abkühlen und genaues Neutralisiren mit Ammoniak abgeschieden, mit Alkohol gewaschen und durch Umkrystallisiren aus verdünnter Salzsäure unter Zusatz von Thierkohle gereinigt. Lufttrocken hat es die Zusammensetzung $C_{16}H_{12}O_6 + 3H_2O$. Unlöslich in Wasser und Salzlösungen; etwas löslich in verdünnten Mineralsäuren, leicht in Alkalien mit intensiv grüner Fluorescenz. Aus salzsaurer Lösung fällt auf Zusatz von Brom in Alkohol und Aether schwer lösliches Tetrabromsuccinylfluorescein $C_{16}H_8BrO_6$ (Succinyleosin). Feine rothe Nadelchen, färbt ähnlich nur etwas schwächer wie Eosin. Zweibasische Säure, das saure Kaliumsalz $C_{16}H_7Br_4O_6K$ krystallisirt in braunrothen, glänzenden, rhombischen Nadeln. Die Calcium- und Bariumsalze, sowie die Salze der Schwermetalle sind gefärbte, in Wasser unlösliche Niederschläge.

Isobernsteinsäure und Resorcin (Resorcinisosuccinein⁹).

1 Thl. Isobernsteinsäure, 2 Thle. Resorcin und 1 Thl. concentrirte Schwefelsäure werden vier Stunden auf 120° bis 150° erhitzt. Beim Auskochen der Schmelze hinterbleibt das Isosuccinein in gelbbraunen, amorphen Flocken von der Zusammensetzung $C_{16}H_{14}O_6$. In Alkalien löst es sich mit schwach rother Farbe und schön grüner Fluorescenz. Mit Blei giebt es einen rothen Lack.

Weinsäure und Citronensäure, mit Resorcin und sehr wenig Chlorzink oder concentrirter Schwefelsäure auf 165° bis 170° erhitzt, liefern ebenfalls nicht näher untersuchte Producte (Resorcintartrein und -citrein) von ähnlichen Eigenschaften¹⁰). Dagegen bildet sich beim Erhitzen von Resorcin mit Citronensäure und überschüssiger Schwefelsäure auf 180° Resocyanin¹¹) (Methylumbelliferon s. u.).

Aepfelsäure und Resorcin (Umbelliferon¹²).

Gleiche Moleküle Resorcin und Aepfelsäure werden mit dem doppelten Gewicht concentrirter Schwefelsäure bis zum lebhaften Schäumen erhitzt und nach beendeter Reaction in die fünffache Menge Eiswasser gegossen, beim Stehen scheiden sich röthliche Krystalle von Umbelliferon $C_9H_6O_3$ ab. (Ausbeute 50 Proc. der Theorie.)

Malonsäureäther, Acetessigäther etc. und Resorcin.

Acetessigäther und analog zusammengesetzte Verbindungen, oder Substanzen, welche durch Wasserentziehung in solche übergehen (s. Aepfelsäure), wirken auf Resorcin bei Gegenwart von Condensationsmitteln, wie concentrirte Schwefelsäure, Chlorzink, in einigen Fällen auch Natriumalkoholat, unter Bildung von Cuma-

rinen¹⁴) ein. So entsteht β -Methylumbelliferon $C_6H_5-\overset{\text{OH}}{\underset{\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}}{\text{O}}}-\text{CO}$ in nahezu theoretischer Ausbeute beim Eingiessen einer Lösung gleicher Moleküle von Resorcin

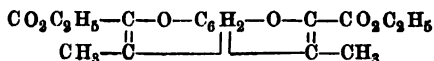
und Acetessigäther in 4 bis 5 Thln. concentrirter Schwefelsäure unter Abkühlung und Ausfällen des Reactionsproductes durch Wasser¹⁴⁾. Dieselbe Verbindung entsteht auch durch Erhitzen gleicher Theile Resorcin und Acetessigäther mit dem doppelten Gewichte Chlorzink auf 150°¹⁵⁾ oder durch Einwirkung von Natracetessigäther auf Resorcin¹³⁾. Sie ist identisch¹⁶⁾ mit Resocyanin, aus Citronensäure, Resorcin und concentrirter Schwefelsäure¹¹⁾.

In analoger Weise entsteht aus Benzoylessigäther und Resorcin β -Phenylumbelliferon, aus Methylacetessigäther α - β -Dimethylumbelliferon¹⁴⁾.

Chloracetessigäther reagirt mit Resorcin in anderer Richtung. Beim Kochen gleicher Moleküle Resorcin, Natrium in Alkohol und Chloracetessigäther bis zur neutralen Reaction bildet sich m-Oxymethylcumarilsäureäther

$$\text{C}_6\text{H}_3\text{—}\overset{\text{OH}}{\underset{\text{C—CH}_3}{\text{O—C—CO}_2\text{C}_2\text{H}_5}}$$
, Schmelzpunkt 178°, während trocknes Dinatriumresorcin

$\text{C}_6\text{H}_4(\text{ONa})_2$ mit 2 Mol. Chloracetessigäther unter heftiger Reaction Benzoldimethyldifurfurandicarbonsäureäther¹⁷⁾



liefert.

Aromatische Carbonsäuren oder deren Chloride reagieren auf Resorcin bei Gegenwart wasserentziehender Mittel unter Bildung von Condensationsproducten, in welchen Benzolwasserstoffe des Resorcins durch Säureradiale ersetzt werden. Je nach den Reaktionsbedingungen entstehen hierbei Oxyketone, -diketone oder Farbstoffe der Triphenylmethanreihe.

Benzoësäure (Benzoylchlorid, Benzotrichlorid) und Resorcin (Benzoresorcin und Resorcinbenzeïn).

Resorcinbenzeïn. Benzoësäure, Resorcin und Chlorzink liefern bei 170° bei 180° gelbe Krystalle, welche vermuthlich mit Resorcinbenzeïn identisch sind¹⁸⁾. Letzteres bildet sich bei gelindem Erwärmen von Benzotrichlorid mit 2 Mol. Resorcin¹⁹⁾ und schliesslichem Erhitzen auf 180° bis 190°; durch Auskochen der Schmelze mit Wasser, Lösen des Rückstandes mit Natronlauge, Füllen mit Essigsäure und Umkrystallisiren aus Alkohol und Eisessig erhält man es in gelben, in reflectirtem Licht violettrothen, grossen Krystallen von der Zusammensetzung $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{O}_9 = 2\text{C}_{19}\text{H}_{14}\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}$, welche bei 130° 2 Mol. Wasser verlieren und sich bei 200° zersetzen. Dieselben lösen sich schwer mit gelbrother Farbe und grüner Fluorescenz in Alkohol, leichter nach Zusatz von Salzsäure oder Eisessig. Brom in Eisessig zur Lösung in der berechneten Menge zugesetzt, giebt Tetrabromresorcinbenzeïn $\text{C}_{19}\text{H}_{10}\text{Br}_4\text{O}_4$, eine eosinähnliche, schlecht krystallisirende, rothe Verbindung. Zinkstaub entfärbt beim Kochen die gelbbraune Lösung des Benzeïns, es resultirt Tetraoxytriphenylmethan $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_2)_3$, das aus verdünntem Alkohol in langen, farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 171° krystallisirt und in alkalischer Lösung durch Oxydationsmittel (Ferricyankalium) wieder in Benzeïn übergeführt wird.

Benzoresorcin $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_2$ und Dibenzoresorcin $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CO})_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{OH})_2$ ²⁰⁾. Resorcin wird durch Erhitzen mit 2 Mol. Benzoylchlorid in Dibenzoylresorcin übergeführt, und das Reactionsproduct mit weiteren 2 Mol. Benzoylchlorid unter zeitweiligem Zusatz von trockenem Chlorzink mehrere Tage auf 100° bis 120° erhitzt. Die beim Abkühlen krystallinisch erstarrende Schmelze wird mit Wasser extrahirt, mit alkoholischem Kali durch Kochen verseift und aus der wässerigen, alkalischen Lösung durch Kohlensäure entatandenes Benzo- und Dibenzoresorcin fractionirt gefällt. Den ersten harzigen Fällungen werden die Producte durch Schwefelkohlenstoff entzogen, und hierauf Benzoresorcin von Dibenzoresorcin durch seine leichte Löslichkeit in kaltem Alkohol getrennt.

Benzoresorcin löst sich nicht in kaltem, leichter in heissem Wasser, leicht in Aether, Alkohol, Eisessig und heissem Benzol; Alkalien nehmen es mit schwach gelblicher Farbe auf. Eisenchlorid färbt die alkoholische Lösung schmutzig braunroth. Aus verdünntem Alkohol krystallisirt es in feinen, weissen, aus Benzol in gelblichen, büschelförmigen Nadeln vom Schmelzpunkt 144°. Durch Erhitzen mit Benzoylchlorid erhält man Dibenzoylbenzoresorcin; grosse, farblose Prismen aus Alkohol und Eisessig vom Schmelzpunkt 141°.

Dibenzoresorcin bildet sich vorwiegend bei höherer Temperatur; es ist schwerer löslich als Benzoresorcin, krystallisirt aus verdünntem Alkohol in büschelförmigen Blättern vom Schmelzpunkt 149°, und liefert schwer lösliche Salze mit alkalischen Erden. Seine alkoholische Lösung wird charakteristisch blutroth ge-

färbt. Sein Dibenzoyläther bildet seidglänzende, lange Nadeln vom Schmelzpunkt 151°. Die Diacetylverbindung schmilzt bei 150°.

In analoger Weise reagieren

Salicylsäure und Resorcin²¹⁾.

12 Thle. Resorcin und 8 Thle. Salicylsäure vereinigen sich bei 15stündigem Erhitzen auf 195° bis 200° zu Trioxybenzophenon $C_6H_2(OH)(COC_6H_3(OH)_2)_3$, das aus Alkohol in gelblichen Schuppen vom Schmelzpunkt 133° bis 134° krystallisirt, von schmelzendem Kali in Resorcin und Salicylsäure gespalten und durch Erhitzen mit Chlorzink in Salicylresorcinäther $C_6H_4 \begin{smallmatrix} O \\ \diagup \diagdown \\ CO \end{smallmatrix} C_6H_3OH$ übergeführt wird. Letzteres bildet sich daher auch direct durch Schmelzen von Resorcin, Salicylsäure (je 20 g) und Chlorzink (15 g), Extraction der Schmelze mit Wasser und Natronlauge, und Umkrystallisiren des Rückstandes aus Alkohol. Lange, hellgelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 146° bis 147°. Natriummethylat liefert in alkoholischer Lösung citronengelbe Nadeln eines Natriumsalzes $C_{13}H_7NaO_3 + NaOH$, das durch Wasser und Alkohol dissociirt wird, Essigsäureanhydrid und Natriumacetat beim Kochen ein bei 167° bis 168° schmelzendes Acetylproduct $C_{13}H_7O_3COCH_3$.

Azoderivate des Resorcins.

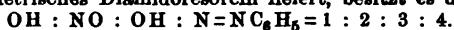
Resorcin vereinigt sich mit 1 und 2 Mol. einer Diazoverbindung in normaler Weise zu Azofarbstoffen, indem ein oder zwei Wasserstoffe verschiedener Stellung durch die Azogruppe ersetzt werden.

Einer ganz anderen Classe von Substanzen gehören die Verbindungen an, welche durch Einwirkung von salpetriger Säure bei Gegenwart starker Säuren auf Resorcin entstehen, das sogenannte Diazo-resorcin, Resorufin und deren Derivate. Nach unveröffentlichten Beobachtungen von R. Nietzki sind diese Körper wahrscheinlich zu den Oxazinen zu zählen und besitzen nicht die von ihren Entdeckern ihnen zugeschriebenen Formeln. Im Folgenden sind indessen diese alten Formeln noch beibehalten.

Resorcin-azo-benzol $C_6H_3(OH)(OH)-N=N.C_6H_5$. Bildet sich bei Einwirkung von Diazobenzol¹⁾ ²⁾ oder Diazoamidobenzol³⁾, Diazobenzoldimethylamid⁴⁾. Zur Darstellung⁴⁾ giesst man eine Lösung von gleichen Molekülen Diazobenzolchlorid und Resorcin in verdünntes überschüssiges Alkali, fällt den in theoretischer Menge entstandenen Azokörper mit Säuren aus und krystallisirt aus Alkohol um. Es ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln und wird durch Wasser aus alkoholischer Lösung in prachtvollen, rothen Krystallnadeln vom Schmelzpunkt 170°¹²⁾ ausgeschieden, bei langsamem Erkalten einer Lösung in verdünntem, 35- bis 40 proc. Alkohol scheiden sich lange, rothgelbe Nadeln einer zweiten Modification aus, die bei 161° schmelzen. Von Alkalien wird es mit orangerother Farbe aufgenommen, die concentrirte alkoholische Lösung erstarrt auf Zusatz von-alkoholischem Kali zu einem Brei schöner, rother Nadeln des Kalisalzes, das an der Luft leicht Kohlensäure anzieht¹²⁾. Bei Behandlung mit Jodäthyl und Kali entstehen Aethyläther, von denen der Monoäthyläther in glänzenden, Alizarin ähnlichen Krystallen aus Alkohol erhalten werden kann, die sich schwer in wässerigen Alkalien lösen und bei 87° schmelzen. Der Diäthyläther ist leichter löslich in Alkohol und krystallisirt in gelbrothen Nadeln vom Schmelzp. 70,5°¹²⁾. Essigsäureanhydrid liefert eine durch Alkalien verseifbare

Azoderivate etc.: ¹⁾ P. G. W. Typke, Ber. 10, S. 1576. — ²⁾ A. Baeyer u. Jäger, Ebend. 8, S. 151. — ³⁾ K. Heumann u. L. Oekonomides, Ebend. 20, S. 904. — ⁴⁾ St. v. Kostanecki, Ebend. 21, S. 3114. — ⁵⁾ St. v. Kostanecki, Ebend. 21, S. 3109. — ⁶⁾ Peter Griess, Ebend. 11, S. 2195. — ⁷⁾ R. Nietzki, Chem. d. organ. Farbstoffe 2. Aufl., S. 42. — ⁸⁾ O. Wallach u. B. Fischer, Ber. 15, S. 2814. — ⁹⁾ O. Wallach, Ebend. 15, S. 522. — ¹⁰⁾ C. Liebermann u. St. v. Kostanecki, Ebend. 17, S. 878. — ¹¹⁾ C. Liebermann u. St. v. Kostanecki, Ebend. 17, S. 130. — ¹²⁾ W. Will u. W. Pukall, Ebend. 20, S. 1119. — ¹³⁾ W. Pukall, Ebend. 20, S. 1136. — ¹⁴⁾ R. Benedikt u. P. Julius, Monatsh. Chem. 5, S. 534. — ¹⁵⁾ R. Benedikt u. P. Weselsky, Ebend. 5, S. 605. — ¹⁶⁾ P. Weselsky, Ann. Chem. 162, S. 273. — ¹⁷⁾ H. Brunner u. Ch. Krämer, Ber. 17, S. 1847. — ¹⁸⁾ E. Ehrlich, Monatsh. Chem. 8, S. 425. — ¹⁹⁾ P. Weselsky u. R. Benedikt, Ebend. 1, S. 886. — ²⁰⁾ A. Fevre, Compt. rend. 96, p. 790. — ²¹⁾ Bindschedler u. Busch, D. R. P. Nr. 14622. — ²²⁾ Ch. Krämer, Ber. 17, S. 1875. — ²³⁾ H. Brunner u. Ch. Krämer, Ebend. 17, S. 1872.

Acetylverbindung vom Schmelzp. 102°. Die eisessigsäure Lösung des Benzol-azoresorcins erstarrt auf Zusatz von überschüssigem Brom zu einem Krystallbrei kleiner, rother Nadeln von Tribromdioxy-azo-benzol $C_6H_5N=NC_6Br_2(OH)_2$, Schmelzpunkt 186°. In der Wärme, langsamer bei längerem Stehen bildet sich unter Zerfall Tribromresorcin. Bei Einwirkung von Diazoverbindungen bilden sich zwei Reihen von Diazoverbindungen, indem je nach den Versuchsbedingungen zwei verschiedene Wasserstoffatome durch die Azogruppe vertreten werden. Giebt man eine alkalische Lösung gleicher Moleküle Benzol-azo-resorcin und Natriumnitrit in verdünnte Schwefelsäure, so entsteht ein bräunlichrother, feinflockiger Niederschlag von Nitrosoresorcin-azo-benzol⁵⁾ $C_6H_5N_2C_6H_2(NO)(OH)_2$, das aus Alkohol in bräunlichrothen, glänzenden, bei 168° verpuffenden Blättchen krystallisirt, von concentrirter Schwefelsäure mit olivengrüner Farbe gelöst wird und auf Eisenbeize intensiv olivengrüne Nuancen erzeugt. Es löst sich sehr schwer in Aether und heissem Wasser, leicht in Benzol und Chloroform. Da es bei der Reduction unsymmetrisches Diamidoresorcin liefert, besitzt es die Structur:



Durch Behandeln des Azokörpers mit concentrirter Schwefelsäure oder durch Einwirkung von p-Diazobenzolsulfosäure auf Resorcin bildet sich die p-Sulfosäure⁶⁾ der Verbindung $C_6H_4(SO_3H)N=NC_6H_3(OH)_2$, welche in heissem Wasser schwer löslich, in Aether unlöslich, in spitzen, rhombischen Blättchen krystallisirt, die im auffallenden Licht stahlblau, im durchfallenden rubinroth erscheinen. Starke Säure, welche mit Kochsalzlösung in ihr saures Natriumsalz übergeht. Das saure Kaliumsalz $C_6H_4SO_3K \cdot N_2C_6H_3(OH)_2$ bildet schwer lösliche, rothgelbe Blättchen; das Bariumsalz besitzt die Zusammensetzung $[C_6H_4SO_3N_2C_6H_3(OH)_2]_2Ba + 4\frac{1}{2}H_2O$. Die Verbindung erzeugt in saurem Bade auf Wolle und Seide ein schönes Goldgelb und hat namentlich in der Seidenfärberei Verwendung gefunden.

Resorcin-azo-benzol-m-sulfosäure. Aus Diazobenzol-m-sulfosäure und Resorcin⁶⁾. Feine, gelbrothe Nadeln, etwas löslicher als die isomere p-Verbindung.

Bei der Darstellung des Benzolazoresorcins bildet sich in geringer Menge (ca. 5 Proc.) eine isomere Verbindung, vermuthlich Benzol-azo-o-resorcin¹⁾

$C_6H_5(OH)(OH)(OH)-N=NC_6H_5$, deren Aethylirungsproducte sich von denen des p-Körpers durch ihre sehr viel grössere Löslichkeit in Alkohol trennen lassen. Der Monoäthyläther krystallisirt aus Alkohol in carminrothen Nadeln vom Schmelzpunkt 150°, der Diäthyläther bildet grosse, Azobenzol ähnliche Tafeln vom Schmelzpunkt 90°. Das Kalisalz des freien Benzol-azo-o-resorcins ist in Alkohol leicht löslich. Bei der Reduction liefern die Verbindungen Derivate des o-Amidoresorcins (s. darunter).

Die Darstellung der folgenden homologen Verbindungen und ihrer Derivate erfolgt nach obigen Vorschriften, so dass hier nur kurz ihre Eigenschaften angegeben seien.

Resorcin-azo-toluol (o-) $C_6H_4(CH_3)N=NC_6H_3(OH)_2$. Aus o-Toluidin und Resorcin. Ziegelrothe Krystallnadeln vom Schmelzpunkt 175° bis 176°. Acetylderivat, orangegelbe Krystallplatten, Schmelzpunkt 74° bis 75°.

Resorcin-azo-toluol (p-) $C_6H_4(CH_3)N=NC_6H_3(OH)_2$. Feurigrothe Nadeln, Schmelzp. 183° bis 184°, aus p-Toluidin und Resorcin⁶⁾. Acetylverbindung⁹⁾, Schmelzpunkt 98°.

Resorcin-azo-xylolsulfosäure⁹⁾ $C_6H_2(CH_3)_2(SO_3H)N=NC_6H_3(OH)_2$. Feine, gelbrothe Nadeln, sehr schwer löslich in Wasser, etwas leichter in Alkohol. Diazoxylol wirkt auf wässrige Resorcinlösung nicht. Bei Gegenwart von Alkali bildet sich neben Disazoverbindungen der normale Azokörper. Rothe Nadeln⁹⁾.

Resorcin-azo-pseudocumol¹⁰⁾ $C_6H_3(CH_3)_3N=NC_6H_3(OH)_2$. Aus festem Cumidin (Schmelzpunkt 62°) und Resorcin. Kleine, rothe Nadeln, Schmelzpunkt 199°. [Eine isomere Verbindung¹¹⁾ aus flüssigem Cumidin, schmilzt bei ca. 200°.] Nitrosoverbindung⁵⁾, braune Blättchen, die sich über 190° zersetzen.

Resorcin-azo-naphtalin⁹⁾ $C_{10}H_7N=NC_6H_3(OH)_2$. Scharlachrothe Nadeln. Schmelzpunkt ca. 200°.

Resorcin-azo-p-phenetol¹⁰⁾ $C_6H_4(OC_2H_5)N=NC_6H_3(OH)_2$. Schöne, rothe, in Chloroform leicht lösliche Blätter vom Schmelzpunkt 165° bis 167°.

Resorcin-azo-azobenzol⁸⁾ $C_6H_5N_2C_6H_4N_2 \cdot C_6H_3(OH)_2$. Aus Amidoazobenzol und Resorcin. Entsteht in zwei isomeren (?) Formen, die durch verschiedene Löslichkeit in Alkohol getrennt werden.

α-Verbindung. Braunrothe, mikroskopische, sechsseitige Täfelchen. Schmelzpunkt 183° bis 184°. Alkalilöslich. Concentrirte Schwefelsäure löst carminroth.

β-Verbindung (wohl Disazokörper). Braunes Pulver, Schmelzpunkt 215°. Alkaliunlöslich. Schwefelsäure löst blauviolett.

Resorcin-azo-diäthylresorcin ¹³⁾ $C_6H_5(OH)_2 \cdot N=N C_6H_5(O C_2H_5)_2$. Bildet sich durch Einwirkung von p-Diazodiäthylresorcin auf Resorcin bei Gegenwart von Aetzalkalien. Unlöslich in Wasser und verdünnten Säuren, löslich in Alkalien, Aether und Alkohol, aus dem es in grünschillernden derben Prismen vom Schmelzpunkt 193,5° krystallisiert. Eine isomere Verbindung entsteht in derselben Weise aus o-Diazodiäthylresorcin. Schwach rothgelb gefärbte Nadeln vom Schmelzpunkt 182,5°.

Neben diesen mehr oder weniger eingehend beschriebenen Azoderivaten des Resorcins finden sich nur namentlich angeführt noch eine grosse Anzahl von Combinationen desselben mit verschiedenen Diazoverbindungen in der chemischen Patentliteratur, welche weder wissenschaftliches, noch praktisches Interesse bieten, vergl. hierüber P. Friedländer, Fortschritte der Theerfarbenindustrie.

Sämmtliche derartige Verbindungen enthalten die Azogruppe in der o- und p-Stellung zu den beiden Hydroxylen. Bei weiterer Einwirkung von Diazokörpern wird ein zweites Wasserstoffatom unter Bildung von Disazoverbindungen substituiert, welche sich häufig neben den Monoazokörpern auch bei Einwirkung gleicher Moleküle auf einander bilden und sich meist durch schwerere Löslichkeit in Alkalien auszeichnen und von ersteren trennen lassen. Desselben treten in zwei stellungsisomeren Formen auf, je nachdem das zweite Molekül der Diazoverbindung ein Diortho- oder ein Ortho-para-Wasserstoffatom des Benzolkerns ersetzt. Der erste Fall tritt vorzugsweise ein, wenn Diazoverbindungen auf Resorcin bei Gegenwart eines schwachen Alkalies (Soda, Natriumacetat) reagiren, während sich symmetrische Disazoverbindungen bei Anwesenheit eines starken überschüssigen Alkalies (Natronlauge) bilden ⁴⁾.

Resorcindisazobenzol $C_6H_5(OH)_2(N=N C_6H_5)_2$, OH : N : OH : N = 1 : 2 : 3 : 4. Eine verdünnte Lösung von 2 Mol. Diazobenzolchlorid und 1 Mol. Resorcin wird unter gutem Umrühren in eine verdünnte Soda- oder Natriumacetatlösung eingetragen und sich selbst überlassen, bis alles Resorcin verschwunden ist. Der entstandene Niederschlag wird nach dem Auswaschen und Trocknen in Chloroform gelöst und mit Alkohol ausgefällt ⁴⁾. Breite, rothe Nadeln vom Schmelzpunkt 220° bis 222°, sehr schwer löslich in heissem Alkohol, in verdünnter Kalilauge, löslich in concentrirter, in Chloroform, in concentrirter Schwefelsäure mit braun-gelber Farbe. Seine Acetylverbindung $C_6H_5(OCOCH_3)_2(N_2C_6H_5)_2$ krystallisiert in orangefarbenen Nadeln vom Schmelzp. 137° bis 138°. Bei der Reduction mit Zinn und Salzsäure entsteht benachbartes Diamidoresorcin und Anilin ¹⁰⁾.

Resorcindisazobenzol (symmetrisches, α -, OH : OH : N : N = 1 : 3 : 4 : 6). Bildet sich beim Eingiessen einer Lösung von 2 Mol. Diazobenzolchlorid und 1 Mol. Resorcin in überschüssige verdünnte Natronlauge ⁴⁾, oder bei Einwirkung von Diazobenzolchlorid auf eine alkalische Lösung von Resorcin-azo-benzol ⁸⁾. Braun-rothe, verfilzte Nadeln vom Schmelzpunkt 213° bis 215°, schwer löslich in Alkohol und Aether, leichter in Chloroform. Von Schwefelsäure wird es mit rein rother Farbe aufgenommen. Seine Acetylverbindung krystallisiert in gelbbraunen, glänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt 183° bis 184° ⁸⁾. Reduktionsmittel liefern symmetrisches Diamidoresorcin ⁴⁾. Bei der Einwirkung von Diazobenzolchlorid auf die mit Alkalihydrat alkalisch gemachte Lösung von Resorcin-azo-benzol bildet sich als Nebenproduct ein drittes isomeres Resorcindisazobenzol (β -Verbindung ⁸⁾), welche durch ihre geringere Löslichkeit in Chloroform und Alkohol, sowie durch die Unlöslichkeit in Natronlauge isolirt werden kann. Mikroskopische Nadelchen vom Schmelzpunkt 220°, in concentrirter Schwefelsäure mit rein indigblauer Farbe löslich.

Im Folgenden sind die löslicheren Diazoverbindungen als α -Verbindungen bezeichnet, sie sind vermuthlich symmetrisch, doch sind die Isomerieverhältnisse hier noch nicht eingehender untersucht.

Resorcindisazobenzotoluol ⁸⁾ $C_6H_5(OH)_2 N_2 C_6H_5 N_2 C_6H_4 CH_3$. Bei der Einwirkung von Diazotoluolchlorid auf Resorcin-azo-benzol in alkalischer Lösung entstehen zwei isomere, in Alkalien lösliche α - und α' -Verbindungen, die durch Chloroform und Alkohol von einander getrennt werden, und eine alkalii unlösliche β -Verbindung von gleicher Zusammensetzung (?).

α -Verbindung. Dunkel goldfarbene Nadeln vom Schmelzpunkt 195° bis 196°. Die Acetylverbindung krystallisiert in gelben Nadeln vom Schmelzpunkt 175° bis 176°. Hauptproduct der Reaction.

α' -Verbindung. Schwerer löslich. Schmelzpunkt 240° bis 241°. Acetylverbindung. Gelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 196° bis 197°.

β -Verbindung. Schmelzpunkt 197° bis 198°.

Dieselben (?) Körper bilden sich auch bei Einwirkung von Diazobenzolchlorid auf Resorcinazotoluol, doch entsteht dann die α' -Verbindung in vorwiegender

Menge. (Hieraus würde für dieselbe die symmetrische Stellung folgen, doch können theoretisch die α -Verbindungen nicht identisch sein.)

Resorcin-disazo-o-toluol⁸⁾ $C_6H_2(OH)_2(N_2C_6H_4CH_3)_2$. Aus o-Diazotoluol und Resorcinazo-o-toluol. Braunrothe, verfilzte Nadeln, Schmelzpunkt 194° bis 195°.

Resorcindisazo-p-toluol⁸⁾. Aus p-Diazotoluol und Resorcin-azo-p-toluol α -Verbindung. Gelbe, verfilzte Krystallnadeln. Schmelzpunkt 255° bis 256°. β -Verbindung. Schwarzbraune, mikroskopische Krystalle. Schmelzpunkt 202° bis 203°.

Resorcindisazo-cumol¹⁰⁾ $C_6H_2(OH)_2[N_2C_6H_2(CH_3)_3]_2$. Aus festem Cumidin und Resorcin. Alkaliunlösliche, kleine, rothe Nadeln, in Vitriolöl mit rother Farbe löslich.

Bei der Einwirkung von verschiedenen stickstoffhaltigen Substanzen, wie salpetrige Säure, salpetrigsaures Natron, Nitrobenzol, Nitrotoluol u. a., liefert Resorcin namentlich bei höherer Temperatur oder bei Gegenwart von wasserentziehenden Mitteln gefärbte stickstoffhaltige Condensationsproducte. So erhält man mit Natriumnitrit durch Erhitzen auf 130° einen nicht näher untersuchten Farbstoff¹⁴⁾, welcher sich in Wasser mit schmutzig blauvioletter, in Alkohol schwierig mit blauer, in concentrirter Schwefelsäure ebenfalls mit blauer Farbe löst, von Alkalien blau, von verdünnten Säuren roth gefärbt und als Indicator beim Titriren empfohlen wurde (Lakmoid). Eingehender studirt sind die Farbstoffe, die bei Einwirkung von salpetriger Säure unter gewissen Bedingungen, oder beim Erhitzen mit Nitrobenzol und Schwefelsäure entstehen, Diazo-resorcin und Diazo-resorufin, doch scheint die Zusammensetzung derselben, noch weniger ihre Structurformeln den bisherigen Angaben zu entsprechen. Sie enthalten keinesfalls eine Azo- oder Diazogruppe, sondern sind wohl als Oxazine zu betrachten $O.C_6H_2 < \begin{smallmatrix} N \\ O \end{smallmatrix} > C_6H_4.OH$.

Diazo-resorcin¹⁶⁾ [Azoresorcin¹⁷⁾, Resazoin¹⁸⁾] $C_{18}H_{10}N_2O_6$ ¹⁶⁾ oder $C_{12}H_6NO_4$ ¹⁷⁾. Zur Darstellung¹⁵⁾ dieser Verbindung (im Grösseren) wird eine Lösung von 1 kg Resorcin in 40 Liter Aether mit rother, rauchender Salpetersäure unter Abkühlung versetzt und einige Tage sich selbst überlassen, bis die Menge der abgetrennten Krystalle nicht mehr zunimmt. Dieselben werden mit Wasser gewaschen, bis das kirschrothe Filtrat mit Ammoniak rein blauviolett wird und aus Alkohol oder Eisessig umkrystallisirt. Vergl. auch¹⁶⁾ 17) 19). Ausbeute 40 bis 45 Proc., bisweilen 60 Proc. des Resorcins. Die als Nebenproducte sich bildenden Nitro-resorcine bleiben in ätherischer Lösung. Diazo-resorcin ist in Aether und Wasser unlöslich, schwer löslich in Eisessig und Alkohol (mit gelber Farbe), aus dem es in cantharidengrünen, glänzenden Krystallen anschießt, von Alkalien wird es mit schön blauvioletter Farbe und brauner Fluorescenz aufgenommen, beim Kochen tritt unter Entfärbung Zersetzung ein, mit Säuren bildet es leicht dissociirende Salze. Das Nitrat scheidet sich beim Abkühlen einer bei 30° bis 40° hergestellten Lösung von Diazo-resorcin in concentrirter Salpetersäure in goldgrünen Nadeln aus, die sich in viel heissem Wasser lösen. Beim Erkalten scheidet sich freies Diazo-resorcin aus. Das Sulfat verhält sich ähnlich¹⁹⁾. Durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat geht es in ein Acetylderivat¹⁵⁾ über, das aus Alkohol, Essigsäure und Benzol in glänzenden, orangefarbenen, unzersetzt schmelzenden und sublimirenden Schuppen krystallisirt erhalten werden kann [vergl. dagegen¹⁷⁾], dessen Zusammensetzung sich aber weder aus der von Weselsky¹⁶⁾, noch von Brunner und Krämer¹⁷⁾ aufgestellten Formel ableiten lässt. Acetylchlorid liefert bei mehrstündigem Erhitzen im Rohr auf 100° gelbe, Chloranil ähnliche Blättchen von der Zusammensetzung $C_{48}H_{30}N_4Cl_8O_{16}$, angeblich ein Chlorderivat eines Hexacetyldiazo-resorufins, die sich in heissen Alkalien schön veilchenfarbig lösen¹⁶⁾ (beim Erhitzen mit Salpetersäure entsteht daraus $C_{48}H_{18}N_4Cl_{13}O_{25}$ purpurrothe Krystallblättchen, die sich in Aether mit carmoisinrother Farbe und prachtvoll zinnoberrother Fluorescenz lösen). Daneben entsteht in kleinen, goldgelben Blättchen $C_{12}H_6Cl_2NO_3$, in Alkalien und concentrirter Schwefelsäure mit blauer Farbe löslich¹⁷⁾. Aus der carmoisinrothen, warmen Lösung des Diazo-resorcins in concentrirter Salpetersäure scheiden sich beim Erkalten glänzende, granatrothe, dichroitische Nadeln, salpetersaures Tetraazoresorcin¹⁶⁾ $C_{18}H_6N_8O_6.3NO_3$ oder Trinitrodiazo-resorcin¹⁷⁾ $C_{12}H_6(NO_3)_3NO_4$ ab, das sich aus Salpetersäure umkrystallisiren lässt, in Wasser, Aether und Alkohol mit indigblauer Farbe löslich ist und von Alkalien unter Braunfärbung zersetzt wird. Bei der Reduction mit Zinn und Salzsäure erhält man zunächst ein ziegelrothes Pulver $C_{18}H_6N_7O_{15}$, salpetersaures Dihydotetraazoresorcin¹⁶⁾, dann salzaures Hydroamidotetraazoresorufin $C_{36}H_{43}N_{14}Cl_6O_9$, farblose, lange Nadeln, die in

ammoniakalischer Lösung an der Luft cantharidengrüne Nadeln von Hydroimidotetraazoresorufin $C_{36}H_{28}N_{14}O_9 + H_2O$ abscheiden. Wässriges Brom (12 Mol.) zu einer verdünnten Lösung von Diazo-resorcin in Aetzkali (9 Mol.) zugesetzt, verursacht eine dunkel purpurfarbene Fällung eines Dibromproductes (?), das aus verdünntem Alkohol in grünen, kaliumhaltigen Nadeln krystallisiert und sich in Alkohol mit blauer Farbe ohne Fluorescenz löst¹⁶⁾, vergl. dagegen¹⁷⁾. Die Substanz geht beim Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure durch Reduktionsmittel zum Theil schon beim Färben und Dämpfen in fluorescirendes Blau über. Erhitzt man Diazo-resorcin mit der fünffachen Menge mit Salzsäure gesättigten Alkohols 12 Stunden im Rohr auf 100°, schüttelt den tiefblauen Röhreninhalt mit Aether aus, die ätherische Lösung mit verdünnter Kalilauge, welche unverändertes Diazo-resorcin und Harz aufnimmt, so resultiren beim Umkrystallisiren des Aetherrückstandes aus Alkohol fein verfilzte, rothbraune Nadeln von Diäthyl-diazo-resorcin $C_{18}H_8(C_2H_5)_2N_2O_8$, welche unzersetzt sublimiren, bei 202° schmelzen, sich in concentrirter Schwefelsäure mit blauer Farbe, nicht in Alkalien lösen. Die blaue, schwefelsaure Lösung wird beim Verdünnen gelb, Kali fällt braune Flocken. Ein ähnlicher, aber anders zusammengesetzter Aether entsteht bei der Behandlung einer ätherischen Lösung von Monoäthylresorcin mit salpetrigsäurehaltiger Salpetersäure bei 0° (3 ccm auf 8 g Resorcinäther in 500 g Aether). Es scheiden sich braune Krystallkrusten aus, welche nach dem Auswaschen aus Alkohol umkrystallisiert werden, $C_{24}H_{20}N_2O_8$. Mikroskopische, feine, bordeauxrothe Nadeln ohne Flächenschimmer, sehr schwer löslich in kochendem Alkohol, unlöslich in Wasser, Aether, verdünnten Laugen. Concentrirte Schwefelsäure löst purpurfarben, beim Verdünnen orangegelb. Schmilzt bei ca. 230° und sublimirt bei vorsichtigem Erhitzen in verfilzten, orangegelben Nadeln. In Aether gelöst, bleibt bei dieser Darstellung eine Verbindung $C_{14}H_{11}NO_8$ neben Nitroresorcinäthern und Harzen, die der Lösung durch Schütteln mit Kalilauge entzogen werden. Man erhält sie durch Umkrystallisiren des ätherischen Rückstandes aus Alkohol, in dem sie viel leichter löslich ist als die vorige, in lebhaft orangerothern, alkalionlöslichen Nadeln, die bei 228° schmelzen, unzersetzt sublimiren und von concentrirter Schwefelsäure mit blauvioletter Farbe aufgenommen werden.

Dieselben Producte, mit Ausnahme des ätherunlöslichen Aethers, bilden sich (unter Abspaltung von Aethyl) bei Einwirkung von salpetrigsäurehaltiger Salpetersäure auf Diäthylresorcin. Resorcindi- und -monomethyläther geben sehr ähnliche Verbindungen, welche ebenfalls von den directen Methylierungsproducten des Diazo-resorcins verschieden sind¹⁹⁾.

Bei der Oxydation¹⁸⁾ des Diazo-resorcins mit Wasserstoffsuperoxyd ($\frac{1}{2}$ Liter 3 proc. auf 10 g) in 10 proc. Kalilauge entsteht beim Kochen eine braungelbe Lösung, aus der beim Ansäuern mit Schwefelsäure ein hellbrauner Niederschlag von Oxydiazo-resorcin (Oxyresazoin) $C_{18}H_{12}N_2O_7$, während wenig Nitroresorcin, Schmelzpunkt 115°, in Lösung bleibt. Es krystallisiert aus Alkohol in bräunlichen Nadeln oder Blättchen, löst sich in Alkalien rothgelb mit gelbgrüner Fluorescenz und giebt in ammoniakalischer Lösung mit Zinkstaub ein Reductionsproduct $C_{18}H_{16}N_2O_7$. Lange, farblose Nadeln.

Reduktionsmittel¹⁵⁾ und concentrirte Schwefelsäure bei höherer Temperatur führen Diazo-resorcin zunächst in Diazo-resorufin über.

Diazo-resorufin¹⁶⁾ (Azoresorufin¹⁷⁾, Resorufin¹⁸⁾ $C_{36}H_{18}N_4O_9$ ¹⁶⁾ oder $C_{24}H_{16}N_2O_7$ ¹⁷⁾ ($C_{12}H_7NO_8$?). Es bildet sich bei Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure bei 210°, sowie von concentrirter Salzsäure bei 100° im Rohr auf Diazo-resorcin [nach Brunner und Krämer¹⁷⁾ entsteht hierbei jedoch eine dem Diazo-resorufin verwandte chlorhaltige Substanz $C_{24}H_{16}Cl_4N_2O_8$], beim Erhitzen von Resorcin mit Nitrobenzol ($\frac{1}{2}$ Thl.) und concentrirter Schwefelsäure auf 170° neben p-Amidophenolsulfosäure¹⁷⁾, mit Mononitrosoresorcin und concentrirter Schwefelsäure²⁰⁾ auf 100° oder von Resorcin mit der fünffachen Menge 4 proc. Nitrosylschwefelsäure auf 100°. Nach letzterer Angabe wurde es eine Zeit lang technisch dargestellt. Es entsteht ferner bei der Reduction¹⁵⁾ von Diazo-resorcin als erstes Product, namentlich in alkalischer Flüssigkeit, so beim Behandeln mit Ammoniak und wenig Zinkstaub, bei Einwirkung von ammoniakalischer Natriumbisulfatlösung, von Dextrose und Soda, von Eisenvitriol und Ammoniak. Saure Reduktionsmittel erzeugen leicht Hydrodiazo-resorufin, das durch Oxydation leicht in Diazo-resorufin übergeht, so Zinn und Salzsäure oder Eisenchlorür, welches beim Erwärmen mit concentrirter Salzsäure (10 Thle. HCl und 2 Thle. $FeCl_2$) Diazo-resorcin glatt zur Hydroverbindung reducirt. Beim Verdünnen mit Wasser oxydirt das entstandene Eisenchlorid dieselbe zu Diazo-resorufin (Ausbeute 80 bis 90 Proc.). Es bildet sich ferner in kleiner Menge neben einem in Ammoniak mit blauer

Farbe ohne Fluorescenz löslichen Farbstoff bei der Oxydation von Amidoresorcinchlorhydrat mit Ferricyankalium.

Diazoresorufin, durch Fällen der blauvioletten Lösung in concentrirter Schwefelsäure zunächst als amorpher, rothbrauner Niederschlag erhalten, lässt sich am besten aus heisser Salzsäure vom spec. Gew. 1,13¹⁷⁾ umkrystallisiren. Man erhält es in kleinen, prismatischen, granatrothen Krystallen, die unlöslich in Wasser und Aether, schwer löslich in Alkohol sind, von Alkalien, namentlich alkoholischen, mit carmoisinrother Farbe und prachtvoll zinnoberrother Fluorescenz aufgenommen werden. (Empfindlicher Indicator.) Beim Kochen der alkalischen Lösung tritt selbst bei grosser Verdünnung rasch Farbenwechsel ein. Die Fluorescenz verschwindet, die Flüssigkeit wird blau und Säuren fällen einen dem Resorcinblau¹⁴⁾ ähnlichen Farbstoff. Bei Einwirkung von Chloräthyl bilden sich alkaliumlösliche Aether. Als Dimethyläther²²⁾ des Diazoresorufins ist eine Verbindung beschrieben, die sich durch Erhitzen von Resorcin (11 g) mit p-Nitrotoluol (7 g) und concentrirter Schwefelsäure (150 g) auf 185° bildet. (Die Methylgruppen des Nitrotoluols sollen hierbei vom Benzolkern an zwei Sauerstoffatome wandern!). Dunkelrothe Nadeln von der Zusammensetzung $C_{24}H_{14}(CH_3)_2N_2O_7$, die sich in Alkalien purpurroth mit zinnoberrother Fluorescenz lösen. Bei vorsichtiger Einwirkung von Salpetersäure, spec. Gew. 1,37, entstehen feine, cantharidengrün glänzende Nadeln von Hexanitrodiazoresorufin¹⁷⁾ $C_{24}H_{10}(NO_2)_6N_2O_7$.

Hexabromdiazoresorufin $C_{24}H_{10}Br_6N_2O_7$ scheidet sich in Form seines bromwasserstoffsäuren Salzes als brauner Niederschlag beim Versetzen einer Lösung von Diazoresorufin in Kaliumcarbonat mit wenig überschüssigem Bromwasser¹⁷⁾ aus und kann aus verdünntem Alkohol in dichroitischen Krystallen erhalten werden. Nach Benedikt und Weselsky¹⁵⁾ enthält es auf 6 At. Kohlenstoff 2 At. Brom und krystallisirt in freiem Zustande aus Toluol in braunen Nadeln; es wurde eine Zeit lang versuchsweise technisch dargestellt und in Form seines leichter löslichen Natrium- oder Ammoniumsalzes als 10 proc. Paste kleiner, schimmernder Kryställchen unter der Bezeichnung Resorcinblau, *bleu fluorescent* etc., in den Handel gebracht. Es löst sich blau mit prachtvoll rother Fluorescenz, welche auch beim Färben auf der Woll- und Seidefaser hervortritt. Concentrirte Schwefelsäure löst blau. Dieselbe Verbindung (?) bildet sich auch aus bromirtem Diazoresorcin (s. o.).

Reductions-mittel führen das Diazoresorufin zunächst in eine farblose Hydroverbindung über, die durch Oxydationsmittel wieder in Diazoresorufin verwandelt wird [Diazoresorcin wird dabei nicht gebildet¹⁶⁾; als Zwischenproduct (?) soll¹⁷⁾ bei der Einwirkung von Zinn und Salzsäure oder Schwefelammonium eine in blauen Nadeln anschliessende Verbindung $C_{24}H_{20}N_2O_7 \cdot 2HCl$, salzsaures Tetrahydrodiazoresorufin, entstehen]. Das farblose Product, salzsaures Hydrodiazoresorufin $C_{24}H_{20}N_4O_9 \cdot 3HCl$ ¹⁶⁾ oder $C_{24}H_{16}N_4O_{13} \cdot 4HCl + 4H_2O$ ¹⁷⁾, scheidet sich beim Erwärmen von Diazoresorufin (und Diazoresorcin) mit Zinn und Salzsäure in Nadeln aus, die sich an der Luft oxydiren und wieder die Farbe von sublimirtem Indigo annehmen. Bei längerer Einwirkung¹⁵⁾ von Zinn und Salzsäure erhält man nach Entfernung des Zinns und Eindampfen im Schwefelwasserstoffstrom grünlichweisse, amorphe, in Wasser sehr leicht, schwerer in Salzsäure lösliche Massen, deren ammoniakalische Lösung sich an der Luft prachtvoll indigblau färbt. Vollendet man die Oxydation durch Einleiten von Luft, so fällt Salzsäure einen schwarzbraunen, amorphen Farbstoff, der sich in Ammoniak und concentrirter Schwefelsäure blau löst und Seide purpurbraun färbt. Neben dem grünlichen Körper enthält die eingedampfte Mutterlauge noch geringe Mengen nicht näher untersuchter, zerfliesslicher, feiner Nadeln¹⁵⁾. Eine glatte Spaltung des Diazoresorufins gelingt auf diesem Wege nicht.

Bezüglich der sehenswerthen, den thatsächlichen Verhältnissen aber keinesfalls entsprechenden Structurformeln, welche für obige Verbindung aufgestellt wurden, muss auf die Originalarbeiten¹⁶⁾ verwiesen werden.

Ebenfalls zur Classe dieser Resorcinfarbstoffe ist ein amorpher, cantharidengrün glänzender Farbstoff $C_{28}H_{26}BrN_2O_{10}$ zu zählen, der sich beim Erwärmen einer concentrirten, wässrigen Lösung von Resorcin (4 g) mit einem Gemisch von 30 ccm Bromwasserstoffsäure (spec. Gew. 1,49) und 10 ccm Salpetersäure (spec. Gew. 1,39) auf dem Wasserbad bildet. Er löst sich in Alkohol mit rother, in Alkalien mit blauer Farbe und brauner Fluorescenz²³⁾.

Frd.

Resorcinbenzoin, -succinein, -tartreïn s. S. 1193 u. 1194.

Resorcindiacetsäure s. unter Resorcin (S. 1175).

Resorcinfarbstoffe nennt man gewöhnlich die durch Einwirkung von salpetriger Säure und deren Salze, Nitrokörper und andere stickstoffhaltige Substan-

zen, auf Resorcin entstehende Condensationsproducte (Resorcinblau s. S. 1198 u. f.). Ferner gehören hierher die Eosine (Eosin s. Bd. III, S. 276; Erythrosin, Phloxin s. Bd. V, S. 312; Primerose, Rose bengale s. Bd. V, S. 765). Ein Resorcinblau will Andeer¹⁾ beim Erhitzen von Eiweiss oder Harnstoff mit Resorcin als blaues Sublimat erhalten haben; Resorcingelb soll sich nach demselben Autor²⁾ aus Pflanzen- und Thiertheilen bei an aromatischen Körpern reicher Nahrung durch Behandeln mit Schwefelsäure gewinnen lassen. Resorcinschwarz bildet sich nach R. Wagner³⁾ beim Versetzen einer Lösung von Resorcin mit Kupfersulfat und Ammoniak als tiefschwarze Flüssigkeit, die Wolle und Seide schwarz färbt, und auch als Dinte zu gebrauchen ist.

C. H.

Resorcinindophan s. unter Resorcin (S. 1182).

Resorcylaldehyd s. unter Resorcin (S. 1186).

Resorcylsäuren syn. Resorcinmonocarbonsäuren s. unter Resorcin (S. 1190).

Resorption, Aufnahme von Nahrungsmitteln s. unter Kost des Menschen (Bd. III, S. 1116).

Resorufin s. unter Resorcin (S. 1199).

Respiration s. unter Athmen der Pflanzen und Thiere (Bd. I, S. 839 und S. 843).

Restormolit nannte A. H. Church*) ein graulichgrünes, dem Agalmatolith ähnliches, dichtes Mineral aus der Restormol-Grube in Cornwall in England, welches bei $H. = 2$ und spec. Gew. = 2,58 im Mittel 45,66 Kieselsäure, 35,10 Thonerde, 1,11 Eisenoxydul, 0,85 Magnesia, 2,30 Kali, 4,39 Natron und 11,08 Wasser ergab.

Kt.

Reten $C_{18}H_{18}$. Geschichte: Im Jahre 1858 fand Knaus¹⁾ in Archangel bei der Destillation von Holztheer, der aus sehr harzreichen Nadelhölzern dargestellt war, einen festen Kohlenwasserstoff, welcher mit den zuletzt destillirenden Fractionen des schweren Theeröls übergeht und sich beim Erkalten in paraffinartigen Schuppen ausscheidet. Gleichzeitig von Fehling¹⁾ in Stuttgart und von J. Fritzsche²⁾ in St. Petersburg ausgeführte Untersuchungen führten zu Formeln, welche durch spätere Arbeiten keine Bestätigung fanden. Zwei Jahre nach der Entdeckung ermittelte Fritzsche³⁾ für den Kohlenwasserstoff, dem er den Namen „Reten“ beilegt, die richtige Molekularformel $C_{18}H_{18}$, deren Bestätigung Knecht⁴⁾ viele Jahre später auf directem Wege — durch Bestimmung der Dampfdichte — lieferte.

Als erstes Oxydationsproduct des Retens wurde im Jahre 1869 von Wahlforss⁵⁾ der von ihm als „Dioxyretisten“ bezeichnete Körper erhalten, welchen er — in Gemässheit der durch Analysen ermittelten Formel $C_{18}H_{14}O_2$ — von einem zwei Kohlenstoffatome weniger als das Reten enthaltenden Kohlenwasserstoff, dem „Retisten“ $C_{16}H_{14}$ ableitete — um so mehr, als er durch Einwirkung rothglühenden Zinkstaubs auf Dioxyretisten den letzteren in der That isolirt zu haben meinte. Die Richtigkeit dieser Angaben wurde stark erschüttert, als A. G. Ekstrand⁶⁾ bei Wiederholung des Wahlforss'schen Versuchs statt des „Retistens“ ein Gemenge zweier Kohlenwasserstoffe erhielt, deren einer Reten war, während die Natur des zweiten — in welchem Ekstrand Dibenzyl vermuthet — nicht mit Sicherheit festzustellen war. Mit Recht verwirft Ekstrand auf Grund dieser Rückbildung von Reten aus Dioxyretisten die einfache Formel $C_{16}H_{14}O_2$ für das letztere, welches — auch aus anderen Gründen — „eine sehr complicirte Zusammensetzung“ haben müsse, er hält die Formel $C_{32}H_{26}O_4$ für die wahrscheinlichste¹⁹⁾.

Resorcinfarbstoffe: 1) Ber. 17, Ref. S. 28. — 2) Ebend. 18, Ref. S. 456. — 3) Chem. Centr. 1876, S. 103.

*) Chem. Soc. J. [2] 8, p. 166.

Reten: 1) Fehling, Ann. Chem. 106, S. 388; JB. 58, S. 439. — 2) J. Fritzsche, N. Petersb. Acad. Bull. 17, p. 68; J. pr. Chem. 75, S. 281. — 3) J. Fritzsche, N. Petersb. Acad. Bull. (III.) p. 88; J. pr. Chem. 82, S. 321. — 4) W. Knecht, Ber. (1877) 10, S. 2074. — 5) Wahlforss, Zeitschr. Chem. 1869, S. 73; JB. 1869, S. 501. — 6) A. G. Ekstrand, Ann. Chem. 185, S. 75. — 7) Eug. Bamberger u. Sam. C. Hooker, Ann. Chem. 229, S. 102. — 8) Berthelot, Bull. soc. chim. [2] 6, p. 272, 279; JB. 1866, S. 547. — 9) Ekstrand, Ann. Chem. 185, S. 113. — 10) Bamberger u. Hooker, Ann. Chem. 229, S. 105 bis 115. — 11) D. R. P. 43802 vom 15. Sept. 1887,

Die letzte, für die Geschichte des Retens bedeutsame Untersuchung stammt aus dem Jahre 1885 und hat Eug. Bamberger und Sam. C. Hooker zu Verfassen⁷⁾. Dieselben weisen nach, dass sich das sogenannte Dioxypreten vom Reten selbst auf normale Weise ableitet, indem es an Stelle zweier Wasserstoffatome zwei Sauerstoffatome enthalte. Sie nennen es dementsprechend Retenchinon und begründen die neue Formel $C_{18}H_{16}O_2$ sowohl durch mehrere mit besonderer Sorgfalt ausgeführte Analysen des Chinons selbst als auch durch Dampfdichtebestimmung einfacher Derivate. Damit verschwindet der Name „Retisten“ aus der Literatur. Von einer Reihe im Sinne der früheren Auffassung sehr complicirt erscheinender und schwierig zu deutender Derivate¹⁹⁾ zeigen sie, dass sie einfachere Formeln besitzen und in leicht erklärbaren Beziehungen zum Retenchinon stehen²⁰⁾. Durch systematisch fortgesetzten Abbau gelingt es den Verfassern, die chemische Natur des Retens zu entschleiern.

Constitution: Berthelot⁸⁾ schloss aus der von ihm beobachteten Thatsache, dass Reten, mit Wasserstoff durch glühende Röhren geleitet, Anthracen liefert, ersteres verhalte sich zum Cumol wie Anthracen zu Toluol, sei also ein vierfach-methylirtes Anthracen; die experimentelle Bestätigung dieser Vermuthung zu erbringen — nämlich der Nachweis von Reten unter den Zersetzungsproducten des Cumols bei hoher Temperatur — gelang ihm nicht.

A. G. Ekstrand⁹⁾ ist geneigt — Berthelot's und seinen eigenen Beobachtungen zufolge — das Reten als Dixylyläthylen $C_{16}H_{16}$ $\begin{smallmatrix} \text{CH} \\ | \\ \text{CH} \end{smallmatrix}$ zu betrachten;

gegen seine Auffassung als Homologes des Anthracens spreche nicht nur die Thatsache, dass bei der Oxydation die Bildung von Anthracencarbonsäuren nicht zu beobachten war, sondern auch der niedrige Schmelzpunkt.

Bamberger und Hooker¹⁰⁾ bewiesen, dass das Reten ein Homologes des Phenanthrens und zwar ein Methyl-Propylabkömmling^{19a)} desselben sei; diese Auffassung drängte sich ihnen beim Studium der zahlreichen von ihnen erhaltenen Retenderivate auf, deren Eigenschaften, Bildungs- und Zersetzungsweise ganz denjenigen des Phenanthrens entsprechen. Den strengen Beweis lieferten sie auf folgendem Wege:

Retenchinon $C_{18}H_{16}O_2$ zeigt die charakteristischen Reactionen der Orthodiketone, ist daher als $C_{16}H_{16}$ $\begin{smallmatrix} \text{CO} \\ | \\ \text{CO} \end{smallmatrix}$ zu formuliren. In alkalischer Lösung mit

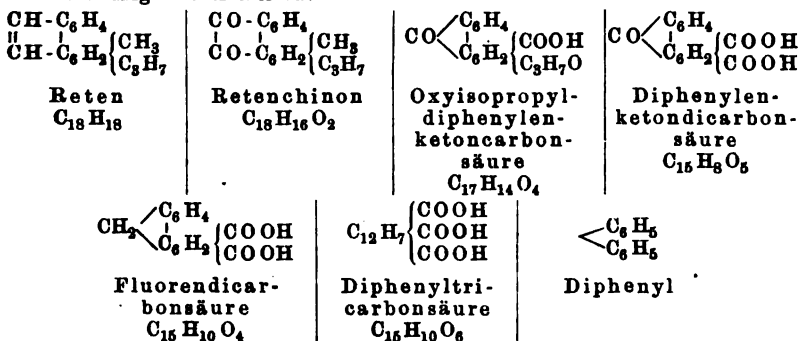
Kaliumpermanganat oxydirt, wandelt es sich in eine starke, einbasische Säure $C_{17}H_{14}O_4 = C_{16}H_{13}O_2 - COOH$ um, deren Formel — auf Grund des Nachweises einer Carboxylgruppe — zu $C_{15}H_{13}O \cdot CO$ (COOH aufzulösen ist. Kaliumbichromat und Schwefelsäure erzeugt aus ihr eine zweibasische, nachgewiesenermaßen noch

carbonylhaltige Säure $C_{15}H_8O_6 = C_{12}H_6 \cdot CO \begin{smallmatrix} \text{COOH} \\ | \\ \text{COOH} \end{smallmatrix}$, welche — da sie bei

trockner Destillation ihres Silbersalzes Diphenylketon $\begin{smallmatrix} \text{C}_6\text{H}_5 \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{smallmatrix} > CO$ liefert — als Dicarbonsäure des letzteren anzusprechen ist; weitere Beweise für diese Auffassung liegen in ihren Umwandlungsproducten: durch schmelzendes Kali giebt sie eine Diphenyltricarbonsäure, die in CO_2 und Diphenyl zerlegt wurde, durch Natrium-

Kl. 12; Ber. (1888) 21, P. S. 553. — ¹²⁾ Berthelot, Compt. rend. 62, p. 905, 947; JB. 1866, S. 516. — ¹³⁾ Berthelot, Bull. soc. chim. [2] 7, p. 309; JB. 1867, S. 723. — ¹⁴⁾ Berthelot, Bull. soc. chim. [2] 8, p. 389; JB. 1867, S. 39. — ¹⁵⁾ Bamberger u. Hooker, Ann. Chem. 229, S. 116. — ¹⁶⁾ Bamberger u. Lodter, Ber. 30, S. 3076. — ¹⁷⁾ Ekstrand, Öfversigt af Kongl. Vetenskaps-Akademiens Förhandlingar 1884, Nr. 4, Stockholm. — ¹⁸⁾ Ekstrand, Ann. Chem. 185, S. 98. — ¹⁹⁾ Ekstrand, Ber. 17, S. 696. — ^{19a)} Ob Propyl oder Isopropyl, ist nicht mit Sicherheit entschieden, s. Ber. 18, S. 1755. — ²⁰⁾ Bamberger u. Hooker, Ber. 18, S. 1024. — ²¹⁾ Bamberger u. Hooker, Ann. Chem. 229, S. 116. — ²²⁾ Bamberger, Ber. 18, S. 865. — ²³⁾ Bamberger u. Hooker, Ann. Chem. 229, S. 135. — ²⁴⁾ Bamberger u. Hooker, Ebend. 229, S. 142. — ²⁵⁾ Privatmittheilung des Herrn v. Kostanecki an den Referenten. — ²⁶⁾ Arch. Pharm. 3, S. 538; JB. 1875, S. 1246. — ²⁷⁾ Bamberger u. Hooker, Ann. Chem. 229, S. 146. — ²⁸⁾ Bamberger u. Hooker, Ebend. 229, S. 151. — ²⁹⁾ Bamberger u. Hooker, Ebend. 229, S. 158. — ³⁰⁾ Bamberger u. Hooker, Ebend. 229, S. 161. — ³¹⁾ Bamberger u. Hooker, Ebend. 229, S. 159. — ³²⁾ J. pr. Chem. 82, S. 323. — ³³⁾ Ann. Phys. (1833) 43, S. 141. — ³⁴⁾ Ebend. 15, S. 294. — ³⁵⁾ J. pr. Chem. 20, S. 459. — ³⁶⁾ Ann. ch. phys. 67, p. 296. — ³⁷⁾ Compt. rend. 6, p. 465. — ^{37a)} Bamberger, Ber. 22, S. 635. — ³⁸⁾ Ber. 11, S. 1061. — ³⁹⁾ Ebend. 11, S. 1571. —

amalgam eine Dicarbonsäure des Fluorens, welch letzteres durch Destillation über Kalk in Substanz isolirt wurde. Aus der Reihe dieser Abbauproducte ergeben sich auf Grund einfacher Betrachtungen folgende Constitutionsformeln für das Reten und einige seiner Derivate:



Das Reten findet sich im Theer harzreicher Nadelhölzer und zwar in den höchst siedenden Fractionen; besonders reichlich in denjenigen des schwedischen Holztheers. Letztere erstarren beim Erkalten zu einer körnigen, fettig anzufühlenden, stark nach Kreosot riechenden Masse, dem sogenannten „Theertalg“, welcher nach Ekstrand⁴⁰) fast ausschliesslich aus Reten besteht. Knauss⁴¹) fand es im russischen, Wahlfors⁴²) im finnischen Holztheer. Nach einem Patent der Actiengesellschaft für chemische Industrie in Rheinau (Baden)⁴³) entsteht es in reichlicher Menge aus Harzöl, dem Product der trocknen Destillation von Colophonium, wenn dasselbe mit Schwefel erhitzt wird; im Harzöl ist vermuthlich Tetrahydroreten (s. unten) enthalten, welches bei genannter Behandlungsweise in Schwefelwasserstoff und Reten gespalten wird.

Dass Reten entsteht, wenn Acetylen einer bis zum Erreichen des Glases gesteigerten Temperatur ausgesetzt wird, hat der Autor⁴²) dieser Angabe, Berthelot, selbst als Irrthum⁴⁴) erkannt.

Reten findet sich auch in der Natur fertig gebildet vor. J. Fritzsche⁴⁵) traf es als Begleiter des Fichtelits, welcher auf Fichtenstämmen eines Torflagers bei Redwitz in Baiern vorkommt; durch Auskochen des Holzes mit starkem Alkohol, Lösen des Alkoholrückstandes in Schwefelkohlenstoff und nachherige Ueberführung in die krystallisirende Pikrinsäureverbindung⁴⁶) ist es in reinem Zustande abzuscheiden. Analog ist die Provenienz des Retens⁴⁷) in dem Erdharz, welches auf Kiefern eines bei Uznach im Canton St. Gallen gelegenen Braunkohlenlagers vorkommt, und von Stromeyer und E. Kraus⁴⁸) als „Scheererit“ beschrieben ist; auch hier wird es von einem zweiten, von Macaire-Prinsep⁴⁹) untersuchten Kohlenwasserstoff begleitet, den Fritzsche — trotz abweichender analytischer Ergebnisse Macaire's — für Fichtelit hält. Endlich erwies sich auch das in fossilen Fichtenstämmen der Torfmoore von Holtegaard in Dänemark von Steenstrup entdeckte und von Forchhammer beschriebene Phylloretin⁵⁰) identisch mit Reten⁵¹). A. Schmid⁵²) fand Reten neben Fichtelit in den Torflagern von Zeitelmoos bei Wunsiedel im Fichtelgebirge als weisse, stark glänzende Nadelchen, welche durch das ganze Holz mehr oder weniger vertheilt sind; da es nur in den Theilen der Torfstücke angetroffen wird, wo sich in früherer Zeit die für Nadelhölzer charakteristischen Harzgänge befunden haben müssen, da Reten überhaupt nur auf Nadelhölzern gefunden wird und auch das künstliche Reten nur aus dem Theer von solchen gewonnen wurde, so ist dasselbe zweifelsohne als Zersetzungsproduct des fossilen Harzes aufzufassen (Knauss, Fritzsche, Schmid), welcher Ansicht Fritzsche auch im Namen Reten (von der griechischen Bezeichnung für Harz, *ῥητιν*, abgeleitet) Ausdruck gab. Eine Bestätigung dieser Annahme liegt in der neuerdings (s. oben) aufgefundenen Bildungsweise des Retens aus Colophonium, unter dessen Zersetzungsproducten es bereits von Knauss und Fritzsche vermuthet worden ist. Ob das Reten identisch ist mit dem von Pelletier und Walter in den Destillationsproducten des Harzes entdeckten „Metanaphthalin“⁵³),

⁴⁰) Ebend. 19, S. 1415. — ⁴¹) Dictionaire de Chimie, Paris 1873. — ⁴²) St. v. Kostanecki, Ber. 20, S. 3146. — ⁴³) J. pr. Chem. [2] 38, S. 185. — ⁴⁴) Ann. Chem. 237, S. 330. — ⁴⁵) Ann. Chem. 193, S. 149. — ⁴⁶) Handwb. 5, S. 203.

dessen Name Dumas in „Retisteren“ umgeändert hat³⁷⁾, ist nicht sicher entschieden; Fritzsche³⁾ hält es trotz angegebener Verschiedenheiten für wahrscheinlich. Vermuthlich wird man bei genauerer Prüfung auch in dem Hochmoor von Kolbermoor bei Rosenheim in Oberbayern, in welchem reichliche Mengen Fichtelstorkorken^{37a)}, Reten finden.

Reten entsteht — wenn auch in geringer Ausbeute — aus Retenchinon (siehe unten) bei Einwirkung glühenden Zinkstaubs; ebenso mit Jodwasserstoffsäure (Siedepunkt 127°) und Phosphor bei 130°.

Zur Darstellung des Retens wird der „Theertalg“ (s. oben) in Benteln von doppeltem Tuch zwischen Eisenplatten mit aufgebogenen Rändern und Auszug bei niedriger Temperatur gepresst, um von anhaftenden Oelen befreit zu werden. Die Presskuchen werden zerschlagen, wiederholt zwischen Fließpapier gepresst und mit wenig kaltem Aether digerirt, der den grösseren Theil der noch zurückgebliebenen Verunreinigungen unter Braunwerden aufnimmt; die rückständige, nach mehrfachem Auswaschen mit Aether fast geruchlose und weisse Retenmasse wird so oft aus siedendem Weingeist umkrystallisirt, bis sie den Schmelzpunkt 98,5° zeigt (Ekstrand⁶⁾).

Aus den Rückständen des mit ungefähr ein Drittel seines Gewichtes Schwefel bis zur Beendigung der Schwefelwasserstoffentwicklung erhitzten Harzöls wird das Reten entweder durch Destillation oder Extraction mit Alkohol, Benzin, Petroläther oder anderen zweckentsprechenden Lösungsmitteln gewonnen und durch Umkrystallisiren gereinigt¹¹⁾.

Reten krystallisirt in grossen, glimmerähnlichen, perlmutterglänzenden Blättern von silberweisser Farbe; der Schmelzpunkt liegt bei 98,5°, der Erstarrungspunkt bei 90° (Ekstrand⁶⁾, der Siedepunkt bei 390° (Berthelot¹⁴⁾). Das geschmolzene Reten ist eine farblose Flüssigkeit von schwach violetter Fluorescenz; beim Erstarren scheiden sich erst dünne, durchscheinende Krystallblätter ab, die sich augenblicklich in kleine Sterne umwandeln, welche aus radial verzweigten Scheiben bestehen.

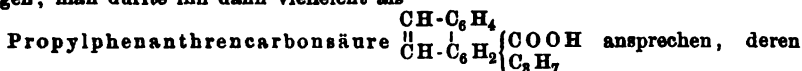
Specif. Gewicht des krystallisirten Retens ca. 1,13, des geschmolzenen und wieder erstarrten 1,08⁶⁾. 100 Thle. Alkohol (95 proc.) lösen bei Siedehitze 69, bei gewöhnlicher Temperatur 3 Thle. Reten. Eisessig, Petroleumäther, Schwefelkohlenstoff, Benzol und Aether, ebenso flüchtige und fette Oele¹⁾ sind — insbesondere beim Sieden — gute Lösungsmittel; in Wasser ist es völlig unlöslich⁹⁾; mit Wasserdämpfen ist es flüchtig³⁾. — Dampfdichte 8,28 (ber. 8,1⁴⁾).

Die Retenkrystalle sind etwas fettig anzufühlen, geruch- und geschmacklos und werden auch in ganz reinem Zustande unter der Einwirkung des Sonnenlichtes oberflächlich gelb. Beim Erhitzen sublimirt es bereits weit unter dem Siedepunkt als weisser, aus mikroskopischen Krystallschuppen bestehender Rauch; bei fortgesetztem Erhitzen an der Luft erleidet es allmählig unter Braunfärbung Zersetzung⁶⁾.

Kräftige chemische Agentien wirken insbesondere beim Erwärmen heftig ein; Chlor und Brom geben bei gewöhnlicher Temperatur Additionen, aber bei fortgesetzter Einwirkung und in der Hitze Substitutionsproducte (s. unten). — Gewöhnliche Salpetersäure wirkt in der Kälte langsam, beim Erwärmen rascher ein^{9) 14)} unter Bildung brauner, harziger Materien. Mehrtägiges Kochen mit verdünnter Säure (spec. Gew. 1,1) erzeugt in sehr geringen Mengen eine in heissem Wasser leicht lösliche und beim Erkalten in Flocken ausfallende weisse Säure, deren Blei- und Silbersalz weisse, voluminöse Niederschläge darstellen, während das Ammoniumsalz in feinen Nadelchen krystallisirt¹⁶⁾. Rauchende Salpetersäure ebenso wie eine Mischung von dieser und rauchender Schwefelsäure lösen das Reten auch in der Kälte leicht zu einer rothen Flüssigkeit auf, aus welcher sich auf Wassernachzug ein gelber, flockiger Niederschlag abscheidet, der, in Weingeist oder Eisessig gelöst, beim Verdunsten des Lösungsmittels harzig wird. — Durch Kochen mit Salzsäure und chloresaurem Kali verwandelt sich Reten in eine gelbe, zähe, harzartige Masse²⁾. — Englische Schwefelsäure oder eine Mischung von dieser und rauchender Säure geben nach längerer Einwirkung bei gewöhnlicher Temperatur eine Disulfosäure. Schwefelsäureanhydrid, rauchende Säure oder die erwähnte Mischung, auf 100° erhitzt, liefern unter anderen Producten Trisulfosäure⁹⁾. — Aus der Kalischmelze geht Reten unverändert hervor^{16) 1)}; nur in Spuren wird eine vielleicht mit Retenglycolsäure (s. unten) identische Säure gebildet¹⁵⁾. Kaliumpermanganat greift weder in saurer noch alkalischer Lösung an, selbst wenn die Temperatur auf 150° gesteigert wird; in Eisessiglösung verbrennt es das Reten¹⁵⁾. — Kaliumbichromat und Schwefelsäure verwandelt es in Retenchinon, daneben entstehen Essigsäure, Phthalsäure und Kohlensäure⁵⁾. — Chromsäure und Eisessig erzeugen neben dem als Hauptproduct entstehenden Retenchinon Kohlensäure, Essigsäure, Phthalsäure, zwei oder drei Harze und in geringer Menge zwei — anscheinend

carboxylhaltige — stark saure Verbindungen $C_{16}H_{18}O_8$ und $C_{18}H_{18}O_8$, welche durch Extraction des rohen Retenchinons mit Sodalösung und Behandeln der von dieser aufgenommenen Säuren mit kochender Barytlösung in reinem Zustande isolirt werden können⁶⁾. Die am leichtesten sich in Barytwasser lösende Verbindung $C_{16}H_{18}O_8$ krystallisirt aus schwachem Weingeist in farblosen, wohl ausgebildeten, glänzenden Krystallen oder kleinen Blättern oder Schuppen, welche bei 139° schmelzen und sich in Alkohol, Aether und Eisessig auch bei gewöhnlicher Temperatur sehr leicht lösen; in kochendem Wasser sind sie etwas löslich und schießen daraus in feinen Schuppen an. Das Natriumsalz $C_{16}H_{15}NaO_8$, beim Digeriren mit Sodalösung erhalten, bildet schöne, hellgelbe (!) Blätter von unbestimmter Form; aus heiss gesättigter Lösung krystallisirt es beim Erkalten in grossen, seidenglänzenden Schuppen, welche die Flüssigkeit ganz erfüllen, bei langsamem Verdunsten in kleinen, sternförmig vereinigten Nadeln. Das Kaliumsalz ist dem Natriumsalz ganz ähnlich. Das Bariumsalz, durch Digeriren der Verbindung $C_{16}H_{18}O_8$ mit Bariumhydratlösung erhalten, krystallisirt in grossen, farblosen Blättern; schwerer löslich als das Natriumsalz. Die Lösung des letzteren liefert mit mehreren Metallsalzen weissegelbe, krystallinische Niederschläge: mit Eisenchlorid anfangs eine Trübung, woraus sich allmählig dendritische Nadeln absetzen; mit Bleiacetat einen voluminösen Niederschlag, der sich nach einiger Zeit als aus feinen, geraden Nadeln bestehend erweist; mit Silbernitrat einen schweren, fast körnigen, Niederschlag, der aus sternförmig gruppirten Prismen besteht. Beim Erhitzen der Verbindung $C_{16}H_{18}O_8$ mit Zinkstaub destillirt ein anfangs grünlisches, nachher aber hellrothes Oel, das auch nach längerer Zeit keine Krystalle abscheidet. Zur Beurtheilung der chemischen Natur von $C_{16}H_{18}O_8$ fehlt jeglicher Anhaltspunkt.

Die neben dieser entstehende, und erst bei anhaltendem Kochen mit concentrirter Barytlösung in Lösung gehende Säure $C_{18}H_{18}O_8$ krystallisirt aus erkaltem Weingeist in langen, farblosen oder schwach gelblichen Nadeln, welche bei 222° schmelzen und bei weiterem Erhitzen sublimiren; leicht löslich in Alkohol, Aether und Eisessig; schwerer löslich in Weingeist als $C_{16}H_{18}O_8$. Das Natriumsalz — durch Digeriren mit Sodalösung zu erhalten — krystallisirt in grossen, gelbbraunen Blättern von unbestimmter Form; ziemlich leicht löslich in Wasser. Mit Blei- und Silberlösungen giebt es weisse, flockige, amorphe Niederschläge; das Bariumsalz, das sehr schwer löslich ist und daher nach einiger Zeit aus ziemlich verdünnter Lösung des Natriumsalzes niedergeschlagen wird, bildet kleine, glänzende Krystallschuppen. — Vielleicht stellt es sich heraus, dass der Körper $C_{18}H_{18}O_8$ zwei Wasserstoffatome weniger enthält — und in der That lässt sich die eine der zwei von Ekstrand mitgetheilten Analysen besser mit der Formel $C_{18}H_{16}O_8$ vereinigen; man dürfte ihn dann vielleicht als



Bildung aus Reten nach den Erfahrungen von Jacobsen³⁸⁾, Barth³⁹⁾ und Jesurun⁴⁰⁾ nichts Unwahrscheinliches hat. — Ueber Bleioxyd oder Mennige destillirt Reten unzersetzt⁶⁾. — Natrium und siedender Amylalkohol wirken hydrirend¹⁶⁾.

Retenpikrinsäure — zuerst von Knauss und Fritzsche²⁾ beobachtet — wird nach Ekstrand⁶⁾ leicht erhalten, wenn Reten mit überschüssiger Pikrinsäure in Alkohol oder einem anderen für beide gemeinsamen Lösungsmittel gelöst wird; wenn die Flüssigkeit eine Weile gekocht hat, schießt die Verbindung $C_{18}H_{18} + C_6H_2(NO_2)_3OH$ nach dem Abdampfen und Erkalten in rein gelben, bei grösserer Concentration orangegelben, glänzenden Nadeln an, welche bei 123° bis 124° zu einer gelbrothen Flüssigkeit schmelzen. Erstarrungspunkt 125° (Fritzsche²⁾). Die Verbindung wird langsam durch kaltes, rascher durch warmes Wasser, durch Alkalien, sowie auch durch Alkohol²⁾ zersetzt. — Eine Verbindung mit einem Molekül Benzol, welche letzteres bald an der Luft verliert, krystallisirt aus der Benzollösung des Additionsproductes (Fritzsche²⁾).

Tetrahydroreten $C_{18}H_{22}$ ¹⁶⁾. Sowohl bei Anwendung des Natriumamalgams in siedender alkoholischer Retenlösung wie auch der Jodwasserstoffsäure (spec. Gew. 1,68) im zugeschmolzenen Rohr und Erhitzen — zuletzt 4 bis 5 Stunden bis auf 200° — erhielt Ekstrand den Kohlenwasserstoff unverändert wieder⁶⁾. Bamberger und Lodter¹⁶⁾ gewannen Tetrahydroreten auf folgende Weise: 10 g Reten werden in 150 g Amylalkohol gelöst und die kochende Flüssigkeit zu 10 g Natrium, welche sich in einem langhalsigen Rundkolben befinden, in continuirlichem Strahl hinzugegossen; nach Auflösung der letzten Natriumpartikel wird die noch heisse Flüssigkeit, welche während der ganzen Operation in lebhaftem Sieden erhalten wurde, in Wasser gegossen, die obere Schicht abgehoben und mit frisch geglühtem

Kaliumcarbonat getrocknet; darauf wird der Amylalkohol mit Benutzung eines Colonnenaufsatzes abdestillirt und der Rückstand im luftverdünnten Raume fractionirt.

Tetrahydoreteten siedet bei 280° unter einem Druck von 50 mm; wasserbelloes, zähflüssiges Oel von schwach weingelber Farbe, welches bei Luftabschluss auch nach längerer Zeit flüssig bleibt; in offenen Gefässen erstarrt es allmählig blättrig krystallinisch, vermuthlich in Folge der Rückbildung von Reten.

Es ist vielleicht im Harzöl, dem Product der Destillation von Colophonium, enthalten (s. bei Reten).

Monochlorreteten $C_{18}H_{17}Cl$ ⁶⁾. Reten entwickelt, auf Uhrgläsern einem langsamen Chlorstrom ausgesetzt, Chlorwasserstoffgas und färbt sich oberflächlich grün, indem es gleichzeitig zu schmelzen anfängt. Das Product, eine blaugrüne, halbgeschmolzene, an der Luft stark nach Salzsäure riechende Masse, ist offenbar Retendichlorid $C_{18}H_{15}Cl_2$, welches durch Digestion mit alkoholischem Kali Monochlorreteten $C_{18}H_{17}Cl$ als tiefrothen, dicken Syrup liefert (Ekstrand).

Tribromdireten ⁹⁾ $C_{36}H_{33}Br_3$ (?), als bei gewöhnlicher Temperatur beinahe festes Harz bei mehrtägiger Einwirkung aus Reten und Bromdämpfen bei Zimmertemperatur erhalten.

Dibromreteten $C_{18}H_{16}Br_2$ ⁶⁾. Zu 1 Mol. in Wasser aufgeschlämmtm Reten werden nach und nach 2 Mol. Brom gesetzt; nachdem die Bromwasserstoffentwicklung etwas nachgelassen, wird auf dem Wasserbad erwärmt, bis letztere ganz vorüber ist, dann das Product mit schwacher Kalilauge und nachher mit Weingeist gekocht, um überschüssiges Brom resp. Reten zu entfernen. Die jetzt hinterbleibende zähe, bräunlich-graue Masse wird mit alkoholischer Kalilauge digerirt und nacheinander mit Wasser, Weingeist und Aether erhitzt. Dabei scheidet sich ein weisses Krystallpulver ab, während eine rothe, klebrige Verbindung vom Aether aufgenommen wird. Das abgeschiedene Krystallpulver wird einige Male mit Aether gewaschen und dann in Schwefelkohlenstoff gelöst, woraus es beim Verdunsten in farblosen Tafeln krystallisirt.

Dibromreteten ist sehr leicht löslich in Schwefelkohlenstoff, ziemlich löslich in heissem Petroleumäther, woraus es beim Erkalten in glänzenden Tafeln anschiesst; beinahe unlöslich in Alkohol und Aether, löslich dagegen in einer Aetherlösung der rothen klebrigen Verbindung, welche zugleich mit ihm entsteht. Schmelzpunkt 180° . Ausbeute sehr gering ⁶⁾.

Tetrabromreteten $C_{18}H_{14}Br_4$ ⁶⁾. Reten mit überschüssigem Brom vermenzt wird auf dem Wasserbad bis zur Verjagung des freien Broms erhitzt. Das Product — grauweiss und auch bei 100° hart — wird mit verdünnter Kalilauge gekocht und nachher mit Aether digerirt, um möglicherweise beigemengte niedere Bromirungsstufen zu eliminiren und dann in siedendem Schwefelkohlenstoff oder Benzol gelöst. Beim Erkalten krystallisiren schöne, farblose, oft ziemlich breite Prismen aus. Schmelzpunkt 210° bis 220° ; 211° ¹⁵⁾. Nicht löslich in Alkohol, etwas — wenn auch wenig — in Aether und Eisessig, leichter in Petroleumäther und insbesondere in siedendem Benzol und Schwefelkohlenstoff. Bei der Einwirkung des Broms auf Reten unter Erwärmen scheint sich vorzugsweise Tetrabromreteten zu bilden. Bei den Analysen wurde stets aus unaufgeklärten Gründen ein kleines Plus an Brom erhalten ⁶⁾ ¹⁵⁾.

Eine andere Modification desselben Körpers wird nach Ekstrand auf folgendem Wege erhalten: ein Glasrohr wird mit einem Gemisch von 1 Mol. Reten und 5 Mol. Brom beschickt, nachdem die anfangs heftige Bromwasserstoffentwicklung nachgelassen, zugschmolzen und mehrere Tage im Wasserbad erhitzt. Der Rohrinhalt, eine körnige, weisse Masse, wird mit Kalilauge, Wasser und Alkohol gewaschen und mit Aether extrahirt, der beim Abdestilliren Dibromretentetabromid $C_{18}H_{16}Br_2$ als gelbe, etwas zähe, an der Luft nach Bromwasserstoff riechende Substanz hinterlässt. Dieses liefert durch Erhitzen mit weingeistiger Kalilauge Tetrabromreteten als braunen Körper, der, in Schwefelkohlenstoff gelöst, beim Verdunsten des Lösungsmittels allmählig hart und glasartig wird. Schwer löslich in Aether und Petroleumäther, leicht in Schwefelkohlenstoff ⁶⁾.

Retendisulfosäure $C_{18}H_{16}(SO_3H)_2$ ³⁾ ⁶⁾. Fein zertheiltes Reten in kleinen Mengen unter flüssigem Umschwenken in eine Mischung gleicher Volumina rauchender und concentrirter Schwefelsäure eingetragen; wenn das Zugesezte aufgelöst ist, wird mehr eingetragen, so lange sich etwas löst. Hierbei entwickelt sich schwacher Geruch nach schwefliger Säure und die Flüssigkeit wird braun. Nach 14 Tagen oder 3 Wochen erstarrt Alles zu einer festen Krystallmasse, die aus langen, äusserst feinen, haarähnlich gebogenen Nadeln besteht. Die in einem Kolben auszuführende Operation gelingt am besten mit kleinen Mengen und bei niedriger Temperatur, weil dann die erhaltene Säure weniger mit Trisulfosäure

verunreinigt ist. Die erwähnten Krystalle sind, wie bereits J. Fritzsche³⁾ festgestellt hatte, eine Verbindung der Disulfosäure mit Schwefelsäure $= C_{18}H_{16}(SO_3H)_2 + 5H_2SO_4$. Sie werden in Wasser gelöst und mit Barium-, Calcium- oder Bleicarbonat neutralisirt, wonach die Lösung coillirt wird; weil insbesondere die Barium- und Bleidisulfonate sehr schwer löslich sind, muss der Niederschlag mit heissem Wasser sorgfältig ausgewaschen werden. Das Filtrat wird zur Krystallhaut eingedampft und nachher sich selbst überlassen. Die nach 24 Stunden ausgeschiedene Krystallmasse wird durch Pressen von löslicheren Verbindungen befreit und ist nun ziemlich reines Retendisulfonat des betreffenden Metalles, welches durch Umkrystallisiren zu reinigen ist.

Die freie Säure erhält man durch Zersetzen des Blei- oder Bariumsalzes mit Schwefelwasserstoff resp. Schwefelsäure. Sie ist sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol und krystallisirt schwierig; bei hinreichender Concentration erstarrt die ganze Flüssigkeit zu einem Brei kleiner farbloser Nadeln. Unlöslich in Aether, leicht löslich in Eisessig, wird daraus durch Verdampfen in wohl ausgebildeten, sternförmig vereinten Nadeln oder Prismen erhalten. Beim Erhitzen auf 195° wird sie unter Aufschwellen schwarz; bei gesteigerter Hitze entwickelt sie neben schwefliger Säure ein wolliges Sublimat (Reten?). — 1 Thl. der Säure löst sich in 2 bis 3 Thln. Wasser bei gewöhnlicher Temperatur.

Concentrirte Schwefelsäure fällt die Disulfosäure aus ihrer concentrirten wässrigen Lösung in kleinen Nadeln und geht, wenn längere Zeit mit jener in Berührung, vielleicht mehrere krystallisirende Verbindungen mit ihr ein, deren höchstes Glied die oben erwähnte Doppelverbindung ist.

Kaliumsalz $C_{18}H_{16}(SO_3K)_2 + \frac{1}{2}H_2O$ (bei 100°), durch Neutralisiren der freien Säure mit Kaliumcarbonat erhalten; kleine, seidenglänzende Nadeln, kriecht beim Abdampfen an den Gefässwandungen hinauf; löslich in 5 bis 6 Thln. Wasser.

Natriumsalz $C_{18}H_{16}(SO_3Na)_2 + \frac{1}{2}H_2O$ (bei 100°), dem vorigen ähnlich, in 2 bis 3 Thln. Wasser löslich.

Ammoniumsalz, den vorigen ähnlich, auch leicht in Wasser löslich.

Bariumsalz $C_{18}H_{16}(SO_3)_2Ba + \begin{cases} H_2O & \text{(bei 100°)} \\ 6H_2O & \text{(bei 15°)} \end{cases}$ krystallisirt in Prismen, die oft sehr lang und zu stern- oder kugelförmigen Aggregaten vereint sind; löst sich sehr langsam in 60 bis 61 Thln. Wasser.

Strontiumsalz $C_{18}H_{16}(SO_3)_2Sr + \frac{1}{2}H_2O$ (bei 100°) — gleicht dem Bariumsalz, löst sich in 24 bis 25 Thln. Wasser.

Calciumsalz $C_{18}H_{16}(SO_3)_2Ca + \begin{cases} \frac{11}{2}H_2O & \text{(bei 100°)} \\ 8H_2O & \text{(bei 15°)} \end{cases}$, gleicht dem vorigen, löst sich in 20 bis 21 Thln. Wasser.

Magnesiumsalz $C_{18}H_{16}(SO_3)_2Mg + 2H_2O$ (bei 100°), lange, feine, oft zu wolligen Flocken vereinigte Nadeln, die sich in 25 bis 26 Thln. Wasser lösen.

Zink- und Cadmiumsalz, dem Magnesiumsalz ähnlich.

Kupfersalz $C_{18}H_{16}(SO_3)_2Cu + \begin{cases} \frac{11}{2}H_2O & \text{(bei 100°)} \\ 5H_2O & \text{(bei 15°)} \end{cases}$; die Lösung ist dunkelgrün, die Krystalle blassgrüne, lange, feine Nadeln, die beim Erhitzen auf 100° braun werden, aber an feuchter Luft die blassgrüne Farbe schnell wieder annehmen; löslich in 3 bis 4 Thln. Wasser.

Bleisalz $C_{18}H_{16}(SO_3)_2Pb + H_2O$ (bei 100°), ähnlich dem Bariumsalz. Die Krystalle sind zuweilen sehr lang und unregelmässig gebogen, zuweilen wie Schuppen übereinander gelegt, ist auch wie das Bariumsalz ziemlich zählöslich — in 54 bis 55 Thln. Wasser.

Die Retendisulfonate der gewöhnlicheren Metalle sind einander dem Ansehen nach sehr ähnlich; sie sind unlöslich in Alkohol, viel löslicher in warmem als in kaltem Wasser, werden in der Glühhitze zersetzt, wobei sich Reten und Schwefeldioxyd entwickeln.

Retendisulfondichlorid $C_{18}H_{16}(SO_2Cl)_2$. Wohl getrocknetes und fein zerriebenes Kaliumdisulfonat wird mit seinem gleichen Gewicht Phosphorpentachlorid in einem Mörser zusammengerieben. Die Umsetzung tritt bald ein, ohne dass man nöthig hat zu erwärmen, und die Masse wird halbflüssig. Nach beendeter Reaction wird Wasser hinzugesetzt, wobei sich ein gelbweisses Pulver abscheidet, das, mit kaltem Wasser gewaschen, auf einem leinenen Tuch angesammelt und gepresst wird; durch kalten Aether wird daraus eine gelbe, klebrige Substanz ausgezogen, welche sich gleichzeitig mit dem Disulfochlorid bildet und einer isomeren Retendisulfosäure zu entstammen scheint. Das mit Aether extrahirte, als gelbes Pulver hinterbleibende Chlorid scheidet sich aus Eisessig, der es siedend leicht aufnimmt, beim Erkalten in kleinen, sternförmig gruppirten, prismatischen Krystallen ab, welche farblos und ziemlich hart sind, sich leicht in Benzol, wenig in

Aether lösen und bei 175° schmelzen; bei stärkerem Erhitzen schwärzen sie sich unter Entwicklung von Chlorwasserstoff und Schwefeldioxyd. Sie werden von Wasser — selbst bei 140° — nicht merklich angegriffen; erst bei 160° tritt völlige Zerlegung in Retendisulfosäure und Chlorwasserstoff ein.

Eine bei der Darstellung der Retendisulfosäure zugleich entstehende, schwierig in zerfällischen Prismen krystallisirende Säure scheint isomer mit jener zu sein; das Bariumsalz ist sehr leicht löslich, löslicher auch als dasjenige der gleichzeitig gebildeten Trisulfosäure.

Retentrisulfosäure $C_{18}H_{15}(SO_3H)_3$ ⁶⁾. Rauchende Schwefelsäure oder ein Gemenge von dieser und gewöhnlicher Säure werden auf dem Wasserbad erwärmt und Reten in kleinen Portionen eingetragen; unter Entwicklung von Schwefeldioxyd bräunt sich die Flüssigkeit. Nach einigen Tagen, sobald das neu zugesetzte Reten sich nicht mehr löst, lässt man erkalten; die Flüssigkeit, welche zähe wird, ohne krystallinisch zu erstarren, wird mit Wasser verdünnt, mit Bariumcarbonat neutralisirt und colirt. Das Filtrat setzt bei hinreichender Concentration und Abkühlung mit Schnee Krystalle ab, welche die ganze Flüssigkeit erfüllen; sie werden auf einem Tuchfilter gesammelt und gepresst. Die Mutterlauge des Bariumtrisulfonats giebt beim Verdampfen eine unkrystallinische Kruste.

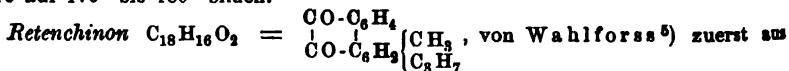
Die freie Trisulfosäure ist sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Eisessig und erstarrt bei genügender Concentration zu einem Schleim von kleinen prismatischen Krystallen. Die Säure wird aus der concentrirten Lösung durch Schwefelsäure nicht gefällt.

Bariumsalz $[C_{18}H_{15}(SO_3)_2]_2Ba_3 + \begin{cases} 3 H_2O & \text{(bei } 100^{\circ}) \\ 18 H_2O & \text{(bei } 15^{\circ}) \end{cases}$, ein Schleim von haarfeinen, farblosen Nadeln oder auch lange, prismatische Krystalle; die erste Modification löst sich in 15 bis 16 Thln., die letztere in 11 bis 12 Thln. Wasser.

Bleisalz $[C_{18}H_{15}(SO_3)_2]Pb_3 + \begin{cases} 3 H_2O & \text{(bei } 100^{\circ}) \\ 18 H_2O & \text{(bei } 15^{\circ}) \end{cases}$, eine schleimige Masse von haarfeinen Nadeln, die etwas löslicher als das Bariumsalz sind.

Eine Trisulfosäure scheint auch zu entstehen, wenn Reten — auf einer Schale ausgebreitet — unter einer Exsiccatorglocke, so lange den Dämpfen krystallisirten Schwefelsäureanhydrids bei gewöhnlicher Temperatur ausgesetzt wird, bis letzteres verschwunden ist. Wird das allmählig dabei schwarz werdende Reten in Wasser aufgenommen und die Lösung mit Bariumcarbonat neutralisirt, so wird durch Verdunsten ein grauweisses Pulver erhalten, welches ein von dem obigen verschiedenes Bariumtrisulfonat zu sein scheint ⁶⁾.

Das von Fritzsche ⁷⁾ dargestellte sogenannte Sulforetin, dem Wurtz ⁴¹⁾ die Zusammensetzung $C_{18}H_{15}SO_2 + 2 H_2O$ zuschreibt, konnte von Ekstrand ⁹⁾ nicht erhalten werden; es soll sich beim Erhitzen von Reten mit concentrirter Schwefelsäure auf 170° bis 180° bilden.



Reten mittelst Kaliumbichromat und Schwefelsäure (s. o.) erhalten und auf Grund der irrthümlichen Formel $C_{16}H_{14}O_2$ als „Dioxyretisten“ bezeichnet. Entsteht auf diese Weise wie auch mittelst Chromsäure und Eisessig ⁶⁾ als Hauptproduct. Von den zur Darstellung empfohlenen Methoden ^{16) 17)} eignet sich folgende ²¹⁾ am besten: Man löst 10 g Reten in 35 ccm Eisessig und giebt zu der lauwarmen Lösung die erkaltete Lösung von 19 g Chromsäure in 100 ccm Eisessig langsam durch den Rückflusskühler hinzu. Nach ein- bis zweistündigem Kochen ist die Lösung rein grün und die Gasentwicklung zu Ende. Nach dem Erkalten hat sich der weitaus grösste Theil des gebildeten Retenchinons, an Boden und Wandung des Gefässes haftend, als ein Haufwerk langer, orangerother, metallisch glänzender Prismen abgeschieden, von welchen die darüber befindliche Lösung leicht abgeseigt werden kann; man wäscht mit 80 proc. Weingeist aus, bis derselbe rein orangegelb abfließt; das zurückbleibende Chinon ist analysenrein; gleichzeitig gebildete Säuren (s. o.) und Harz befinden sich in der Eisessigmutterlauge. Diese enthält ausserdem noch etwa 5 bis 6 Proc. Chinon, welches durch theilweises Abdestilliren des Lösungsmittels, mehrfaches Umkrystallisiren aus Alkohol und successive Extraction mit Soda und Aether rein isolirbar ist. Gesammtausbeute etwa 60 Proc. Krystallisirt in dunkelorangerothen, flachen Prismen von eigenthümlich violettmetallglanz ¹⁸⁾, welcher — wie Wahlforss ⁵⁾ angiebt — nach einiger Zeit verschwindet, wenn die Krystalle directem Sonnenlicht ausgesetzt werden; in atlassglänzendes, rothgelbes Blättchen, wenn man die Lösung in heissem Anilin mit dem halben Volum Alkohol versetzt und erkalten lässt ²¹⁾; in grossen, flachen Tafeln tritt es auf als Pseudomorphose nach dem Retenhydrochinon (s. u.) ²¹⁾. Das ganz reine

Chinon schmilzt bei 197° bis $197,50^{21)}$; geschmolzenes Retenchinon ist eine braun-rote Flüssigkeit, die beim Erkalten strahlig krystallinisch erstarrt¹⁸⁾. Schwer löslich in kaltem Alkohol, in Aether und Petroleumäther, leichter in Eisessig und Anilin, am leichtesten in Benzol und Chloroform; heisser Schwefelkohlenstoff löst gleichfalls viel und liefert beim Erkalten eine aus wolligen Nadeln bestehende Krystallmasse; 10 000 Thle. Weingeist von 83 Proc. nehmen bei Zimmertemperatur nur 1 bis 2 Thle. auf; die Lösung ist gleichwohl tief orangefarben. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit tief olivengrüner Farbe, welche bei längerem Stehen braun wird²¹⁾; Wasser fällt das Chinon aus der grünen Lösung unverändert in hellgelben, amorphen Flocken. Bei vorsichtigem Erhitzen sublimirt Retenchinon theilweise unzersetzt in orangeröthen Nadeln. — Es wird — obwohl schwierig — von Natriumbisulfit farblos gelöst¹⁸⁾; eine krystallisirte Doppelverbindung wurde nicht erhalten. Sehr schwer verbrennlich²¹⁾.

Es zeigt die Bamberger'sche Reaction²²⁾ der Orthodiketone, welche an ihm entdeckt wurde: eine alkoholische Lösung desselben mit einem Tropfen alkoholischer oder wässriger Alkalilauge versetzt, nimmt beim Stehen, schneller beim Erwärmen eine dunkel bordeauxrothe Färbung an, welche beim Schütteln mit Luft wieder verschwindet; beim Stehen oder besser beim Erwärmen kehrt die frühere Farbe zurück, um bei abermaligem Schütteln mit Luft wieder zu verblasen; dies durch abwechselnde Oxydations- und Reductionsvorgänge bedingte Farbenspiel wird bei öfterer Wiederholung undeutlicher und bleibt schliesslich ganz aus, tritt aber auf Zusatz neuer Mengen Alkali wieder ein; schliesslich aber bewirkt auch dies keine Farbenänderung mehr — vermuthlich wegen zu grosser Verdünnung.

Chlor ist bei gewöhnlicher Temperatur ohne Einwirkung, Brom bewirkt dagegen heftige Bromwasserstoffentwicklung unter Bildung von Substitutionsproducten. Gewöhnliche Salpetersäure löst beim Erwärmen eine geringe Menge auf, die bei Wasserzusatz wieder ausfällt; rauchende Salpetersäure — allein oder mit rauchender Schwefelsäure gemischt — giebt leicht auch in der Kälte eine tiefrothe Lösung, woraus Wasser einen flockigen Niederschlag abscheidet; letzterer scheidet sich aus Eisessig gewöhnlich als Harz, zuweilen in Form kleiner, gelber, prismatischer Krystalle ab¹⁸⁾. — Die grüne Lösung des Retenchinons in concentrirter Schwefelsäure entwickelt — auf dem Wasserbad erhitzt — Schwefeldioxyd und erstarrt zu einem rothen Gelée, das beim Kochen mit viel Wasser in dunkelrothe Flocken zerfällt¹⁸⁾. — Durch schmelzendes Kali wird der grösste Theil des Chinons verkohlt^{18) 21)}; alkoholisches Kali erzeugt das bereits erwähnte, in Alkohol mit bordeauxrother Farbe lösliche Reductionsproduct unter gleichzeitiger Bildung von Retendiphenensäure (s. u.); wässrige Alkalien verwandeln beim Kochen — wenn nicht zu verdünnt — den grössten Theil des Chinons in ein flüssiges, schwarzgrünes, beim Erkalten erstarrendes Harz, einen kleinen Theil dagegen in Retenglycolsäure (s. u.), welche letztere reichlicher entsteht, wenn das Chinon in amorpher Form zur Verwendung gelangt²¹⁾. — Bei Destillation über entwässertem Bariumhydrat^{18) 21)} verwandelt sich Retenchinon in Reten, Retenketon und ein Kohlenwasserstoffgemisch¹⁸⁾, dessen Zusammensetzung der empirischen Formel $C_{22}H_{20}$ entspricht; letzteres stellt ein etwas brenzlich riechendes, zwischen 290° und 310° übergehendes, farbloses Oel dar, welches bei 0° das spec. Gew. 1,0077, bei $+20^{\circ}$ 0,9923 zeigt und von Jodwasserstoffsäure (spec. Gew. 1,5) und rothem Phosphor bei 195° nicht angegriffen wird. — Ueber Zinkstaub destillirt, giebt Retenchinon Reten^{18) 21)} neben anderen Kohlenwasserstoffen, unter welchen Ekstrand Dibenzyl vermuthet; glühender Natronkalk erzeugt feine, farblose, retenähnliche Blättchen, welche bei 105° bis 110° schmelzen¹⁸⁾. — Jodwasserstoff (127° Siedepunkt) und Phosphor erzeugen bei 180° Reten²¹⁾. — Stark erhitztes Bleioxyd (auch Quecksilberoxyd) verwandelt Retenchinon in Retenketon²¹⁾ (s. u.). — Schweflige Säure erzeugt Retenhydrochinon²¹⁾; Zinkstaub und Alkalilauge dasselbe resp. Retenchinhydrat²¹⁾; Natriumamalgam, auf die alkoholische kochende Chinonlösung einwirkend, Retendiphenensäure²¹⁾. — Chromsäure und Eisessig oxydiren Retenchinon bei längerer Einwirkung¹⁸⁾ (s. auch Wahlfors⁶⁾).

Eisigsäureanhydrid¹⁹⁾ — 24 Stunden auf Retenchinon bei 170° einwirkend — erzeugt ein mechanisch zu trennendes Gemenge von grossen, harten, grünen, rhombischen Krystallen vom Schmelzpunkt 255° bis 280° und rothen, metallglänzenden Nadeln, die sich bei 285° noch nicht verflüssigen. Die Farben Grün und Roth kommen jeder der beiden Verbindungen unter gewissen Umständen zu und beruhen auf Flächenschimmer¹⁹⁾. Beide Substanzen sind sehr schwer löslich sowohl in Eisessig wie in Benzol und Xylol. Sie können aus Eisessig im geschlossenen Rohr bei 180° umkrystallisirt werden. Die von Ekstrand ermittelten Formeln $C_{23}H_{22}(O C_2 H_3 O)_4$ resp. $(C_{23}H_{22} O_3)_2 O$ sind vermuthlich aus unrichtigen Analysen

abgeleitet. — Hydroxylamin erzeugt aus Retenchinon: Retenchinonoxim²¹⁾ (s. u.), o-Phenylendiamin: Retenphenpiazin²¹⁾ (s. u.), Ammoniak: Retenchinonimid²¹⁾ (s. u.).

Alkalisches Kaliumpermanganat erzeugt Oxyisopropylidiphenylenketoncarbonsäure (s. u.), Diphenylenketondicarbonsäure (s. u.), Retenketon (s. u.), silberweisse, bei 93° schmelzende Tafeln und eine ölige, in heissem Wasser lösliche Säure²⁷⁾.

Monobromretenchinon $C_{18}H_{16}BrO_2$ (?)⁵⁾. Durch Behandeln von Retenchinon mit Brom, von hellerer Farbe als jenes; Schmelzpunkt 210° bis 212° (Wahlforss).

Dibromretenchinon $C_{18}H_{14}Br_2O_2$ ²¹⁾ 19). Man giebt etwas mehr als 2 Mol. Brom zu 1 Mol. fein zerriebenem Retenchinon unter fleissigem Umrühren; heftige Entwicklung von Bromwasserstoff; nach einigen Tagen wird die Mischung auf dem Wasserbad bis zum Aufhören der Bromwasserstoffentwicklung erwärmt und das Product durch Umkrystallisiren aus Eisessig und wiederholtes Fällen der Chloroformlösung mit Alkohol gereinigt²¹⁾. Hellorangerothe Prismen. Schmelzpunkt 250° bis 252°. Sehr schwer löslich in Alkohol, schwer in Aether, Schwefelkohlenstoff und Petroleumäther, leichter in Benzol und Eisessig, sehr leicht in Chloroform. Zeigt in alkoholischer Lösung dieselbe Farbreaction gegen Alkali wie Retenchinon (s. o.).

Retenchinonimid $C_{16}H_{16} \begin{array}{c} \diagup C(NH) \\ | \\ CO \end{array}$ ²¹⁾. Man lässt eine alkoholische oder besser Chloroformlösung des Retenchinons einige Tage mit alkoholischem Ammoniak bei Zimmertemperatur stehen und dann in flachen Schalen an der Luft verdunsten; es scheiden sich goldgelbe, glasglänzende, feine Prismen aus, welche aus ammoniakhaltigem Alkohol umkrystallisirt werden. Schmelzp. 109° bis 111°. Wird von den gebräuchlichen Lösungsmitteln leicht aufgenommen. Mit starken Säuren verrieben, löst es sich langsam zu einer dunkelvioletten Flüssigkeit, welche vermuthlich das entsprechende Salz enthält; auf Zusatz von Wasser fällt Retenchinon aus. Dieselbe Spaltung in Retenchinon und Ammoniak erleidet es beim Erwärmen mit verdünnten Säuren und Alkalien und bei längerem Liegen an feuchter Luft.

Retenchinonoxim $C_{16}H_{16} \begin{array}{c} \diagup CNOH \\ | \\ CO \end{array}$ ²¹⁾ bildet sich beim Digeriren der alkoholischen Lösung von 1 Mol. Retenchinon mit der wässrigen Lösung von 2 Mol. salzsaurem Hydroxylamin und der äquivalenten Menge Soda bei 30° bis 40°; die Flüssigkeit erfüllt sich im Verlauf weniger Tage — wenn nicht zu verdünnt — mit hellgelben, krystallinischen Flocken; man gießt in Wasser, wäscht überschüssiges Hydroxylamin aus und krystallisirt aus Alkohol um. Glänzende, goldgelbe Nadeln, bisweilen musivgoldähnliche Blättchen. Schmelzpunkt 128,5°; löst sich beim Erwärmen langsam in verdünnten Alkalien, concentrirte scheiden braunes Harz ab. Wässrige Salzsäure greift es selbst in der Hitze kaum an, alkoholische spaltet in die Componenten.

Retenchinonoxim wirkt — wie alle Orthochinonoxime⁴²⁾ — auf Beizen und liefert mit Eisen-, Nickel- und Kobaltsalzen sehr schön gefärbte, charakteristische Lacke³⁶⁾, welche analog den aus Phenanthrenchinonoxim und o-Nitrosophenolen erhaltenen sind. Die Ausfärbungen auf Eisenbeize sind grün. Es färbt etwas schwächer als das Chinonoxim des Phenanthrens — wahrscheinlich wegen seiner Unlöslichkeit in Wasser.

Retenphenpiazin $C_{16}H_{16} \begin{array}{c} \diagup C-N \\ || \quad | \\ C-N \end{array} \diagdown C_6H_4$ ²¹⁾ [bezügl. der Nomenclatur s. Widman⁴³⁾, ferner Hinsberg⁴⁴⁾]. 1 Mol. Retenchinon, in Eisessig gelöst, wird mit 1 Mol. alkoholischem o-Phenylendiamin auf dem Wasserbad erwärmt; nach Kurzem erfüllt sich die Flüssigkeit mit weissen, glänzenden Kryställchen, welche mit Weingeist gewaschen, in Chloroform gelöst und mit dem halben Volum Alkohol versetzt werden; nach einiger Zeit scheidet sich das Azin in wolligen, verfilzten Nadeln vom Schmelzpunkt 164° ab. Nicht in Wasser, sehr wenig in kaltem, etwas mehr in heissem Alkohol, leicht in Aether, Benzol, Chloroform löslich. Starke Salzsäure verwandelt es momentan in scharlachrothes Harz; Salpetersäure (spec. Gew. 1,43) löst es in der Wärme mit rother Farbe; beim Erkalten scheidet sich scharlachfarbiges Harz aus. Concentrirte Schwefelsäure löst mit dunkelvioletter, fast schwarzer Farbe.

Retenhydrochinon $C_{16}H_{16} \begin{array}{c} \diagup C(OH) \\ || \quad | \\ C(OH) \end{array}$ ²¹⁾. Man löst $\frac{1}{2}$ g Retenchinon in etwa 60 ccm Alkohol, fügt etwas einer bei Zimmertemperatur gesättigten wässrigen Lösung von Schwefeldioxyd hinzu und erwärmt einige Stunden im geschlossenen Rohr auf 60° bis 70°. Der hellgelb gefärbte Rohrinhalt wird in einer Koh-

lensäureatmosphäre in einen luftfreien Kolben filtrirt und luftfreies Wasser bis zur beginnenden Trübung hinzugegeben; nach einigen Stunden ist das Hydrochinon in silberweissen, atlasglänzenden Tafeln abgeschieden. Man filtrirt unter Luftabschluss und lässt in einer Kohlensäureatmosphäre über Schwefelsäure trocknen.

In Alkohol und Alkalien leicht löslich; bei mangelndem Luftabschluss scheiden sich aus den Lösungen bald gelbe Flocken von Retenchinon ab. Oxydirt sich an der Luft — schneller feucht als trocken — zum Chinon zurück; ebenso durch Eisenchlorid und Salpetersäure.

Retenhydrochinon entsteht auch ²¹⁾ beim Kochen von Retenchinon mit Zinkstaub und Kalilauge; filtrirt man die gelbe Lösung unter sorgfältigem Luftabschluss in verdünnte Säure, so scheidet es sich in weissen Flocken ab; hält man jedoch die Luft nicht genügend fern, so scheidet sich schon im Trichterhalse das Kaliumsalz des Retenchinhydrons als grüne, firnissartige Haut aus (s. u.).

Retenchinhydron ²¹⁾. Suspndirt man Retenhydrochinon unter Wasser, so dass die Luft nur auf dem Wege langsamer Diffusion hinzutreten kann, so verwandelt es sich zunächst in das tabaksbraun gefärbte Chinhydron, welches bei weiterer Einwirkung von Sauerstoff zu gelbem Chinon wird.

Retenchinhydron färbt sich mit Alkalien charakteristisch chromoxydgrün, ohne sich aufzulösen, indem sich seine grünen, in Wasser unlöslichen Salze bilden. Auch diese sind — auf solche Weise bereitet — sehr luftempfindlich und werden durch Chinonbildung bald gelb. Uebergiesst man sie mit Säuren in der Kälte, so behalten sie einige Zeit ihre grüne Farbe, welche jedoch beim Erwärmen rasch in Braun umschlägt unter Rückbildung des freien Chinhydrons.

In einer gegen Luft merkwürdig resistenten Form werden die Alkalisalze erhalten, wenn man Retenchinon mit Zinkstaub und stark verdünnter Kalilauge kocht und in eine Porzellanschale filtrirt, in welcher sich so viel siedende Aetzkalkilauge befindet, dass die Lauge nach dem Filtriren etwa 20- bis 25 procentig ist; lässt man nun unter häufigem, den Luftzutritt begünstigendem Umrühren sieden, so scheidet sich Kaliumretenchinhydron als voluminöser, grüner Niederschlag ab, welchen man abfiltriren und mit siedendem Wasser waschen kann, ohne dass er sich verändert. Erst nach mehrstündigem Liegen an der Luft oxydirt er sich oberflächlich.

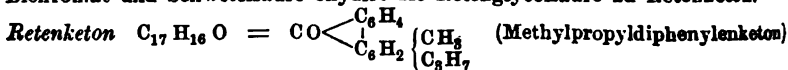
Retendiphenensäure $C_{16}H_{16} \begin{smallmatrix} \text{COOH} \\ \text{COOH} \end{smallmatrix}$ ²¹⁾ (Methylpropyldiphenensäure). Man kocht die alkoholische Lösung des Retenchinons mit 5 proc. Natriumamalgam, bis die anfangs dunkelrothe Farbe in Braun übergegangen, was bei Anwendung von 1,5 g Chinon etwa 2 Stunden dauert, verdunstet den grössten Theil des Alkohols, löst in Wasser, filtrirt von dunklem Harz und fällt die gebildete Säure vorsichtig in einer Kältemischung als weissen, körnigen Niederschlag, welcher sich bei Zimmertemperatur an der Luft in wenigen Minuten in braunes, fadenziehendes Harz verwandelt. Das Silbersalz fällt als schwerer, weisser, äusserst lichtempfindlicher Niederschlag, das Kupfersalz als himmelblauer, das Bariumsalz als schwerer, krystallinischer, schwer löslicher Niederschlag aus. — Eine mit dieser wohl identische Säure bildet sich in geringer Menge beim Kochen einer alkoholischen Retenchinonlösung mit alkoholischem Kali (oder Natron, oder Baryt).

Retenglycolsäure ($C_{16}H_{16}$) $> C(OH).COOH$ ²¹⁾ (Methylpropyldiphenylenglycolsäure). Man löst 10 g Retenchinon in concentrirter Schwefelsäure und giesst die grüne Lösung unter fleissigem Umschwenken in kaltes Wasser, wobei sich das Chinon in amorphen Flocken abscheidet; den ausgewaschenen und noch feuchten Brei trägt man in siedende, 16 proc. Natronlauge, indem man einzelne Partikelchen, welche etwa nicht benetzt werden sollten, mit Weingeist anfeuchtet. Nach etwa 15 Minuten ist das Chinon unter Abscheidung dunkelgrünen Harzes in Lösung gegangen und die hellbraune Flüssigkeit erstarrt beim Erkalten in Folge Abscheidung des in Natronlauge schwer löslichen, retenglycolsauren Natriums blätterig-krystallinisch. Nachdem das meiste Alkali neutralisirt ist, filtrirt man und fällt die Säure in einer Kältemischung durch tropfenweisen Zusatz einer Mineralsäure als weisse, milchige Trübung, welche sich bald körnig-krystallinisch zusammenballt; bei mangelnder Kühlung fällt sie braun und harzig; nach kurzer Berührung mit der Luft wird sie — schon während des Filtrirens — klebrig und missfarbig. Man muss auf einem auf 0° abgekühlten Trichter möglichst schnell filtriren. — Ausbeute etwa 6 Proc. des Chinons.

Silbersalz $C_{16}H_{16}Ag_2O_8$ scheidet sich in weissen, voluminösen, lichtempfindlichen Flocken aus; in heissem Wasser ziemlich leicht löslich, fällt es beim Erkalten amorph und in Folge partieller Zersetzung gelbbraun aus; schwer verbrennlich.

Bleisalz, schwerer, krystallinischer, selbst in kochendem Wasser nur spurensweise löslicher Niederschlag. — Kupfersalz, blaugrüne, in dünner Schicht fast weiss erscheinende, in siedendem Wasser etwas lösliche Fällung. — Natriumsalz scheidet sich auf Zusatz von Natriumhydrat zur concentrirten wässrigen Lösung in glänzenden, weissen Blättchen ab; ähnlich das Kaliumsalz. — Das Bariumsalz — durch Kochen der Säure mit Bariumcarbonat erhalten — in Wasser leicht löslich, scheidet sich beim Verdunsten als glänzende, firnissartige Haut aus von so geringer Dicke, dass sie lebhafte Interferenzfarben zeigt. — Das Calciumsalz, mit gepulvertem Marmor bereitet, gleicht dem vorigen.

Bichromat und Schwefelsäure oxydirt die Retenglycolsäure zu Retenketon.



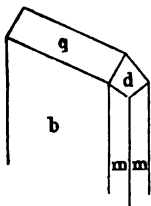
— identisch mit Ekstrand's Körper $C_{30}H_{26}O_2$ ¹⁹⁾ — aus Retenglycolsäure mittelst Kaliumbichromat und Schwefelsäure ²³⁾, aus Retenchinon durch alkalisches Kaliumpermanganat ²³⁾, durch Destillation von Retenchinon über Bariumhydrat ^{19) 22)} oder über Bleioxyd ²³⁾. Darstellung ²³⁾: 6 bis 8 g Retenchinon werden in einer Verbrennungsröhre mit dem neunfachen Gewicht gelben Bleioxyds gemischt, eine kurze Schicht reinen Bleioxyds davor gelegt, scharf getrocknet und auf schief geneigtem Ofen bei möglichst niedriger Temperatur erhitzt; im absteigenden Schenkel sammeln sich hellgelbe Oeltropfen, welche zu glänzenden Nadeln erstarren. Man reinigt durch Aufstreichen auf Porzellan und Umkrystallisieren aus Alkohol. — Flache, schwefelgelbe, glasglänzende Prismen vom Schmelzpunkt 80° ; bei freiwilliger Verdunstung flache Tafeln, von Oebbecke ²³⁾ untersucht: rhombisch,

$b = 0\bar{1}0 (\infty P\infty)$, vorherrschend und meist sehr gross, gute Bilder;

$m = 1\bar{1}0 (\infty P)$, nur sehr schmal, weniger gute Bilder;

$q = 0\bar{1}1 (P\infty)$, auch nur schmal, Bilder mässig;

$d = 102 (\frac{1}{2} P\infty)$, sehr klein und häufig nur an den abwechselnden Ecken ausgebildet; diese Fläche erlaubte nur Schimmermessungen:



Beobachtet

Berechnet

$$0\bar{1}0 : 1\bar{1}0 = 69^\circ 58' \text{ Mittel} \quad 69^\circ 48' \text{ Mittel}$$

$$0\bar{1}0 : 0\bar{1}1 = 58^\circ 19' \text{ „}$$

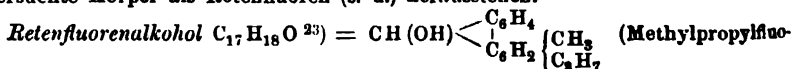
$$102 : 1\bar{1}0 = 53^\circ 41' \text{ approx.} \quad 52^\circ 38' \text{ „}$$

$$a : b : c = 0,3646 : 1 : 0,6172.$$

Pleochroismus: in der Richtung von c gelbgrün, b goldgelb, a gelbgrün (nur wenig intensiver als in der Richtung c). Retenketon ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Eisessig, Ligroin, Benzol und Chloroform, und ist mit Alkohol- und Wasserdämpfen flüchtig. Von saurem, schwefligsaurem Natrium wird es nicht aufgenommen ^{19) 23)}. Unzersetzt über Kalk destillierbar. In alkoholischer Lösung mehrere Tage mit essigsaurem Phenylhydrazin behandelt, liefert es ein Condensationsproduct als scharlachrothes, schweres Oel; eine Oximidoverbindung mittelst Hydroxylamin darzustellen, gelang nicht ²³⁾. — Bei der Oxydation mit Permanganat sowie beim Schmelzen mit Kali entstehen Säuren. Natriumamalgam ¹⁹⁾ sowie Zink und Salzsäure ²³⁾ reduciren es zu Retenfluorenalkohol; glühender Zinkstaub zu Retenfluoren ²⁴⁾. Chromsäure ¹⁹⁾, so lange zur Eisessiglösung des Retenketons zugesetzt, als die bei Verdünnung mit Wasser auffallenden Flecken noch in kochendem Wasser schmelzen, erzeugt eine aus Eisessig und Alkohol in langen, gelben Nadeln vom Schmelzpunkt 151° bis 152° krystallisierende Verbindung, welche unlöslich in Alkalien und Alkalicarbonaten ist, und von Ekstrand als $C_{30}H_{22}O_4$ formulirt wird. Vermuthlich ist die wahre Zusammensetzung $C_{17}H_{16}O_2$.

d. h. diejenige eines Methyloxyisopropyldiphenylenketons $CO < \begin{matrix} C_6H_4 \\ C_6H_2 \end{matrix} \begin{matrix} CH_3 \\ C_6H_7 \end{matrix}$;

in diesem Falle dürfte sich der von Ekstrand daraus durch glühenden Zinkstaub in Form kleiner Blätter vom Schmelzpunkt 65° bis 66° erhaltene und nur wenig untersuchte Körper als Retenfluoren (s. u.) herausstellen.



— identisch mit Ekstrand's Körper ¹⁹⁾ $C_{30}H_{22}O_2$ — ist durch Behandeln der alkoholischen Lösung des Retenketons auf dem Wasserbad mit Zink-

staub und Salzsäure²³) oder besser mit Natriumamalgam¹⁹) zu erhalten. Lange, weisse, seideglänzende, verfilzte Nadeln; Schmelzpunkt 134⁰; in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln leicht, spurenweise in Wasser löslich. Kaliumbichromat und Eisessig, ebenso alkoholische Kalilauge oxydiren ihn zu Retenketon. — Der beim Erhitzen mit Zinkstaub entstehende, bei 96⁰ schmelzende Kohlenwasserstoff, welchen Ekstrand für Reten hält, ist zweifelsohne Retenfluoren (s. u.). — Durch Kochen mit Essigsäureanhydrid — zweckmässig unter Zusatz von entwässertem Natriumacetat — entsteht Acetylretenfluorenenalkohol $\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5\text{O})$

von Ekstrand¹⁹) formulirt, als $[\text{C}_{30}\text{H}_{28}(\text{O C}_2\text{H}_5\text{O})_2 - \text{C}_{30}\text{H}_{28}(\text{O H. O C}_2\text{H}_5\text{O})]$; weisse, seideglänzende, dünne, bei 70⁰ schmelzende Nadeln, leicht in den gebräuchlichen Lösungsmitteln löslich.

Retenfluoren $\text{C}_{17}\text{H}_{18}$ ²⁴) = CH_2 $\begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_4 \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_2 \end{matrix}$ $\begin{matrix} \text{C}_2\text{H}_5 \\ | \\ \text{C}_3\text{H}_7 \end{matrix}$ (Methylpropylfluoren) wird

erhalten, wenn Retenketon mit dem gleichen Gewicht amorphen Phosphors und dem Neunfachen Jodwasserstoffsäure (Siedep. 127⁰) einige Stunden auf 150⁰ erhitzt oder mit seinem 20fachen Gewicht Zinkstaub aus knieförmig gebogenen Verbrennungsröhren destillirt wird; sublimirt in die Vorlage, wo es zu zweigartigen Gebilden erstarrt. Wahrscheinlich identisch mit dem Kohlenwasserstoff, welchen Ekstrand (s. o.) durch Destillation seiner Verbindung „ $\text{C}_{30}\text{H}_{22}\text{O}_4$ “ (aus Retenketon mit Chromsäure erhalten) mit Zinkstaub gewonnen hatte und zweifelsohne identisch mit dem Product der Destillation von Retenfluorenenalkohol über Zinkstaub (s. o.).

Perlmutterglänzende, silberweisse Blättchen vom Aussehen des Retens; Schmelzpunkt 96,5⁰ bis 97⁰; sehr leicht in heissem, weniger in kaltem Alkohol und Eisessig, sehr leicht auch in Aether löslich; aus Eisessig scheiden sich eigenthümlich kugelförmig zusammengeballte Blättchen aus. Fluorecirt in alkoholischer Lösung und im geschmolzenen Zustande violett. Dampfdichte 7,78 (ber. 7,65). — Alkoholische Lösungen von Retenfluoren und Pikrinsäure ändern beim Verdunsten ihre Farbe von Gelb in Orange und beim Erkalten der hinreichend concentrirten Lösung krystallisirt die ausnehmend leicht in ihre Bestandtheile zerfallende Pikrinsäureverbindung in glänzenden, orangerothen Nadeln. Im Gegensatz zum Reten wird Retenfluoren durch Chromsäure und Eisessig fast völlig verbrannt; auch Kaliumbichromat und Schwefelsäure erzeugt aus letzterem kein Chinon, sondern in geringer Menge einen hellgelben Körper (Retenketon?). Das beste Unterscheidungsmittel zwischen Reten und Retenfluoren ist Salpetersäure (spec. Gew. 1,43); während ersteres damit übergossen braun wird und beim Erwärmen in Lösung geht, um sich beim Erkalten als rothbraunes Harz wieder auszuscheiden, wird Retenfluoren dadurch in der Kälte violett, beim Erwärmen braun gefärbt und aus der erkaltenden Lösung krystallisiren gelbweisse Nadelchen von

Dinitroretenfluoren $\text{C}_{17}\text{H}_{16}(\text{NO}_2)_2$. Zur Darstellung löst man Retenfluoren in wenig heissem Eisessig und fügt ein wenig Salpetersäure (spec. Gewicht 1,43) hinzu; es fällt ein hellgelber Niederschlag, bestehend aus Retenfluoren und seinem Dinitroderivat; man kocht einige Minuten, fällt, nachdem alles in Lösung gegangen, mit Wasser und krystallisirt aus Eisessig um; das Nitroproduct scheidet sich dabei in Form strohgelber, wolliger, verfilzter Nadeln aus, welche gegen 245⁰ schmelzen; Schmelzpunkt nicht scharf bestimmbar, weil bereits unter 200⁰ Schwärzung eintritt. Schwer in Alkohol, viel leichter in Eisessig löslich.

Oxyisopropyldiphenylketoncarbonsäure²⁷) CO $\begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_4 \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_2 \end{matrix}$ $\begin{matrix} \text{COOH} \\ | \\ \text{C}(\text{OH})(\text{CH}_3)_2 \end{matrix}$ Auf fol-

gende Weise aus Retenchinon darzustellen: Man löst 10 g in etwa 35 ccm concentrirter Schwefelsäure und giesst die dunkel olivengrüne Lösung (bei längerem Stehen wird sie braun und das dann ausgefallte Chinon unrein) unter beständigem Umrühren in das 8- bis 10fache Volum kalten Wassers; das in hellgelben, amorphen Flocken abgeschiedene Chinon wird mit Wasser und Soda gewaschen und sammt Filter in einen geräumigen Rundkolben gegeben, in welchem sich 400 ccm 25 procentiger Kalilauge (oder 16 procentiger Natronlauge) und 25 g Kaliumpermanganat befinden. Man markirt das Niveau der Flüssigkeit durch einen Papierstreifen und kocht, indem man einen derartig regulirten Dampfstrom durch die Flüssigkeit treibt, dass das Volum sich möglichst wenig ändert; letzterer entfernt gleichzeitig gebildetes Retenketon. Die vom Braunstein filtrirte Lösung setzt auf Zusatz von Mineralsäuren hellgelbe, noch etwas harzige Flocken ab; man löst dieselben in wenig schwacher Alkalilauge und giebt in der Wärme so lange

gepulvertes Kaliumpermanganat hinzu, bis eine Probe beim Ansäuern einen hell gelben, absolut harzfreien Niederschlag fallen lässt. Die durch Salzsäure abgeschiedene Säure wird, nachdem sie zur Entfernung einer beigemengten öligen Säure mit heissem Wasser gewaschen ist, in siedendem Barytwasser gelöst, überschüssiger Baryt durch Kohlensäure entfernt, noch einige Zeit mit Thierkohle gekocht und die vom Bariumcarbonat filtrirte Lösung zur Krystallisation eingedampft. Die aus dem Bariumsalz abgeschiedene Säure wird durch Umkrystallisiren gereinigt. In der Mutterlauge des abgeschiedenen Bariumsalzes findet sich noch diphenylenketondicarbonsaures Barium, dessen Anwesenheit die Krystallisation des oxyisopropyldiphenylenketoncarbonsauren Bariums verhindert; das Gemisch beider scheidet sich in gelatinösen Flocken ab.

Goldgelbe, glänzende Blättchen oder wawellitartig gruppirte Nadeln, Schmelzpunkt gegen 190° , sehr wenig in kaltem, etwas leichter in heissem Wasser löslich, aus welchem sie sich beim Erkalten flockig ausscheidet; die wässrige Lösung ist goldgelb; Aether nimmt die Säure schwierig, leichter Alkohol, am leichtesten Eisessig auf. Schwer verbrennlich. Giebt oxydirt Diphenylenketondicarbonsäure (s. u.), in der Kalischmelze Diphenyltricarbonsäure (s. u.).

Bariumsalz $C_{17}H_{13}BaO_4 + H_2O$ (exsiccator trocken) krystallisirt aus Wasser in goldgelben, seidenglänzenden, rosettenförmig gruppirten Nadeln, die bei langsamer Ausscheidung Centimeterlänge erreichen. — Silbersalz $C_{17}H_{13}AgO_4$, voluminöse, gelbe Flocken, wenig in Wasser löslich. — Kupfersalz, in heissem Wasser etwas löslich, bildet gelbgrüne Flocken, Bleisalz eigelben Niederschlag.

Oxyisopropyldiphenylenketoximcarbonsäure ²⁷⁾ $C_{17}H_{13}O_4N$
 $= C(NO\dot{H}) \begin{matrix} \diagup C_6H_4 \\ \diagdown C_6H_2 \end{matrix} \begin{matrix} \diagup COOH \\ \diagdown C(OH)(CH_3)_2 \end{matrix}$ entsteht als gelbweisser Niederschlag beim

Vermischen der Lösungen von oxyisopropyldiphenylenketoncarbonsaurem Ammonium und salzaurem Hydroxylamin — besonders schnell beim Erwärmen. Zur vollständigen Fällung erwärmt man einige Stunden auf dem Wasserbad und reinigt durch Lösen in Ammoniak und Ausfällen mit Mineralsäure.

Farrnkrautartig zusammengewachsene, glanzlose, strohgelbe Nadeln, bleiben bis 270° unverändert, in Aether und Chloroform spurenweis, in siedendem Alkohol schwierig löslich.

Blei- und Silbersalz gelbe, unlösliche Niederschläge, Barium- und Calciumsalz ähnlich aussehend, aber leicht in Wasser löslich, Kupfersalz gelbgrüne, unlösliche Flocken, Quecksilberoxydsalz hellgelbes Präcipitat.

Diphenylenketondicarbonsäure ²⁸⁾ $CO \begin{matrix} \diagup C_6H_4 \\ \diagdown C_6H_2 \end{matrix} \begin{matrix} \diagup COOH \\ \diagdown COOH \end{matrix}$ entsteht aus Reten-

chinon mit Kaliumpermanganat und aus Oxyisopropyldiphenylenketoncarbonsäure mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure. Zur Darstellung verfährt man wie bei letzterer angegeben (s. oben), nur dass statt 25 g Kaliumpermanganat 40 g in Anwendung kommen. Auf diese Weise entsteht ein Gemenge beider Säuren, das etwa 30 bis 35 Proc. des Retenchinons beträgt. Zur Umwandlung in reine Diphenylenketondicarbonsäure wird das direct aus dem Brauneinfiltrat ausgefallte Gemisch mit verdünnter Schwefelsäure (1 Thl. Säure, 3 Thle. Wasser) und der 5- bis 6fachen Menge Kaliumbichromat sehr allmählig zum Sieden erhitzt. Nach 6- bis 7stündigem Kochen wird das schwere, schwefelgelbe Pulver der Dicarbonsäure aus grossen Mengen kochendem Eisessig umkrystallisirt.

Schweres, schwefelgelbes Pulver, aus feinen, glänzenden Nadelchen zusammengesetzt; bis 270° unverändert; bei höherer Temperatur sublimiren prächtig glänzende, gelbe Blättchen der Diphenylenketonmonocarbonsäure. In Alkohol sehr schwer, noch schwerer in Wasser, Aether, Benzol, Chloroform, leichter in Eisessig, am leichtesten in Nitrobenzol löslich. Durch Zink und Salzsäure in Eisessiglösung wird sie zu einem farblosen Product (Fluorenalkoholdicarbonsäure?), durch Natriumamalgam in alkoholischer Lösung zu Fluorendicarbonsäure (s. u.) reducirt. Beim Erhitzen mit gelbem Kalk liefert sie Diphenyl, beim Schmelzen mit Kali Diphenyltricarbonsäure (s. u.), beim Erhitzen für sich Diphenylenketonmonocarbonsäure (s. u.). — Sehr schwer verbrennlich. — Silbersalz $C_{15}H_9Ag_2O_6$, schwefelgelber, lichtunempfindlicher Niederschlag, in Wasser wahrnehmbar löslich, schwer verbrennlich, giebt bei vorsichtigem Erhitzen ein Sublimat, bestehend aus Diphenylenketon und diphenylenketonmonocarbonsaurem Silber. — Das Bariumsalz bildet schwefelgelbe Krystallwarzen, in siedendem Wasser löslich und dadurch allmählig wie es scheint — in ein schwieriger lösliches, basisches Salz übergehend. — Der Aethyläther $C_{15}H_{16}O_6$ — mittelst Alkohol und Salzsäure auf dem Wasserbad

erhältlich — bildet goldgelbe, flache, glasglänzende Nadeln vom Schmelzpunkt $114,5^{\circ}$, leicht in Alkohol löslich; der Methyläther $C_{17}H_{12}O_4$ — wie der Aethyläther erhalten und wie dieser krystallisierend — erweicht bei 178° bis 179° und schmilzt bei 184° .

Diphenylenketoximdicarbonsäure ²⁸⁾ $C(NO\dot{H})\begin{matrix} \diagup C_6H_4 \\ | \\ \diagdown C_6H_2 \end{matrix} \begin{matrix} \{COOH, \text{ analog} \\ \{COOH \end{matrix}$

der Oxyisopropyldiphenylenketoximcarbonsäure (s. o.) aus Diphenylenketondicarbonsäure zu erhalten, bildet voluminöse, strohgelbe Flocken; bis 280° unverändert. Bleisalz hellgelbe, Kupfersalz grüne, Silbersalz schwefelgelbe Flocken, alle unlöslich in Wasser. Chlorcalcium ruft keinen, Chlorbarium einen gelben Niederschlag in der Lösung des Ammoniumsalzes hervor, welcher sich in heissem Wasser leicht löst und beim Erkalten pulverförmig ausscheidet.

Diphenylenketonmonocarbonsäure ²⁹⁾ $CO\begin{matrix} \diagup C_6H_4 \\ | \\ \diagdown C_6H_2 \end{matrix} \cdot COOH$ — isomer mit

der von Fittig u. Gebhard ⁴⁶⁾ aus Fluoranthren erhaltenen ⁴⁶⁾ — entsteht bei der Destillation von diphenylenketondicarbonsaurem Silber neben Diphenylenketon, von welchem es durch Ammoniak zu trennen ist; am reichlichsten, wenn man die unreine, direct durch Oxydation von Retenchinon mit Kaliumpermanganat erhaltene Säure in Form des Silbersalzes destillirt. Entsteht auch beim Erhitzen der freien Diphenylenketondicarbonsäure.

Feine, glänzende, hellgelbe Nadeln, bei 275° noch nicht schmelzend und bei höherer Temperatur als wollige, farnkrautartige Gebilde fast unzerstört sublimierend. Schwierig und langsam in Alkohol löslich, kaum in Wasser. Giebt mit salzsaurem Hydroxylamin in Form des Ammoniumsalzes gelbe Flocken der entsprechenden Ketoximsäure.

Silbersalz $C_{14}H_7AgO_2$, voluminöse Flocken. — Bariumsalz, hellgelber, schwerer Niederschlag.

Fluorendicarbonsäure ³⁰⁾ $CH_2\begin{matrix} \diagup C_6H_4 \\ | \\ \diagdown C_6H_2 \end{matrix} \begin{matrix} \{COOH, \text{ aus Diphenylenketondicar-} \\ \{COOH \end{matrix}$

bonsäure mittelst Natriumamalgam in schwach alkalischer, wässriger Lösung erhältlich; schweres, krystallinisches Pulver (aus Eisessig), schwierig in Alkohol und Aether, leichter in Eisessig löslich. Giebt mit Kalk destillirt Fluoren. Silbersalz $C_{15}H_9Ag_2O_4$, schwerer, weisser Niederschlag, giebt beim Erhitzen ein Sublimat netzartig verzweigter, weisser Nadeln, wahrscheinlich Fluorenalkohol.

Diphenyltricarbonsäure ³¹⁾ $C_{15}H_{10}O_6$, aus Diphenylenketondicarbonsäure (s. o.) und der 6- bis 7fachen Menge eben im Schmelzen befindlichen, mit einigen Tropfen Wasser versetzten Kalis; man löst die mit Salzsäure ausgefällte sehr unreine Säure in Barytwasser, entfernt überschüssigen Baryt mit Kohlensäure, entfärbt mit Thierkohle und fällt mit Mineralsäure. Schneeweisses, schweres Krystallpulver; in Aether und Alkohol, besonders in ersterem leicht löslich und in Flocken sich wieder ausscheidend; in kaltem Wasser spurenweis, in heissem schwierig löslich; beim Erkalten der wässrigen Lösung fällt sie als krystallinisches Pulver zu Boden; ist durch Versetzen der alkoholischen Lösung mit wenig Wasser in netzartig verzweigten, glanzlosen Nadeln zu erhalten. Verträgt Erhitzen auf 270° , ohne sich zu verändern. Giebt mit Kalk destillirt Diphenyl. Schwer verbrennlich. Silbersalz $C_{15}H_9Ag_3O_6$, schwerer, weisser Niederschlag, bläht sich beim Erhitzen unter plötzlichem Erglühen zu einer Art Pharaoschlange auf; bei weiterem Erhitzen treten kleine Dampfexplosionen ein. Kupfersalz apfelgrüner, Bleisalz weisser, krystallinischer Niederschlag, beide in Wasser unlöslich.

Dieselbe Säure entsteht beim Schmelzen von Oxyisopropyldiphenylenketon-carbonsäure (s. o.) mit Kali ³¹⁾. Bbg.

Retinalith, ein honiggelber bis ölgrüner Serpentin in Canada.

Retinellit s. Retinit.

Retinindol s. unter Isatin (Bd. III, S. 829).

Retinit, Retinasphalt, Bernerde, wesentlich in Braunkohlenlagern vorkommend, derb und eingesprengt und als Ueberzug, dicht mit muscheligen bis unebenem Bruche und erdig (Bernerde); gelb, braun, grau, wachsglänzend bis matt, kantendurchscheinend bis undurchsichtig, spröde bis milde, mit $H. = 1,0$ bis $2,0$ und spec. Gew. $= 1,05$ bis $2,0$; durch Reiben negativ elektrisch, leicht schmelzbar, mit Flamme verbrennend, aromatisch bituminösen Geruch entwickelnd. In Alkohol

theilweise löslich. Verschiedene, zum Theil von einander erheblich abweichende Verbindungen von Kohlen-, Wasser- und Sauerstoff, welche wie der von Bovey in Devonshire in England, von Dana Retinellit genannt¹⁾, einer aus Russland von Pisani analysirt²⁾, der von Halle³⁾, der von Hollenstein an der Ybbs in Oesterreich, Schneibbit genannt⁴⁾, und der von Cap Sable in Maryland⁵⁾, auf die Löslichkeit in Alkohol untersucht, nicht erkennen lassen, ob sie wirklich einer Species angehören, so wenig als andere im Aussehen ähnliche Vorkommnisse anderer Fundorte.

Kt.

Retinnaphta, Retinol, Retinyl s. unter Harz, gemeins (Bd. III, S. 628).

Retinophan ist Granat von Arendal in Norwegen.

Retinsäure nannte Johnston den in Weingeist löslichen, ein Blei- und Silberhaltigen Theil des Retinitis von Bovey (s. d. Art.).

Retisten, Retisteren s. unter Reten (S. 1201).

Retorte s. unter Destillation.

Rettigöl. Ein ätherisches Oel kann aus den Samen verschiedener Species von *Raphanus* (s. d.) erhalten werden. Dasjenige aus *Raphanus Raphanistrum* soll nach Pless⁶⁾ nahezu mit dem ätherischen Senföl übereinstimmen.

Unter den aus Rettigsamen erhältlichen fetten Oelen ist dasjenige von *Raphanus chinensis* von Schübler, unter dem Namen Oelrettigöl, als mild schmeckendes, nicht trocknendes, bei circa 15° erstarrendes Oel von 0,918 spec. Gew. beschrieben worden.

E. S.

Retsit syn. Aedelforsit.

Reussin, Gemenge von Mirabilit und Epsomit in wechselnden Mengen Efflorescenzen an der Erdoberfläche in der Gegend von Franzensbad, Saidschitz und Seidlitz in Böhmen bildend.

Kt.

Reussinit nannte J. D. Dana⁶⁾ eines der Educte, in welche J. Stanek⁷⁾ durch Lösen in Alkohol und Aether den Pyroretin zerlegte.

Kt.

Revalenta (Revalesscière). Eine vor ca. 40 Jahren von einer Firma Barry du Barry in London mit dem ganzen Reclamen-Apparate eines Geheimmittels in den Handel gebrachte, mehrfach in gerichtlichen Processen behandelte Mischung, welche als „Gesundheitskraft-Restaurations-Farina“ empfohlen und als „*Revalenta arabica*“, später als „*Revalesscière du Barry*“ verkauft wurde. Nach den Einen⁸⁾ besteht dieses als diätetisches Gesundheitsmehl vertriebene Product aus einem Gemisch (zu ungefähr gleichen Theilen) von Gerstenmehl und von Mehl geschälter Wickensamen (*Vicia sativa* var. *γ-leucosperma* Ser.), nebst geringfügigen Gewürzzusätzen, nach Anderen⁹⁾ aber aus 3 Thln. Linsenmehl, 1 Thl. Maismehl, 1 Thl. Erbsenmehl, 1 Thl. Gerstenmehl und 1 Proc. Meersalz.

E. S.

Rewdansk nannte R. Hermann¹⁰⁾ ein lagerartig im Gebiete der Hütte von Rewdansk am Ural vorkommendes Mineral, welches erdig, zerreiblich, unrein graulichgrün ist, spec. Gew. = 2,77 hat und sich mager anfühlt, schwach an der Zunge haftet, in Schwefelsäure leicht löslich ist und pulverige Kieselsäure abscheidet. Es enthält 32,10 Kieselsäure, 3,25 Thonerde, 11,50 Magnesia, 18,33 Nickeloxydul, 12,15 Eisenoxydul, 9,50 Wasser und 13,0 beigemengten Sand.

Kt.

Rezbanyit s. Cosalit.

Rhabarber (Rheum). Collectivbezeichnung verschiedener, seit Jahrhunderten in der Heilkunde verwendeter Wurzeln, welche sämmtlich der Gattung Rheum, Familie der Polygonaceae angehören. Die Rheum-Arten, welche für die Droge Rhabarber in Betracht kommen, sind grössere krautartige Gewächse asiatischen Ursprungs, welche theilweise seit längerer Zeit als Nutzpflanzen in Europa verbreitet sind. Die am meisten geschätzte und verwendete medicinische

¹⁾ Hatchett, Phil. Transact. 1804, p. 385; Johnston, Phil. Mag. 12, S. 560. —

²⁾ Bull. soc. min. de France 2, p. 42. — ³⁾ Bucholz, Schweigg. J. 1, S. 290. —

— ⁴⁾ C. Zincken u. Heidepriem, Zeitschr. f. Berg- u. Hüttenwesen 31. — ⁵⁾ Troost,

Trans. soc. of Philadelphia 2, p. 110. — ⁶⁾ Ann. Chem. 58, S. 39. — ⁷⁾ Syst. of Min.

5. edit. p. 744. — ⁸⁾ J. pr. Chem. 63, S. 155. — ⁹⁾ A. Frickhinger, N. Rep. Pharm. 6,

S. 314; Rebling, Arch. Pharm. 142 (1857), S. 359. — ¹⁰⁾ E. Littré, Dict. de médecine,

Paris 1884, p. 1376. — ¹¹⁾ J. pr. Chem. 102, S. 405; Bull. soc. de Nat. de Moscou 40,

Abth. II, p. 354.

Rhabarber ist die chinesische, die in den Pharmacopoeen als „*Radix Rhei*“ officinell ist. Sie stammt von mehreren, in den Hochländern des nordwestlichen und centralen Chinas vorkommenden Species (*Rheum officinale*, *Rh. palmatum*, *Rh. Franzensbachii*) und stellt hochgelbe, geschälte und getrocknete Stücke des Wurzelstocks der betreffenden Rheum-Arten dar. Ausserdem werden in weit kleinerem Maassstabe die Wurzeln (Rhizome) einiger in Europa cultivirter Rheum-Species (insbesondere von *Rheum rhaponticum* etc.) medicinisch verwendet und als englische, österreichische Rhabarber u. s. w. bezeichnet.

Die Rhabarber enthält neben grösseren Mengen von Amylum und schwankenden Procentsätzen des mikroskopisch sehr bemerkbaren Calciumoxalats (welches namentlich den variirenden Aschengehalt beeinflusst) eine eigenthümliche Gerbsäure, mehrere harzartige Stoffe, und als weitere wirksame Bestandtheile einige, die gelbe Färbung des Gewebes bedingende Anthracenderivate, besonders Chrysophan und Emodin¹⁾.

Dieselben oder ähnliche Bestandtheile finden sich, wenn auch in geringeren Mengen, in einigen anderen, jetzt obsoleten Polygonaceenwurzeln aus der Gattung Rumex, die unter den Namen „*Rad. Lapathi acuti*“, *Rad. Rhei monachorum*“ etc. officinell waren.

Als „weisse Rhabarber“ wurde in der früheren Medicin und Pharmacie, namentlich von spanischen Autoren („*Ruybarbo blanco*, *R. de Michoacan*“), eine Wurzel bezeichnet, welche der Rhabarber botanisch vollkommen fremd ist und angeblich von einer mexicanischen Convolvulacee (oder Asclepiadee?) stammt. E. S.

Rhabarbersäure, unreine Chrysophansäure, s. unter Rhein.

Rhabdionit (Rabdionit) von Nischne-Tagilsk am Ural, stalaktitische Stäbchen bildend, schwarz, matt, mit dem Fingernagel gerieben halbmattglänzenden Wachs-glanz erlangend, sehr weich, abfärbend, das Pulver dunkelbraun; spec. Gew. = 2,80. Vor dem Löthrohre ruhig zu stahlgrauer, metallischer Kugel schmelzbar, die Flamme grün, nach Befeuchten mit Chlorwasserstoffsäure blau färbend, mit Borax kobaltblaues Glas. Im Kolben erhitzt giebt er Wasser, ist in Chlorwasserstoffsäure leicht und vollständig löslich, Chlor entwickelnd, und die Lösung ist smaragdgrün. F. v. Kobell²⁾ fand 45,00 Eisenoxyd, 13,00 Manganoxyd, 1,40 Thonerde, 14,00 Kupferoxyd, 7,61 Manganoxydul, 5,10 Kobaltoxydul und 13,50 Wasser. Kt.

Rhabdista. Mehrere Eichenarten Griechenlands und Kleinasien sind mit ansehnlichen Früchten (Eicheln) ausgestattet, welche mehr oder weniger aus dem Fruchtkelch (Cupula) hervorragen. Dieser letztere ist reich an Gerbsäure und dient daher unter dem Namen Valonea, Valonia oder Valonidia (s. diese Art.) in der Gerberei und Färberei. Man unterscheidet reife und unreife Valonen, d. h. solche Becher (oder Kelche), welche von den Eichen abfallen und solche, die abgeschlagen werden. Eine Sorte der letzteren heisst Rhabdista (*ῥάβδος*, der Stab); die Schuppen ihrer Cupula sind aufrecht, nicht abstehend oder zurückgebogen. Jahn³⁾ fand in dieser Waare 18 bis 30 Proc. Gerbsäure. F. A. F.

Rhabdit syn. Schreibersit. Damit bringt Mallard⁴⁾ eine Substanz in Verbindung, welche durch Brand in den Kohlengruben von Commentry in Frankreich sich bildete und nach Carnot 84,28 Eisen, 12,10 Phosphor, 1,65 Arsen, 1,75 Schwefel und Spuren von Kohlenstoff ergab. Kt.

Rhabdophan aus Cornwall in England, nach W. G. Lettsom⁵⁾ kleine aufgewachsene Kugeln und Warzen bildend, die im Innern radial gebildet sind und nach optischer Untersuchung E. Bertrand's⁶⁾ auf quadratische Krystallisation weisen, an Phosphocerit oder Kryptolith erinnernd, von Lecoq de Boisbaudran⁷⁾ und von Hartley⁸⁾ analysirt, ein wasserhaltiges Phosphat von Cer-, Lanthan- und Yttriumoxyd darstellend. — Damit vereinten G. J. Brush und S. L. Penfield⁹⁾ den Scovillit von Scoville in Salisbury, welcher radialfaserig stalaktitische Krusten auf Eisen- und Manganerzen bildet, bräunlich- bis gelblichweiss, seiden- bis glasglänzend ist, H. = 3,5 und spec. Gew. = 3,94 bis 4,01 hat, in Chlorwasserstoff- und Salpetersäure löslich, vor dem Löthrohre unschmelzbar ist und mit Phosphorsalz oder Borax rosenrothe Perlen giebt. Sie fanden 24,94 Phosphorsäure,

¹⁾ s. bes. Kubly, Russ. Zeitschr. Pharm. 6, S. 603; Dragendorff, Ebend. 17, S. 65, 97; Warren de la Rue u. Müller, J. pr. Chem. 73, S. 433, 441. — ²⁾ Münch. Acad. Ber. 1870, 1. Abth. S. 47. — ³⁾ Ber. 1878, S. 2110. — ⁴⁾ Bull. soc. min. 4, p. 230. — ⁵⁾ Lond. Ed. Dubl. phil. Mag. [5] 13, p. 527. — ⁶⁾ Bull. soc. min. 3, p. 58. — ⁷⁾ Ebend. — ⁸⁾ Chem. Soc. J. 234, p. 202. — ⁹⁾ Am. J. sc. [3] 25, p. 459; 27, p. 200; Zeitschr. Kryst. 8, S. 226.

8,51 Ytter- und Erbinderde, 55,77 Lanthan- und Didymoxyd, 0,25 Eisenoxyd, 5,88 gebundenes und 1,49 bei 100° entweichendes Wasser und 3,59 Kohlensäure, welche auf beigemengten Lanthanit bezogen wurde. — Dieser Vereinigung und Auffassung stimmte W. N. Hartley¹⁾ bei. Kl.

Rhätizit, dünnstengelig, oft durch Kohlenstoff grau bis schwarz gefärbter Disthen. Kl.

Rhagit nannte A. Weissbach²⁾ ein neues Mineral von der Grube weisser Hirsch in Neustädtel in Sachsen, welches hell gelblichgrüne bis wachsgelbe, einzelne und traubig gruppirte Kügelchen bildet, diese glänzen aussen wachsgartig, im Innern in Diamantglanz neigend, sind kantendurchscheinend, spröde, haben $H. = 5,0$ und spec. Gew. = 6,82. Anscheinend amorph, erwies sie die optische Untersuchung als krystallinisch. Der Rhagit ist in Chlorwasserstoffsäure leicht löslich, schwierig in Salpetersäure, giebt im Kolben erhitzt decrepitirend ein isabellgelbes Pulver und Wasser, und ist vor dem Löthrohre auf Kohle schmelzbar. Cl. Winkler³⁾ fand 72,76 Wismuthoxyd, 14,20 Arsensäure, 1,62 Eisenoxyd und Thonerde, 1,47 Kobaltoxydul, 0,50 Kalkerde, 4,62 Wasser und 3,26 Bergart, woraus er nach Abzug von Beimengungen $5 Bi_2O_3$, $2 As_2O_5$ und $8 H_2O$ berechnete. Kf.

Rhamegin s. unter Gelbbeeren (Bd. III, S. 348).

Rhamnetin (s. d. Art. Gelbbeeren Bd. III, S. 348). Nachträglich sei Folgendes erwähnt⁴⁾. Rhamnetin lässt sich ohne vorherige Isolirung des Xanthorhamnins direct aus den Gelbbeeren darstellen. Dieselben werden mit Alkohol extrahirt, der Alkohol abdestillirt und die Masse alsdann in Wasser eingetragen, wobei vollkommene Lösung erfolgt. Die in Wasser gelösten Glucoside werden mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt und die ausgeschiedenen gelben Farbstoffe abfiltrirt und gut gewaschen. Die lufttrocknen Farbstoffe werden mit Alkohol erschöpfend ausgekocht, filtrirt und getrocknet. Das so dargestellte Rhamnetin ist ganz rein und identisch mit dem von Liebermann und Hörmann⁵⁾ dargestellten.

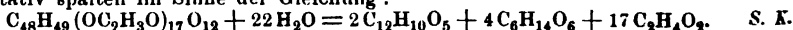
Rhamnetin liefert bei 12stündigem Erhitzen mit der 20fachen Menge Jodwasserstoffsäure am Rückflusskühler Quercetin. Rhamnetin und Quercetin geben beide das nämliche Methyl-, nicht aber das gleiche Aethylderivat. Danach scheint Rhamnetin selbst schon ein theilweise methylirtes Quercetin zu sein, so dass im Aethylrhamnetin ein theils äthylirtes, theils methylirtes Quercetin vorliegt. Rhamnetin dürfte als Dimethylquercetin anzusprechen sein.

Methylrhamnetin, identisch mit Hexamethylquercetin (s. Art. Quercetin).

Aethylrhamnetin entsteht aus Rhamnetin, Kali und Jodäthyl. — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). Nicht sehr leicht löslich in kaltem Wasser, wohl aber in heissem Alkohol. Schmelzpunkt 106° bis 108°. Ist verschieden vom Aethylquercetin.

Acetyläthylrhamnetin. Schmelzpunkt 155° bis 157°. Lässt sich bei 100° nicht trocknen, ohne wenigstens theilweise zu schmelzen.

Aus Xanthorhamnin wurde mittelst Acetyl-xanthorhamnin $C_{48}H_{40}(C_2H_3O)_{17}O_{29}$ Essigsäureanhydrid und Natriumacetat⁶⁾ dargestellt. Weisses, in Alkohol und Eisessig sehr leicht, in Wasser unlösliches Pulver. Lässt sich quantitativ spalten im Sinne der Gleichung:



Rhamnin s. unter Gelbbeeren (Bd. III, S. 348).

Rhamnodulcit s. unter Gelbbeeren (Bd. III, S. 348) und unter Rhamnus.

Rhamnoxanthin syn. Frangulin s. Bd. III, S. 289.

Rhamnus. Gattung in der kleineren, über die warme und gemässigte Zone verbreiteten, polypetalen Familie der Rhamnaceae, die meist Sträucher mit wenig fleischigen Steinfrüchten oder auch Trockenfrüchten aufweist. Mehrere Rhamnus-Species werden theils medicinisch, theils technisch verworther, so die europäische Art *Rh. cathartica* L. (Kreuzdorn), deren Beeren als „*baccæ spinæ cervinae*“ officinell waren, sowie die südeuropäische und kleinasiatische Species *Rh. infectoria* L., deren Früchte die sogenannten levantischen oder persischen Gelbbeeren (s. d. Art. Bd. III, S. 348) darstellen. Die Früchte beider Arten dienen zur Darstellung des Schüttgelbs und Saftgrüns. Aus den Früchten von *Rh. cathartica* sind

¹⁾ Chem. Soc. J. 1884, p. 167. — ²⁾ Jahrb. Min. 1874, S. 302. — ³⁾ J. pr. Chem. [2] 10, S. 190. — ⁴⁾ Herzog, Wien. Acad. Ber. 1885, S. 889; 1888, S. 548. — ⁵⁾ Ber. 1878, S. 1618. — ⁶⁾ Liebermann u. Bergami, Ber. 1887, S. 2245. Fussnote.

mehrere zum Theil krystallinische, zum Theil amorphe Substanzen isolirt worden, so das gelbe, krystallisirbare Glycosid Xanthorhamnin („Rhamnéine von Lefort), das durch Spaltung in Rhamnodulcit (Liebermann) und Rhamnetin übergeht, ferner Chrysorhamnin („Rhamnine“ von Lefort) und das bittere, amorphe Rhamnocarthartin.

Medicinische Verwendung finden ferner die Rinden von *Rhamnus Frangula* L. (Faulbaumrinde), sowie von *Rhamnus Purshiana* DC., einem im westlichen Nordamerika einheimischen Strauche. Letztere Rinde führt in Amerika den Namen „*Cascara sagrada*“, auch „*Chittam bark*“. Beide Rinden zeigen hinsichtlich ihres Baues, sowie ihrer wirksamen Bestandtheile grosse Analogie, obwohl die Droge „*Cascara sagrada*“ in mehreren Punkten von der Faulbaumrinde abzuweichen scheint; namentlich enthält die erstere grössere Mengen braungefärbter Harze. Die Rinde von *Rh. Frangula* enthält als bemerkenswerthesten Bestandtheil ein gelbes, mikrokrystallinisches Glycosid, welches bei verschiedenen chemischen Untersuchungen der Rinde in verschiedenen Graden der Reinheit erhalten und auch verschieden benannt wurde, so von Binswanger und Buchner¹⁾ als Rhamnoxanthin, von Casselmann²⁾ als Frangulin, von Kubly³⁾ als Avornin. Nach letzterem Autor enthält die Rinde als wirksames Princip eine der Cathartinsäure analoge Substanz. Das Frangulin, welche Bezeichnung für das Glycosid beizubehalten wäre, liefert durch Spaltung Rhamnodulcit (s. o.) und eine zweite Substanz, die von Kubly als Avorninsäure, von Faust⁴⁾ als Frangulinsäure bezeichnet wurde. Aus der neuesten Arbeit über die Faulbaumrinde von P. Schwabe⁵⁾ geht hervor, dass dieses Spaltungsproduct des Glycosids in allen Beziehungen mit dem Emodin der Rhabarber (Trioxymethylanthrachinon) übereinstimmt und überdies auch als freies Emodin in der Rinde enthalten ist. Die chemische Natur einer ausserdem von früheren Autoren angegebenen amorphen, purgirenden Frangulasäure ist nicht festgestellt.

Nach der Untersuchung von Schwabe (s. o.) enthält auch die Droge „*Cascara sagrada*“ Emodin, dagegen kein Frangulin. Nach H. F. Mayer und J. L. Webber⁶⁾ kommt die purgirende Wirkung der eben genannten Rinde vornehmlich einem braunen Harze zu, und ausserdem soll die Rinde grössere Mengen eines Diastase ähnlichen Fermentes enthalten.

E. S.

Rhaponticin. Mit diesem Namen wurde von Hornemann*) eine aus der rhabarberähnlichen *Radix Rhapontici*, d. h. der in Sibirien wild wachsenden Wurzel von *Rheum Rhaponticum* L., dargestellte Substanz bezeichnet, welche sich bei späterer Vergleichung als eine mit harzartigen Stoffen verunreinigte Chrysophansäure herausstellte.

E. S.

Rhein. Dieser Ausdruck, ebenso wie die Namen Rheinsäure, Rheingelb, Parietinsäure, Rhabarberin, Rheumin, Rumicin, Lapathin, Rhabarbersäure, Rhaponticin (s. o.) sind Bezeichnungen für die früher aus diversen Drogen, namentlich aus officinellen Rheumwurzeln, in unreiner Form isolirte Chrysophansäure (oder Chrysophan), und deshalb unter sich mehr oder weniger synonym¹⁾.

E. S.

Rheinkiesel sind Bergkrystallgeschiebe im Rhein.

Rheum s. Rhabarber.

Rhinacanthin. Aus der Wurzel der ostindischen Acanthaceae *Rhinacanthus communis* Nees, welche unter den Trivialnamen „Treba Japan“, „Palak-Juhi“ bekannt ist und in ihrer Heimath gegen flechtenartige Hautkrankheiten (namentlich *Tinea circinata tropica*), sowie gegen Ringwurm und Schlangenbiss längst ausgedehnte Verwendung findet, ist von P. Liborius²⁾ unter der Bezeichnung Rhinacanthin eine röthlich gefärbte, stickstofffreie Substanz harzartigen Charakters isolirt worden, welche die Zusammensetzung $C_{14}H_{18}O_4$ besitzen und ihrem ganzen chemischen Verhalten nach mit der Chrysophansäure und der Frangulinsäure

Rhamnus: ¹⁾ Ann. Chem. 76, S. 356; 87, S. 218. Rep. Pharm. [4] 4, S. 145. — ²⁾ Ann. Chem. 104, S. 77. — ³⁾ Russ. Zeitschr. Pharm., Jahrg. V, Hft 3. — ⁴⁾ Arch. Pharm. 137, S. 8 (1869). — ⁵⁾ Ueber die chemischen Bestandtheile von Cortex Frangulae u. Cascara sagrada; Inaug. Diss. Leipzig 1888 (gedr. in Berlin). — ⁶⁾ Am. J. Pharm. Februar 1888.

*) Jahrb. Pharm. (1822), S. 262.

¹⁾ S. namentlich Ann. Chem. 9, S. 35; 9, S. 90, 304; 48, S. 12; 50, S. 215; 107, S. 324; Suppl. 7, S. 306. — ²⁾ Russ. Zeitschr. Pharm. 20, S. 98. — Rhinacanthus: W. Dymock, Veget. materia medica of Western India, p. 459.

verwandt sein soll, somit in die Classe der chinonartigen Verbindungen gehört. Das Rhinacanthin ist je $1\frac{1}{2}$ bis 2 Proc. in der Droge vorhanden, welche ausserdem (nach Moldenhauer) noch eisengrünenden Gerbstoff enthält. Das Rhinacanthin ist zweifellos der wirksame Bestandtheil der Heilpflanze, welche, ähnlich wie die Araroba und das daraus bereitete Chrysarobin, als äusserliches Medicament verwendet wird. E. S.

Rhinanthus, Rhinanthin. Eine zur Familie der Scrophulariaceen. Section der Rhinantheen gehörige Gattung krautartiger Pflanzen, welche unter verschiedenen Volksnamen, besonders als Ackerhahnenkamm, Wiesenrodel, Klappertopf etc., bekannt sind. Die Samen mehrerer Species, so von *Rh. Crista Galli*, *Rh. hirsutus*, *Rh. angustifolius*, gelangen zuweilen, neben denjenigen von *Melampyrum*-Arten, in das Getreidemehl und bedingen dann eigenthümliche bläuliche und blaugrüne Färbungen des Brodes.

Die Rhinanthussamen enthalten nach den Untersuchungen von H. Ludwig¹⁾, ebenso wie die *Melampyrum*-Samen, ein in feinen, rhombischen Nadeln krystallisirendes, bittersüss schmeckendes, neutrales Glycosid, Rhinanthin, nach Höhn $C_{29}H_{52}O_{20}$; dasselbe ist durch Säuren in Zucker und braungefärbtes Rhinanthogenin ($C_{12}H_{10}O_4$) spaltbar. Unter besonderen Bedingungen entsteht bei Säureeinwirkung (vermuthlich auch beim Backen rhinanthinhaltigen Mehles) ein blaugrünes Pigment, das von K. B. Lehmann²⁾ anlässlich einer Untersuchung blauen Brodes näher studirt und Rhinanthocyan genannt worden ist. Versuche über die eventuelle Gesundheitsschädlichkeit Rhinanthus führenden Mehles ergaben dem letztgenannten Autor negative Resultate. E. S.

Rhisopogonin. Eine Substanz von nicht näher bekannter Zusammensetzung, welche seiner Zeit in knollenartigen, unterirdischen Pilzen der Nadelwälder des nördlichen Europas, besonders *Rhisopogon albus* Fr. und *Rh. anteolus* Fr. (Familie der Gasteromyceten), aufgefunden wurde. Die trüffelfartigen Pilzbildungen sollen aphrodisische Wirkungen besitzen. E. S.

Rhisopus. Eine Gattung niederer Pilze (Abtheilung der Mucorineen), welche bei gewissen Gährungsprocessen (Alkoholgährung) theilhaftig sein soll. Von U. Gayon³⁾ ist nachgewiesen, dass z. B. *Rhisopus nigricans* ebenso wenig wie *Mucor mucedo*, *M. spinosus* und andere Schimmelpilze dieser Gattung Rohrzuckerlösungen zu invertiren vermögen. E. S.

Rhodolit in Höhlungen des Mandelsteines von Antrim im nördlichen Irland, nach Thomson⁴⁾ mikrokrySTALLisch, scheinbar erdig, rosenroth, seifenartig anzufühlen, hat H. = 2,0 und spec. Gew. = 2,0, verändert sich nicht vor dem Löthrohre und enthält nach Richardson 55,9 Kieselsäure, 8,3 Thonerde, 11,4 Eisenoxyd, Spur von Mangan, 0,6 Magnesia, 1,1 Kalkerde und 22,0 Wasser. Portlock⁵⁾ wies nach, dass das Mineral weniger Eisen enthält und vor dem Löthrohre leicht schmilzt. Kf.

Rhodalose syn. Bieberit.

Rhodamine. Als Rhodamine werden eine Reihe meist gelb- bis violetter Phtaleinfarbstoffe bezeichnet, deren einfachster Vertreter das m-Amidophenol-

phtalein $O = C \cdot H_4 \cdot C_6 - C \begin{matrix} \text{(3)} \\ \text{(1)} \end{matrix} \begin{matrix} \text{(3)} \\ \text{(1)} \end{matrix} \begin{matrix} C_6H_3(NH_2) \\ C_6H_3(NH_2) \end{matrix} > O$ ist. Von dieser Substanz leiten sich dann

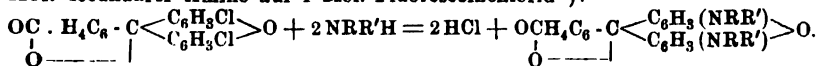
die substituirten Rhodamine einerseits durch Substitution der Benzolwasserstoffe durch Halogen oder Hydroxyl (vergl. Fluorescein, Bd. III, S. 274), andererseits durch Ersatz der Amidwasserstoffe durch Alkoholradicale oder Reste aromatischer Kohlenwasserstoffe ab.

Die Darstellung der Rhodamine geschieht entweder ^{1) 2) 3) 4)} durch Zusammenschmelzen von m-Amidophenol (2 Mol.), seinen alkylirten oder phenylirten Derivaten einerseits und dem Anhydrid der Phtalsäure (1 Mol.) oder gechlorter und Oxy-Phtalsäuren andererseits, meist jedoch nur in Gegenwart von concentrirter

¹⁾ Arch. Pharm. [2] 136, S. 64; 192, S. 199. — ²⁾ Arch. Hyg. 4, S. 149; 5, S. 124. — ³⁾ Compt. rend. 86, p. 52; Ann. ch. phys. [3] 14, p. 258. — ⁴⁾ Dess. Min. I, S. 354. — ⁵⁾ J. D. Dana, Syst. of min. 5. edit. p. 459.

Rhodamin: ¹⁾ Badische Anilin- u. Sodafabrik, D. R. P. Nr. 44002, Kl. 22. — ²⁾ Ebend. Nr. 45263, Kl. 22. — ³⁾ Ebend. Nr. 46354, Kl. 22. — ⁴⁾ Ebend. Nr. 47451, Kl. 22. — ⁵⁾ Farbwerke, vorm. Meister, Lucius u. Brünning, Patentanmeldung F. 3710. — ⁶⁾ Badische Anilin- u. Sodafabrik, Patentanmeldung G. 4783.

Schwefelsäure oder anderer Condensationsmittel, oder aber durch Einwirkung von 2 Mol. secundärer Amine auf 1 Mol. Fluoresceïnchlorid ⁶⁾:



Die Rhodamine zeigen basische Eigenschaften, und lassen sich direct auf der animalischen und mittelst Tanninbeizen auf der vegetabilischen Faser fixiren; sie zeichnen sich zum Theil durch Schönheit und Fluorescenz aus und überragen die ähnlich färbenden Eosine durch grössere Licht- und Lüftechtheit.

Rhodamin ¹⁾, m-Amidophenolphtaleïn $\text{C}_{20}\text{H}_{10}\text{O}_3(\text{NH}_2)_2$. Zur Darstellung trägt man 1,4 kg salzsaures m-Amidophenol in 10 kg Schwefelsäure von 66° B. allmählig ein, setzt nach erfolgter Lösung 2 kg Phtalsäureanhydrid hinzu und erhitzt 3 bis 4 Stunden auf 180° bis 190°. Die Schmelze wird in ca. 80 Liter Wasser gelöst und das salzsaure Rhodamin mit Kochsalz gefällt. Aus dem salzsauren Salz wird die Farbbase in schwer löslichen Krystallschuppen abgeschieden, die sich leicht in Benzoläther, Alkohol, Amylalkohol, Anilin etc. lösen.

Das Chlorhydrat bildet grüne, metallglänzende Krystallblättchen, die sich leicht in Alkohol, schwierig in kaltem und reichlicher in heissem Wasser mit gelber Farbe lösen. Verdünnte Lösungen zeigen lebhaft grüne Fluorescenz. Durch Zinkstaub und Ammoniak werden die Lösungen entfärbt, durch Ferricyankalium erscheint die ursprüngliche Farbe wieder. Mit Natriumnitrit entsteht die Diazo-Verbindung und beim Aufkochen derselben Fluoresceïn. Eine alkoholische Lösung färbt sich mit Brom eosinroth und scheidet dann auf Zusatz von Wasser einen scharlachrothen, in Alkalien löslichen Niederschlag ab.

Die Färbungen des Rhodamins zeigen eine röthlichgelbe oder fleischfarbene Nuance.

Die Alkylverbindungen des Rhodamins entstehen durch Erhitzen des Rhodamins mit Alkylhalogenen und den betreffenden Alkoholen ²⁾, oder besser durch Einwirkung der alkylirten m-Amidophenole auf Phtalsäureanhydrid ¹⁾, und ferner aus Fluoresceïnchlorid mit secundären Aminen ⁵⁾. Sie zeigen eine grosse Verwandtschaft zur animalischen Faser.

Tetramethylrhodamin. Zur Darstellung wird eine Mischung von 10 kg Dimethyl-m-amidophenol mit 12 kg Phtalsäureanhydrid während 4 bis 5 Stunden auf 170° bis 175° erhitzt, aus dem so erhaltenen Phtalat mit Ammoniak die Farbbasis abgeschieden, diese vermittelst Benzol isolirt und mit Salzsäure in den Farbstoff, das wasserlösliche Chlorhydrat, übergeführt.

Das Tetramethylrhodamin ist leicht löslich in Alkohol, ziemlich schwer — und farblos — in Aether und Benzol, nahezu unlöslich in Wasser.

Das Chlorhydrat bildet grüne, bronzeglänzende Kryställchen, die leicht in Wasser und Alkohol mit prächtig carmoisinrother Farbe löslich sind und in verdünnter Lösung eine starke, orangegelbe Fluorescenz zeigen. Es färbt zart rosa bis carmoisinroth.

Das Tetraäthylrhodamin ist dem Methylderivat nach Darstellung und Eigenschaften durchaus ähnlich, nur ist die freie Farbbase in Wasser löslich und seine Färbungen sind bläulicher.

Symmetrisches Diphenylrhodamin ²⁾, Phtaleïn des m-Phenylamidophenols. 15 kg m-Oxydiphenylamin, 10 kg Phtalsäureanhydrid und 10 kg Chlorzink werden 4 bis 5 Stunden bei 160° bis 170° mit einander verschmolzen, und aus der gepulverten Schmelze mit Ammoniak die Farbbase abgeschieden.

Das Diphenylrhodamin ist selbst in heissem Wasser unlöslich, schwer löslich in Aether und Benzol. In Salzsäure löst es sich mit intensiv violetter Farbe.

Durch Eintragen in rauchende Schwefelsäure wird ein wasserlöslicher, violett-färbender Farbstoff ⁶⁾ erhalten.

Symmetrisches Di-p-tolylrhodamin, p-Tolyl-m-amidophenolphtaleïn. 20 kg m-Oxyphenyl-p-tolylamin, 8 kg Phtalsäureanhydrid, 14 kg Chlorzink werden 4 Stunden auf 165° bis 170° erhitzt, die Schmelze mit verdünnter Salzsäure und verdünnten Alkalien ausgekocht, der Rückstand in Alkohol gelöst und mit Salzsäure in den Farbstoff verwandelt. — Das Chlorhydrat bildet ein kupferglänzendes, in Alkohol mit blauvioletter Farbe lösliches Pulver. Die Lösungen zeigen kupferrothe Fluorescenz. Es ist unlöslich in Wasser, Alkalien und Säuren; seine Färbungen auf Seide sind blauviolett.

Bei Anwendung von m-Oxyphenyl-o-tolylamin statt des p-Tolylderivates entsteht ebenfalls ein spritlöslicher Farbstoff.

Symmetrisches Diäthylidiphenylrhodamin ³⁾, Aethylphenyl-m-amidophenolphtaleïn; aus 16 kg m-Oxyäthylidiphenylamin mit 8 kg Phtalsäureanhydrid und 10 kg Chlorzink bei 175° bis 185° bereitet, bildet es in Form seines Chlor-

hydrats ein kupferglänzendes, in Wasser unlösliches, in Spirit leicht lösliches Pulver, welches auf Seide ein fluorescirendes, rothathiges Violett erzeugt.

Halogenderivate der Rhodamine.

Sie werden durch Einwirkung der Anhydride der halogenirten, speciell der Chlor-Phtalsäuren auf m-Amidophenolderivate erhalten.

Dichlortetramethylrhodamin²⁾ entsteht durch fünf- bis sechsstündiges Verschmelzen von 10 kg Dichlorphtalsäureanhydrid, 12,5 kg Dimethyl-m-amidophenol und 6 kg Chlorzink bei ca. 160°; die Schmelze wird in 175 kg Schwefelsäure von 60° B. gelöst und die Lösung in 900 Liter Wasser eingetragen. Der sich ausscheidende Farbstoff ist in kaltem Wasser sehr wenig, reichlicher in heissem mit violettrother Farbe löslich. Alkohol löst das Rhodamin leicht mit bläulichrother Farbe; die verdünnten Lösungen fluoresciren lebhaft roth. In Benzol ist es mit schwach rother Farbe, in Aether farblos löslich. In verdünntem Alkali ist es in der Kälte leicht mit rothvioletter Farbe und rother Fluorescenz löslich, beim Erwärmen oder auf Zusatz von concentrirter Lauge scheidet sich die Farbbase zum Theil ab.

Es färbt Seide lila mit intensiv rother Fluorescenz, Wolle bläulichroth und tannirte Baumwolle bläulichviolett.

Das Dichlortetraäthylrhodamin²⁾ entsteht analog wie die Methylverbindung bei Anwendung von 15 kg Diäthyl-m-amidophenol und gleicht seinem niederen Homologen bis auf die leichtere Löslichkeit der Farbbase in Benzol, Aether und Ligroin.

Dichlordiphenylrhodamin⁴⁾. 7 kg m-Oxydiphenylamin, 5 kg Dichlorphtalsäure und 8 kg Chlorzink werden 5 Stunden auf 170° bis 200° erhitzt, die Schmelze wiederholt mit verdünnter Salzsäure, verdünnter Natronlauge und Wasser ausgekocht und der Farbstoff aus Alkohol umkrystallisirt. Derselbe bildet ein tief indigoblaues, metallglänzendes Pulver, ist unlöslich in Wasser, Säuren und Alkalien, dagegen löslich in Alkohol mit blauer Farbe. Auf Seide erzeugt dieses Dichlorphtalein ein stark fluorescirendes Blau.

Dichlordi-p-tolylrhodamin⁴⁾ wird in analoger Weise wie das vorige aus 20 kg m-Oxyphenyl-p-tolylamin, 12 kg Dichlorphtalsäureanhydrid und 15 kg Chlorzink bei 180° bis 190° erhalten und bildet ein schwarzblaues, spritlösliches Pulver.

Tetrachlortetramethylrhodamin⁴⁾. Zur Darstellung werden 3 kg Dimethyl-m-amidophenol mit 6,5 kg Tetrachlorphtalsäureanhydrid während 5 Stunden bei 180° bis 190° verschmolzen, die überschüssige Phtalsäure mit Ammoniak aufgenommen, die Farbbase durch Kochsalz ausgewaschen und durch Umlösen in salzsäurehaltigem Spirit als Chlorhydrat in Form eines dunkelvioletten, in Wasser fast unlöslichen Pulvers erhalten. In Alkohol löst es sich mit rothvioletter Farbe und kupferrother Fluorescenz und färbt Seide rothviolett.

Tetrachlortetraäthylrhodamin⁴⁾, ganz analog erhalten, stellt ein violettes, metallglänzendes Pulver dar. Löslichkeit wie bei der Methylverbindung. Auf Seide giebt es eine rothviolette Nuance mit starker kupferrother Fluorescenz.

Tetrachlordiphenylrhodamin⁴⁾, durch fünfständiges Verschmelzen von 7 kg m-Oxydiphenylamin, 6 kg Tetrachlorphtalsäure und 8 kg Chlorzink bei 180° bis 210° erhalten, bildet ein schwarzgrünes Pulver, das ziemlich schwer in heissem Alkohol mit graublauer Farbe löslich ist und Seide grau färbt.

Tetrachlordi-p-tolylrhodamin entsteht durch fünfständiges Erhitzen von 20 kg m-Oxyphenyl-p-tolylamin, 15 kg Tetrachlorphtalsäureanhydrid und 15 kg Chlorzink auf 180° bis 190° und bildet ein dunkelblaugrünes, spritlösliches Pulver, das Seide mit einem kupferfarbig fluorescirenden Grau färbt.

Symmetrisches β -Oxydiphenylrhodamin stellt, durch fünf- bis sechsstündiges Verschmelzen gleicher Theile m-Oxydiphenylamin und β -Oxyphtalsäureanhydrid bei 160° bis 170° erhalten, eine in Wasser und verdünnten Säuren unlösliche, in Alkohol mit weinrother Farbe und in concentrirter Schwefelsäure mit scharlachrother Farbe lösliche Farbbase dar, welche die animalische Faser violett färbt.

Das Rhodamin des Handels ist das basische Chlorhydrat des Diäthyl-m-amidophenolphtaleins $C_{20}H_{10}O_3 \left\{ \begin{matrix} N(C_2H_5)_2 \\ N(C_2H_5)_2 \cdot HCl \end{matrix} \right.$ M. Pp.

Rhodan syn. Schwefelcyan, das noch nicht isolirte Radical der Sulfo-cyansäure CNSH, s. unter Cyansäure (Bd. II, S. 886).

Rhodanäthyl, -allyl etc. s. unter Sulfo-cyansäureäther (Bd. II, S. 890).

Rhodanameisensäure, Rhodankohlensäure. Der Aethylester bzw. eine Verbindung desselben mit Aethylalkohol $C_6H_{11}NSO_3 = CNS \cdot COOC_2H_5 \cdot C_2H_5OH$ oder $NH < \begin{matrix} COOC_2H_5 \\ CSOC_2H_5 \end{matrix}$ bildet sich beim Zusammenbringen äquivalenter Mengen

Rhodanammonium und Chlorkohlensäureäther mit dem gleichen Gewicht absoluten Alkohols. Man filtrirt vom Salmiak ab, fällt das Filtrat mit Wasser und krystallisirt das ausgeschiedene schwere, gelbe, allmählig erstarrende Oel um ^{*)}). — **Lange**, prismatische Krystalle, unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol. Schmelzpunkt 43° bis 44°. Zersetzt sich bei der Destillation unter Auftreten von Aethylsulfid. Beim Kochen mit Kalihydrat bildet sich Rhodankalium, kohlensaures Kali und Alkohol. Die alkoholische Lösung des Körpers besitzt deutlich saure Reaction, auf Zusatz von verdünnter Kalilauge scheidet sich die Verbindung $C_6H_{10}KNSO_3$ in mikroskopischen Blättchen ab, welche von Henry ^{**)} für rhodanameisensaures Kali gehalten wurde, aus dessen wässriger Lösung durch Säuren jedoch wieder der ursprüngliche Ester abgeschieden wird ^{*)}). C. H.

Rhodanammonium und andere Rhodanmetalle s. Bd. II, S. 887 ff.

Rhodanessigsäure s. Bd. III, S. 113.

Rhodanguanidin syn. rhodanwasserstoffsäures Guanidin s. unter Guanidin.

Rhodaninsäure $C_3H_3NS_2O$, nach Nencki ¹⁾ $HS \cdot CH_2 \cdot CO \cdot S \cdot CN$, nach Liebermann u. Lange ²⁾ $CS < \begin{smallmatrix} S \cdot CH_2 \\ NH \cdot CO \end{smallmatrix} >$. Wurde von Nencki ¹⁾ beim Erwärmen von 1 Mol. Monochloressigsäure, in dem doppelten Gewichte Wasser gelöst, mit 3 Mol. Rhodanammonium erhalten. Gegen 70° tritt unter stürmischer Gasentwicklung die Reaction ein, und beim Erkalten erstarrt die Flüssigkeit zu einem Krystallbrei von schön gelben, sechsseitigen Tafeln und Prismen, die abgesaugt und noch einmal aus siedend heissem Wasser umkrystallisirt werden. Sehr wenig löslich in kaltem, leichter in heissem Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether, freien und kohlensauren Alkalien und in Ammoniak. Schmilzt, jedoch nicht ohne Zersetzung, bei 168° bis 170°. Giebt mit den meisten Metallsalzen, besonders derjenigen Metalle, die zu Schwefel eine grössere Verwandtschaft haben als zu Sauerstoff, schwer oder gar nicht lösliche, zum Theil krystallinische Niederschläge. Beim Kochen mit Wasser in offenen Gefässen bleibt sie unverändert. Beim Erhitzen im Rohr auf 200° wird sie in Thioglycolsäure, Kohlensäure, Schwefelwasserstoff und Ammoniak zerlegt $C_3H_3NS_2O + 3H_2O = CH_2(SH) \cdot COOH + CO_2 + H_2S + NH_3$. Beim Erhitzen mit Alkalien oder Barytwasser findet Spaltung in Sulfocycansäure und Thioglycolsäure statt ^{3) 4)}; die letztere geht, wenn sie mit Kali abgedampft wird, in Disulfidglycolsäure $S_2(CH_2 \cdot COOH)_2$ über ⁴⁾. Mit Aldehyden condensirt sie sich bei Gegenwart von wasserentziehenden Substanzen ⁵⁾, z. B. $C_3H_3NS_2O + C_6H_5 \cdot CHO = C_{10}H_7NS_2O + H_2O$. Näher untersucht sind die Benzyliden- und Aethylidenrhodaninsäure (s. u.). Schwache Oxydationsmittel, wie Jod in alkoholischer Lösung, rothes Blutlaugensalz, Ferrisalze verwandeln sie in einen rothen Farbstoff, der sich als braunrother, körniger Niederschlag abscheidet. Durch Auskochen mit 90 proc. Alkohol lässt sich demselben das Rhodaninroth entziehen, während, in kaltem Alkohol unlöslich, ein brauner, amorpher Farbstoff zurückbleibt, welcher weniger Schwefel enthält und sich in Alkalien mit violetter Farbe löst.

Das Rhodaninroth $C_3H_3N_3S_5O_3$ ist ein braunrothes Pulver, das beim Reiben grünen, metallischen Glanz annimmt. In heissem Wasser nur wenig löslich, leichter in Alkohol und Aether, leicht in kaustischen Alkalien und Ammoniak. Die Lösungen sind schön roth, ähnlich der Orseille, als deren Ersatz es dienen kann.

Erwärmt man eine ammoniakalische Rhodaninsäurelösung mit Chloralhydrat, so entweicht in Strömen Chloroform, die Flüssigkeit färbt sich dunkelbraun, und auf Zusatz von Salzsäure scheidet sich ein gelbbrauner Farbstoff ab, der sich in Alkohol, Aether und Alkalien mit dunkelbrauner Farbe löst und sich auf pflanzlicher oder thierischer Faser fixiren lässt.

Salze der Rhodaninsäure. Kupfersalz $(C_3H_3NS_2O)_2Cu + H_2O$, ein gelbgrüner, amorpher Niederschlag, der beim Trocknen schmutzig gelb wird. Aus seiner Lösung in heisser, verdünnter Salzsäure krystallisirt ein Doppelsalz $(C_3H_3NS_2O)_2CuCl$ in goldgelben Nadeln. Beim Füllen der Rhodaninsäure mit Bleilösung entstehen mehrere Salze von nicht homogener Beschaffenheit. Desgl. sind die durch Silberlösung hervorgebrachten Niederschläge nicht homogen. Das Ammoniumsalz zersetzt sich beim Eindampfen unter Entweichen von Ammoniak.

^{*)} Delitsch, J. pr. Chem. [2] 10, S. 118. — ^{**)} Henry, Ebend. [2] 9, S. 464.

Rhodaninsäure: ¹⁾ Nencki, J. pr. Chem. [2] 16, S. 1. — ²⁾ Liebermann u. Lange, Ber. 12, S. 1594. — ³⁾ Nencki u. Bourguin, Ebend. 17, S. 2277. — ⁴⁾ Ginsburg u. Boudzynski, Ebend. 19, S. 113. — ⁵⁾ Berlinerblau, Ebend. 19, S. 124.

Benzylidenrhodaninsäure $C_{10}H_7NS_2O$ bildet sich, wenn 10 g Rhodaninsäure in der fünffachen Menge 90 proc. Alkohols gelöst, und die Lösung mit 30 g concentrirter Schwefelsäure vermischt und hierauf unter Umrühren 15 g Benzaldehyd allmählig zugesetzt werden. Beim Erkalten scheidet sich das Product in gelben Nadeln aus, welche durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser gereinigt werden. Schmelzpunkt 200^0 (uncorr.), giebt mit Alkalien krystallinische Salze. Das Silbersalz $C_{10}H_5AgNS_2O$ ist ein gelbgrüner, amorpher Niederschlag; auch mit Blei bildet sich ein amorphes, in Wasser unlösliches Salz. Mit überschüssigem Barytwasser erwärmt, bildet sich unter Abspaltung der Sulfoxyangruppe⁴⁾ Sulfhydrylzimmtsäure $C_6H_5 \cdot CH=C(SH) \cdot COOH$. Beim Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure, bis auf Wasserzusatz nur noch ein geringer Niederschlag entsteht, nimmt sie 4 At. Sauerstoff auf und geht in Benzylidenrhodaninoxysulfonsäure $C_{10}H_7NS_2O_5$ über. Dieselbe scheidet sich beim Eindampfen aus dem dicken Syrup in biegsamen Nadeln aus, die sich aber von der Mutterlauge nicht trennen lassen. Das Kalium-, Natrium- und Ammoniumsalz $C_{10}H_5NS_2O_5 \cdot M$ krystallisiren gut, lösen sich in überschüssigen Alkalien und werden daraus durch Essigsäure wieder krystallinisch gefällt. Beim Kochen des Natriumsalzes mit Salpetersäure entstehen zwei Nitroproducte, die sich durch Alkohol trennen lassen. Aus der heissen, alkoholischen Lösung scheiden sich beim Erkalten kugelige Gebilde ab, die aus schönen, canariengelben Nadeln bestehen, während aus der Mutterlauge beim Abdampfen ein neues Product in schneeweissen Nadeln erhalten werden kann. Beide entsprechen der Zusammensetzung $C_{10}H_5(NO_2)NS_2O_5Na$; das gelbe ist wasserfrei, das weisse enthält noch 1 Mol. H_2O ⁴⁾.

Aethylidenrhodaninsäure $C_6H_5S_2NO$ bildet sich in analoger Weise beim Auflösen gleicher Mengen Aldehydammoniak und Rhodaninsäure in der dreifachen Menge warmen 90 proc. Alkohols, Versetzen der Lösung mit 4 Thln. roher Salzsäure und Erwärmen auf dem Wasserbad. Auf Zusatz von viel Wasser scheidet sich das Product in feinen, gelben Nadeln ab, die durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser sich rein erhalten lassen. Schmelzpunkt 147^0 bis 148^0 , sehr wenig löslich in kaltem Wasser, etwas mehr in heissem, leicht in Alkohol, Aether und verdünnten Alkalien. Das Bleisalz $(C_6H_4NS_2O)_2Pb$ ist ein gelber, amorpher Niederschlag. Beim Erwärmen mit kaustischen Alkalien werden die beiden Condensationsproducte gespalten in Aldehyd und Rhodaninsäure, welche letztere jedoch die oben erwähnte weitere Zersetzung erfährt^{5) 4)}. In analoger Weise lassen sich auch Salicylaldehyd und Paraoxybenzaldehyd condensiren⁵⁾. Mit Methylal und concentrirter Schwefelsäure bildet sich gleichfalls ein Condensationsproduct, das auf Zusatz von Wasser als öliges, nach einiger Zeit in Krystalle sich umwandelnder Körper niederfällt⁵⁾.

Homologe Rhodaninsäure $C_4H_5NS_2O$

wurde von Berlinerblau⁶⁾ durch Einwirkung von α -Chlorpropionsäure auf eine concentrirte Lösung von Rhodanammonium dargestellt. Nach Beendigung der lebhaften Reaction wird mit Wasser gefällt und das sich ausscheidende Product aus siedendem Wasser umkrystallisirt. Lange, schwach gelbliche Nadeln. Schmelzpunkt 123^0 . C. H.

Rhodanmetalle s. Bd. II, S. 887 ff.

Rhodanpropionsäure. Der Aethyl- und Amyläther dieser nicht im freien Zustande bekannten Säure wurden von Freitag⁷⁾ durch Einwirkung von Rhodankalium auf α -Chlorpropionsäureäther dargestellt und durch Destillation im Wasserdampfstrom gereinigt. Nähere Angaben über die Zusammensetzung und Eigenschaften fehlen. C. H.

Rhodanuressigsäure, Cyanurtrithioglycolsäure $(C_3N_3HSO_2)_3$ **). Das Kaliumsalz bildet sich beim längeren Stehen einer Lösung von Trikaliumtrithiocyanurat mit chloressigsaurem Kalium; auf Zusatz von Salzsäure scheidet sich die freie Säure in schönen Nadeln aus, welche bei $199,5^0$ unter Zersetzung zu einer blutrothen Masse schmelzen. Sie löst sich in heissem Wasser, Alkohol und Aether, und zerfällt beim Erwärmen mit verdünnter Salzsäure in Cyanursäure und Thioglycolsäure. Ihre Salze sind amorph, meist schwer löslich oder unlöslich in Wasser. — Das Kaliumsalz ist leicht löslich in Wasser, aber unlöslich in Alkohol und Alkalien. — Das Bleisalz ist ein krystallinischer Nieder-

⁷⁾ J. pr. Chem. [2] 20, S. 380. — **) P. Klason (Clässon), J. pr. Chem. [2] 33, S. 121; Ber. 14, S. 732.

schlag. — Bariumsalze: Saures $(C_9H_8N_3S_3O_6)_2Ba + 2H_2O$ entsteht aus dem Kaliumsalz auf Zusatz von Chlorbarium und Essigsäure. Grosse Prismen. — Das normale Salz $(C_9H_8N_3S_3O_6)_2Ba_3 + 6H_2O$ scheidet sich aus einer Mischung der Lösung von Chlorbarium und Kalisalz in kleinen, kurzen, in Wasser fast unlöslichen Prismen aus.

Der Triäthylester $C_9H_8N_3S_3O_6 \cdot (C_2H_5)_3$ bildet sich neben Rhodanessigsäureester aus Rhodankalium und Monochloressigäther und bleibt bei wiederholter Destillation des Rhodanessigesters als nicht flüchtige, pechartige Masse zurück. Durch Ausziehen derselben mit Aether und Waschen der aus der Aetherlösung zu erhaltenden Krystalle mit verdünnter Natronlauge und Umkrystallisiren aus Aether und Schwefelkohlenstoff wird er gereinigt. Schöne Nadeln vom Schmelzpunkt 81° , kaum löslich in kochendem Wasser, löslich in Alkohol und Aether. Wird durch Kalilauge verseift unter Bildung von rhodanuressigsaurem Kali. Er ist identisch mit dem Pseudosulfocyanessigsäurester von Heintz *) (s. Bd. III, S. 114).

C. H.

Rhodanwasserstoff s. Bd. II, S. 886.

Rhodein nannte Jacquemin**) den Körper, welcher die rosenrothe Färbung hervorbringt, wenn man Anilin mit einer Hypochloritlösung versetzt und hierauf einige Tropfen sehr verdünnten Schwefelammoniums hinzufügt. (Empfindliche Reaction auf Anilin.)

Rhodeoretin, Rhodeoretinsäure s. unter Convolvulin (Bd. II, S. 792).

Rhodeoretinol syn. Convolvulinol s. Bd. II, S. 792.

Rhodium. Symbol Rh. Atom-Gew. 103,01 nach den neuesten Angaben (1883) von Jörgensen¹⁹⁾ als Mittel von fünf Analysen des Chloropurpureorhodiumchlorids und -bromids (Max. 103,18, Min. 102,92, Ag = 107,923). Clarke¹⁶⁾ berechnete aus älteren Analysen 104,05. Berzelius²⁾ fand durch Reduction von Kaliumrhodiumchlorid im Wasserstoffstrom 104,34 u. 103,71 (Cl = 35,457; K = 39,137). Claus³⁾ fand durch Analyse einer grossen Zahl Rhodiumverbindungen 104,19. Das Rhodium gehört zur Gruppe der Platinmetalle und verdankt seinen Namen der rosenrothen Farbe seiner sauren Lösungen (*ροδός*).

Wollaston¹⁾ entdeckte 1803 das Rhodium gleichzeitig mit dem Palladium. Das Metall und seine Verbindungen wurden am genauesten von Berzelius, Claus, Deville und Debray und in neuester Zeit von Jörgensen untersucht.

Dasselbe tritt nie allein, sondern als fast ständiger, aber geringer Gemengtheil der Platinerze auf. Der Gehalt der letzteren an Rhodium schwankt zwischen 0 und 4,6 Proc. Letztere Menge wurde in einem Erze von Nischni Tagil von Kern¹³⁾ gefunden. Ferner ist das Rhodium nie fehlender Begleiter des Osmiridiums. Deville und Debray⁷⁾ fanden in einem Erze von Südamerika 12,3 Proc. des Metalles; dieselben Autoren erwähnen, dass nach Angaben von Del-Rio in Mexico Rhodiumgold mit 34 bis 43 Proc. Rhodium vorkommt.

Das Material zur Herstellung von Rhodium bilden vor allen Dingen neben Osmium-Iridium die durch Fällen der Mutterlauge von der Platingewinnung (s. Art. Platinerz) mit Eisen oder Zink erhaltenen Rückstände. Von den vielen

*) Ann. Chem. 136, S. 224. — **) Compt. rend. 83, p. 448; Chem. Centr. 1878, S. 633.

Rhodium: 1) Wollaston, Gmel.-Kraut, Handb. 6. Aufl. 3, S. 1256. — 2) Berzelius, Ann. Phys. 13, S. 435; Lehrb. d. Chem. 4. Aufl. 3, S. 250. — 3) Claus, N. Petersb. Acad. Bull. 2, p. 158; 4, p. 453; J. pr. Chem. 85, S. 129; Beiträge z. Chem. d. Platinmetalle, Dorpat 1854; im Auszuge: JB. 1855, S. 444. — 4) Frey, Compt. rend. 38, p. 1008; i. A.: J. pr. Chem. 63, S. 340; Ann. ch. phys. [3] 44, p. 385; i. A.: JB. 1855, S. 422. — 5) Regnault, Ann. ch. phys. [3] 46, p. 257; i. A.: Ann. Phys. 98, S. 396. — 6) Fizeau, Compt. rend. 68, p. 1125; i. A.: Ann. Phys. 138, S. 26. — 7) Deville u. Debray, Ann. ch. phys. 29, p. 137; 56, p. 385; i. A.: Dingl. pol. J. 154, S. 130 u. f.; Compt. rend. 78, p. 1782; i. A.: JB. 1874, S. 296. — 8) Martius, Cyanverbindungen d. Platinmetalle. Göttingen 1860; j. A.: Ann. Chem. 67, S. 357. — 9) Gibbs, J. pr. Chem. 84, S. 65; 94, S. 10. — 10) Lea, Sill. Am. J. 38, p. 81, 248; i. A.: Chem. Centr. 1865, S. 393. — 11) Schönbein, J. pr. Chem. 98, S. 76. — 12) Bunsen, Ann. Chem. 146, S. 265. — 13) Kern, Chem. News 35, p. 88; JB. 1877, S. 1259. — 14) Schneider, Ann. Phys. Suppl. 5, S. 261. — 15) Philipp, Dingl. pol. J. 220, S. 95. — 16) Clarke, Phil. Mag. [5] 12, p. 101; i. A.: JB. 1881, S. 7. — 17) Wilm, Bull. soc. chim. [2] 34, p. 679; i. A.: JB. 1880, S. 1196; Ber. 1881, S. 629, 874; 1882, S. 2225; 1883, S. 3033. — 18) Rose-Finkner, Handb. d. anal. Chem. 6. Aufl. 1, S. 354. — 19) Jörgensen, J. pr. Chem. [2] 27, S. 433, 489. — 20) Hoppe-Seyler, Ber. 1883, S. 117. — 21) Fischer, Ann. Phys. 18, S. 257.

zur Gewinnung des reinen Metalles angegebenen Methoden sei hier nur eine ausführlich wiedergegeben. Dieselbe ist eine von Claus³⁾ und Gibbs⁹⁾ empfohlene Vereinigung des früheren Claus'schen und des von Deville und Debray vorgeschlagenen Verfahrens. Was die übrigen Methoden anlangt, so sei auf den Art. Platinerz verwiesen, besonders auf das dort ausführlich beschriebene Verfahren von Bunsen¹²⁾, sowie auf die bezüglichen Abhandlungen von Frémy⁴⁾, Gibbs⁹⁾, Lea¹⁰⁾, Scheider¹⁴⁾, Philipp¹⁵⁾, Martius⁸⁾ und Wilm¹⁷⁾.

Die erwähnten Rückstände enthalten ca. $\frac{1}{3}$ ihres Gewichtes Platinmetalle und zwar in der Reihe nach abnehmender Menge Rh, Ir, Cu, Ru, Pd, Cr und Pb. Man schmilzt die Masse mit 1 Thl. Blei und 1 Thl. Bleioxyd bei Rothgluth zusammen. Der König enthält alle das Blei an Reducirbarkeit übertreffenden Metalle (Rh, Ir, Pt, Ru, Pd, Cu) neben Blei, während alle den Rückständen beigemengten Verunreinigungen sich in der Bleischlacke finden. Beim Behandeln der regulinischen Masse mit halbverdünnter Salpetersäure geht Blei, Kupfer und Palladium in Lösung; eine pulverig-metallische Masse bleibt zurück, welche sämtliche Platinmetalle, frei von verunreinigenden Beimengungen, enthält. Der Rückstand wird mit gleichen Gewichtstheilen Kochsalz gemengt und zur Aufschliessung in einer grossen Porzellanröhre im langsamen Chlorstrom während einer Stunde schwach erhitzt. Auf diese Art, eventuell nach Wiederholung des Verfahrens, wird das Rhodium vollkommen in lösliche Form übergeführt. Nach dem Erkalten zieht man die Masse mit Wasser aus. Sämmtliches Rhodium neben wenig Iridium und sehr geringen Mengen der anderen Metalle gehen in Lösung und zwar in Gestalt der Natriumchloriddoppelsalze. Die Lösung erhitzt man mit etwas Salpetersäure, um Iridiumsesquichlorür, dessen Ammoniumchloriddoppelsalz sich von dem isomorphen Rhodiumsalz nicht trennen lässt, in Iridiumchlorid zu verwandeln. Durch fractionirte Fällung mit concentrirter Ammoniumchloridlösung entfernt man das Iridium. Die fast nur noch Rhodium enthaltende Lösung dampft man zur Zerstörung des Ammoniumchlorids mit Salpetersäure zur Trockne. Das zurückbleibende Rhodiumsalz wird mit 3 bis 4 Thln. Schwefel gemengt und in einem bedeckten Porzellantiegel, welcher, in Kohlenpulver eingebettet, in einem irdenen Tiegel steht, auf Hellrothgluth erhitzt. Den Tiegelinhalt kocht man nach dem Erkalten mit Königswasser und darauf mit concentrirter Schwefelsäure aus und erhält so ein noch unreines, fein zertheiltes Rhodium als Rückstand. Zur Reinigung schmilzt man dasselbe bei schwacher Rothgluth mit 3 bis 4 Thln. Zink unter Umrühren zusammen. Im Augenblick der chemischen Vereinigung beider Metalle wird durch die plötzlich entbundene Wärme ein Theil des Zinks verflüchtigt. Beim Behandeln der ausgegossenen und erkaltenen Masse mit Salzsäure bleibt eine krystallinische Verbindung von Rhodiumzink zurück. Diese wird in Königswasser gelöst und mit Ammoniak bis zum Wiederauflösen des entstandenen Niederschlages versetzt. Beim Eindampfen der Lösung krystallisirt das Claus'sche gelbe Salz, Chloropurpureorhodiumchlorid, aus, welches man durch Umkrystallisiren auf die unten beschriebene Weise reinigt. Jörgensen¹⁹⁾ verwendet zur Gewinnung von reinem Rhodium gesintertes Handelsrhodium (im Mittel noch 5 Proc. Iridium haltend) von Johnson Mathey & Comp. in London. Dasselbe schliesst er durch Schmelzen mit Zink auf. Die auf oben beschriebene Weise erhaltene, nach geschehener Oxydation des Iridiumchlorürs mit Salpetersäure und Ammoniumchlorid von Iridium befreite Lösung versetzt man mit Ammoniak in geringem Ueberschuss. Gelbes Chloropurpureorhodiumchlorid krystallisirt aus. Man verdampft auf dem Wasserbad zur Trockne und behandelt so lange mit warmer, verdünnter Salzsäure, bis die Waschflüssigkeit nicht mehr gefärbt wird. Es löst sich nur wenig des Rhodiumsalzes hierbei auf. Das in siedendem Wasser gelöste Salz filtrirt man heiss in verdünnte Salzsäure ein. Sofort beginnt die Abscheidung kleiner, gelber Krystalle des Chlorochlorids, welches man durch nochmaliges Umkrystallisiren aus heissem, verdünntem Ammoniak chemisch rein erhält. Durch Glühen dieses Salzes im Kohlentiegel und darauf folgendes Schmelzen im Kalktiegel mittelst des Knallgasgebläses, wobei die letzten Spuren von Osmium und Silicium entfernt werden, erhält man das geschmolzene, reine Metall.

Das auf diese Art gewonnene Rhodium ist weniger weiss und glänzend als Silber und gleicht im Aussehen dem Aluminium. Gussstücke zeigen oft eine bläuliche Farbe. Es besitzt dieselbe Dehnbarkeit und Hämmerbarkeit wie Silber. Es schmilzt schwieriger als Platin und spritzt wie das Palladium beim Erstarren. Beim starken Erhitzen oxydirt sich das Metall oberflächlich, ist aber nicht flüchtig⁷⁾. Das specifische Gewicht des Metalles ist nach Deville und Debray¹⁾ = 12,1, nach Wollaston¹¹⁾ = 11. Die specifische Wärme ist nach Regnault³⁾ = 0,05408, die Wärmeausdehnung von 0° bis 100° nach Fizeau⁶⁾ = 0,000858, der lineare Ausdehnungscoefficient bei 40° = 0,0000035, der mittlere Zuwachs des

Ausdehnungscoefficienten bei einer Temperaturerhöhung von $1^{\circ} = 0,0000000081$. Durch Zink, Quecksilber, Alkohol oder Ameisensäure erhält man das Rhodium aus seinen Lösungen als schwarze, schwammige Masse ^{3) 17)}. Das durch Glühen des Purpureochlorids gewonnene, pulverförmige Metall nimmt beim Erhitzen im Luftstrome 12,96 Proc. Sauerstoff auf ($RhO = 13,29$ Proc. O), den es beim Erwärmen im Wasserstoffstrome wieder abgibt. Das durch Fällen aus seinen Lösungen erhaltene Mohr ist in Salpetersäure und bei Gegenwart von Luft auch in Salzsäure etwas löslich ¹⁷⁾. In compactem Zustande ist das Metall in Königswasser unlöslich; in nicht zu erheblicher Menge mit Platin, Kupfer, Wismuth, Blei oder Zink legirt, löst es sich dagegen mit den anderen Metallen in Königswasser auf. Seine Legirungen mit Gold oder Silber lassen indess beim Auflösen des anderen Metalles das Rhodium zurück; Chlor greift das Metall leichter an, als alle anderen Platinmetalle; bei Gegenwart von Alkalichloriden oder den Chloriden der Erdalkalien bilden sich beim Erhitzen im Chlorstrom die entsprechenden Doppelchloride (Berzelius). Beim Schmelzen mit saurem Kaliumsulfat (Berzelius) löst sich das Metall unter Entwicklung von schwefeliger Säure, beim Schmelzen mit Kali und Salpeter (Berzelius, Claus), oder mit Baryt und Bariumsuperoxyd wird es oxydirt. Auch in geschmolzener Phosphorsäure ²¹⁾ oder in sauren phosphorsauren Salzen ¹⁸⁾ löst sich das Rhodium. Zink nimmt das gesinterte Metall leicht auf, während compacte Stücke sich nur wenig darin lösen ¹⁹⁾.

Wasserstoff wird von Rhodium in grösserer Menge absorbirt als von Palladium. Das durch Glühen des 6 Mol. Salmiak enthaltenden Rhodiumsalmiaks gewonnene Mohr erhitzt sich beim Ueberleiten von Wasserstoff in der Kälte bedeutend. Bei geringem Luftzutritt verbrennt der aufgenommene Wasserstoff sehr energisch; das aus dem 4 Mol. Salmiak enthaltenden Rhodiumsalmiak dargestellte Mohr wirkt weniger energisch (Wilm). Chlorwasser wird durch das fein zertheilte Metall unter Salzsäurebildung, Lösungen von unterchlororigsauren Salzen unter Bildung von Chlormetallen und Entwicklung von Sauerstoff schnell zersetzt ¹⁹⁾. Ameisensäure wird in fast unbegrenzter Menge in Wasserstoff und Kohlensäure zerlegt, Alkohol bei Gegenwart von Alkali bei wenig über Zimmertemperatur unter Bildung von Alkaliacetat und Wasserstoffentwicklung oxydirt ⁷⁾. Nach Hoppe-Seyler ²⁰⁾ wird die fermentartige Wirkung des schwammförmigen Rhodiums auf Ameisensäure durch Gegenwart von Ammoniak oder Ammoniumcarbonat, oder wenn es gemengt ist mit Eisenoxyd, Gyps oder Calciumformiat, vermindert. Auf Milchsäure, Glycerin und Traubenzucker wirkt es nicht ein. Wasserstoffsuperoxyd wird stürmisch unter Entwicklung von indifferentem Sauerstoff zersetzt. Erhitzt man nach Wilm ¹⁷⁾ das aus 6 Mol. Salmiak haltendem Rhodiumdoppelsalz gewonnene, krystallinische Rhodium im Aethylen- oder Leuchtgasstrom, so wird die metallisch glänzende Masse nach einiger Zeit schwarz, blättert auf und vermehrt ihr Volum unter Kohlenstoffaufnahme. Leitet man nun Luft darüber, so vermindert die Masse ohne ihr Volumen zu verringern. Durch Glühen im Sauerstoffstrom ist danach kein Kohlenstoff mehr in der Masse nachzuweisen. Das so gewonnene, schwammförmige Metall nimmt Wasserstoff in noch bedeutenderer Menge auf als zuvor.

Wollaston benutzte das Rhodium wegen dessen grosser Härte als Spitze auf Schreibfedern aus Edelmetall (Berzelius). W. F.

Rhodiumäthylsulfid s. Art. Rhodiumsulfide.

Rhodiumbasen. Bereits Vauquelin¹⁾ beobachtete, dass beim Versetzen einer Lösung von Rhodiumammoniumchlorid mit überschüssigem Ammoniak der zuerst entstehende Niederschlag sich wieder löse und die filtrirte Flüssigkeit beim Eindampfen ein gelbes Salz zurücklasse, welches an Wasser Chlorammonium abgebe. Berzelius²⁾, der diese Angabe bestätigte, hielt diese Verbindung für ein basisches Rhodium-Ammoniumchlorid. Nach Entdeckung der Platinbasen indess fasste er das Salz als Rhodiumchlorid-Ammoniak auf, eine Ansicht, welcher auch Claus³⁾ später beiträt. Letzterer unterwarf die Verbindung einer genaueren

Rhodiumbasen: ¹⁾ Vauquelin, Ann. ch. phys. 89, p. 164. — ²⁾ Berzelius, Ann. Phys. 13, S. 437. — ³⁾ Claus, Petersb. Acad. Bull. 13, p. 97; i. A.: J. pr. Chem. 63, S. 99. — ⁴⁾ Claus, Beiträge z. chem. der Platinmetalle, Dorpat 1854; N. Petersb. Acad. Bull. 4, p. 453; i. A.: J. pr. Chem. 65, S. 129. — ⁵⁾ Keferstein, Ann. Phys. 99, S. 275; i. A.: J. pr. Chem. 69, S. 303. — ⁶⁾ Gibbs u. Genth, Sill. Am. J. [2] 25, p. 248; i. A.: JB. 1858, S. 214. — ⁷⁾ Jörgensen, J. pr. Chem. [2] 25, S. 346, 418. — ⁸⁾ Ebend. 27, S. 433 bis 489. — ⁹⁾ Ebend. 29, S. 409. — ¹⁰⁾ Ebend. 31, S. 49. — ¹¹⁾ Ebend. 31, S. 394. — ¹²⁾ Blomstrand, Ebend. 27, S. 189. — ¹³⁾ Ebend. 38, S. 345.

Untersuchung⁴⁾ und stellte aus derselben eine Base sowie einige Salze dar, welche aber, wie Jörgensen⁸⁾ später zeigte, nach ihrem chemischen Verhalten nicht dem als Ausgangsmaterial dienenden Chlorid entsprachen. Schon lange waren Analogien zwischen den betreffenden Kobaltsalzen und den Doppelsalzen der Platinmetallnitrite und -cyanide mit Kaliumnitrit und mit Cyankalium bekannt. Indess konnten nach den Untersuchungen von Claus eine Analogie zwischen den Rhodiumbasen und den entsprechenden Kobaltverbindungen nicht angenommen werden. Selbst als Gibbs u. Genth⁶⁾ im Jahre 1858 in einer vorläufigen Mittheilung zeigten, dass das Rhodium mit Ammoniak und salpetriger Säure den Xanthokobaltbasen analoge Verbindungen bildeten, blieb die wahre Natur der von Claus untersuchten Rhodiumammoniakverbindungen unaufgeklärt. Erst die Entdeckung der den Kobaltbasen analogen Chrombasen veranlasste Jörgensen, in Anbetracht der vielen zwischen den Chrom- und Rhodiumverbindungen bestehenden Analogien das Studium der Rhodiumbasen wieder aufzunehmen. Seine Erwartung, durch die Untersuchungen dieser wahrscheinlich beständigeren Verbindungen auch die Constitution der analogen Chrom- und Kobaltbasen festzustellen, wurde vollkommen erfüllt. Die von Jörgensen untersuchten Reihen verschiedener hierher gehöriger Salze entsprachen sowohl in ihrem chemischen Verhalten als auch fast durchgängig in der äusseren Form den ihnen in der Zusammensetzung analogen Chrom- und Kobaltsalzen. Während diese letzteren dagegen alle mehr oder weniger gefärbt erscheinen, sind die entsprechenden Rhodiumsalze, bis auf wenige Ausnahmen, entweder weiss oder doch nur schwach gelb gefärbt. Dennoch wurde der grossen Uebereinstimmung wegen, die von der Farbe der Kobalt- und Chromsalze entlehnte Bezeichnung auch für die Rhodiumsalze beibehalten. Alle untersuchten Salze haben die empirische Zusammensetzung von einem Molekül eines Rhodiumsesquioxidsalzes mit mehreren Molekülen Ammoniak. Die meisten sind in Wasser und verdünnten Säuren mehr oder weniger schwer löslich oder unlöslich und bilden mit anderen Chloriden, z. B. Platinchlorid, schwer lösliche Doppelsalze. Die entsprechenden Kobalt- und Chromsalzen finden sich auch hier normale und saure Salze, ferner in einer, der Roseoreihe, Salze mit mehreren Säureradicalen. Die Luteosalze sind noch nicht dargestellt; eine baldige Mittheilung über dieselben ist indess von Jörgensen¹⁰⁾ in Aussicht gestellt. Die den betreffenden Kobalt- und Chromverbindungen analogen Tetraminrhodiumverbindungen sind selbst nicht bekannt, aber durch die entsprechenden Tetrapyridinverbindungen, allerdings nur in einer, der Dichlororeihe, vertreten.

Die normalen Chloride bilden folgende Reihe:

Dichlorotetrapyridinrhodiumchlorid . . .	$\text{Cl}_4 (\text{Rh}_2 8 \text{C}_5 \text{H}_5 \text{N}) \text{Cl}_2$
Chloropurpleorhodiumchlorid	$\text{Cl}_2 (\text{Rh}_2 10 \text{NH}_3) \text{Cl}_4$
Roseorhodiumchlorid	$(\text{Rh}_2 10 \text{NH}_3) \text{Cl}_6 (\text{H}_2 \text{O})_2$
Luteorhodiumchlorid	$(\text{Rh}_2 12 \text{NH}_3) \text{Cl}_6$

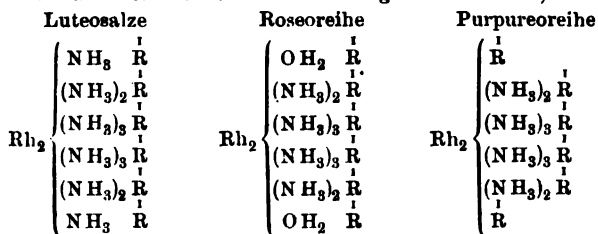
Als die ausgedehnteste dieser Reihen kann wohl die Purpleoreihe gelten, aus welcher Jörgensen⁸⁾ ausser den Chloro- die entsprechenden Bromo-, Jodo- und Nitratverbindungen¹¹⁾ untersuchte. Hierher gehören auch die, nach den entsprechenden Chrom- und Kobaltsalzen benannten Xanthorhodiumverbindungen,

denen die allgemeine Formel $(\text{NO}_2)_2 (\text{Rh}_2 10 \text{NH}_3) \text{R}_4$ zukommt, und welche als Nitritopurpleosalze aufzufassen sind. Charakteristisch für die Purpleoverbindungen ist das Vorhandensein zweier im Verhältniss zu den vier anderen Atomgruppen auf eigenthümliche Weise sehr fest gebundener, elektronegativer Radicale¹⁰⁾. So werden den Halogenopurpleohalogenen beim Zusammenreiben mit frisch gefälltem Silberoxyd, selbst wenn diese Operation bei gelinder Wärme vorgenommen wird, nur vier der vorhandenen sechs Halogenatome entzogen. Das Vorhandensein dieser beiden, eine besondere Rolle spielenden, elektronegativen Radicale auch in den Xanthoverbindungen spricht für deren Charakter als Purpleosalze. Wie in den Chlorverbindungen, ohne vorhergegangene, tiefere Zersetzung, die beiden letzten Chloratome durch die gewöhnliche Reagentien nicht nachgewiesen werden können, so lassen sich auch in den hierher gehörigen Verbindungen die beiden Stickstoffdioxidmoleküle, welche die Xanthosalze charakterisiren, durch die gewöhnlichen Reagentien auf salpetrige Säure (Jodkalium, Kaliumpermanganat, Mercuronitrat) nicht nachweisen; dieselben sind derart fest gebunden, dass concentrirte Schwefelsäure aus dem Xanthonitrat in der Kälte wohl Salpetersäure, aber nicht salpetrige Säure auszutreiben vermag, ein Sulfat bildend, welches seinem ganzen Verhalten und der chemischen Zusammensetzung nach der Xanthoreihe angehört.

Auch die Uebereinstimmung in den Reactionen, sowie der deutlich ausgeprägte Isomorphismus zwischen einigen Salzen der beiden Reihen sprechen für die Ansicht Jörgensen's. Dass in den Xanthoverbindungen keine Nitroverbindungen ähnlich dem Nitrobenzols vorliegen, geht daraus hervor, dass Schwefelwasserstoff sowie auch Schwefelammonium unfähig sind, die Xanthosalze zu reduciren. Auch die von Jörgensen⁹⁾ nachgewiesene Umwandlung der Xanthochromsalze in Roseosalze durch Harnstoff scheint dies zu bestätigen. Beweisend für die verschiedene Constitution der Roseosalze und der isomeren Purpureosalze ist der Umstand, dass in den ersteren sämtliche elektronegative Radicale gleichwerthig zu sein scheinen. Auf die verschiedene Löslichkeit und auf das verschiedene Verhalten gegen Reagentien der in der empirischen Zusammensetzung völlig übereinstimmenden Salze der Purpureo- und Roseoreihe sei ebenfalls hingewiesen. Sämmtliche Roseoverbindungen besitzen ausserdem 2 Mol. Constitutionswasser, die für ihren Charakter als Roseosalze bestimmend zu sein scheinen, da sie bei deren Verlust in Purpureosalze übergehen.

Zufolge der grossen Aehnlichkeit in der Form und dem übereinstimmenden Verhalten gegen Reagentien zwischen den Roseorhodium-, Kobalt- und Chromsalzen einerseits mit den Luteokobalt- und Chromsalzen andererseits fasst Jörgensen⁹⁾ die Roseoverbindungen als Luteosalze auf, in denen 2 Ammoniakmoleküle durch 2 Wassermoleküle ersetzt sind. Für die grosse Uebereinstimmung zwischen den Luteoverbindungen einerseits und den Roseoverbindungen andererseits spricht auch der Umstand, dass die Luteochromsalze wie die Roseosalze des Chroms, Kobalts und Rhodiums durch Behandeln mit Haloidsäuren in die entsprechenden Purpureoverbindungen übergehen, eine Eigenschaft, die sich allerdings bei den Luteokobaltsalzen nicht wiederfindet und für die Luteorhodiumsalze noch nachzuweisen wäre. Von der leichten Umwandlung der Roseosalze in Purpureosalze machen übrigens das Rhodiumroseosulfatplatinchlorid (s. unten), welches selbst bei 24stündigem Erhitzen auf 100° kein Wasser verliert, und das Natriumroseorhodiumpyrophosphat (s. dieses), welches bei 100° wohl 23 Mol. Krystallwasser, nicht aber die 2 Mol. Constitutionswasser verliert, eine Ausnahme.

Die Roseosalze liefern ferner beim Behandeln mit Ammoniak basische Salze mit 2 Mol. Hydroxyl⁷⁾ (s. Origin. S. 418), während dies bei den Luteosalzen nicht der Fall ist. Dieser Umstand deutet darauf hin, dass die Roseosalze, was zwei Valenzen anlangt, nicht Metallammoniaksalze sein können, da die Metallammoniakbasen gewöhnlich stärkere Basen als das Ammoniak selbst sind. Zur Erklärung dieser Erscheinungen schreibt Jörgensen⁹⁾ den beiden Wassermolekülen in den Roseosalzen dieselben Functionen zu, welche 2 Ammoniakmolekülen in den Luteosalzen zukommen. Die Roseosalze sind nach ihm Verbindungen, in welchen zwei elektronegative Radicale indirect durch je ein tetravalentes Sauerstoffatom an je ein Metallatom gebunden sind; dem Sauerstoff käme demnach in diesen Verbindungen dieselbe Rolle zu wie dem tetravalenten Schwefel in den Platinsulfinen Blomstrand's¹²⁾, welcher zeigte, dass das Molekül $S(C_2H_5)_2$ ein Ammoniakmolekül in den Platinbasen ersetzen kann. Analog den Sulfinen nennt Jörgensen die hier vorliegenden Verbindungen des tetravalenten Sauerstoffatoms Oxine und drückt die Constitution der drei Reihen durch folgende Formeln⁹⁾ aus:



Jörgensen fasst demnach die Luteosalze als rein primäre Amine, die Roseosalze als theils primäre Amine und theils primäre Oxine, die Purpureosalze theils als primäre Amine, theils als Metallsalze auf. An letztere würden sich die Tetraminverbindungen (von denen unter den Rhodiumbasen nur die entsprechenden Dichloropyridinverbindungen hergestellt sind) anschliessen. Vier Valenzen dieser Verbindungen scheinen den Charakter von Metallsalzen, die beiden übrigen Valenzen den von Metallammoniakverbindungen zu haben; bei der Behandlung mit Silbersalzen tauchen diese Verbindungen nämlich nur 2 At. Chlor gegen das negative Radical des Silbersalzes aus. Die Annahme einer Oxingruppe in den Roseosalzen scheint indess trotz des Hinweises auf Thomson's Chlorwasserstoff-

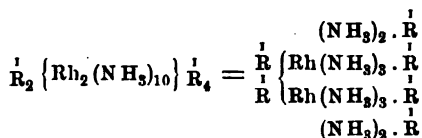
hydrat ClH_2O und einige ähnliche Verbindungen des Aethyläthers vor der Hand noch etwas gewagt und die eigenthümliche Rolle, welche den beiden Wassermolekülen unzweifelhaft zukommt, muss noch als nicht hinreichend aufgeklärt erscheinen, worauf in den unten angewendeten Formeln Rücksicht genommen ist. Es sei übrigens im Anschluss an die angeführten Entwicklungen Jörgensen's auf eine in neuester Zeit von Blomstrand¹³⁾ erschienene Abhandlung: „Ueber Schwefelplatinbasen mit verschiedenen Alkoholradicalen“ hingewiesen. (Ueber die Constitution der Ammoniumbasen im Allgemeinen s. Art. Platinbasen.)

I. Rhodiumammoniumbasen.

Als Ausgangsmaterial zur Herstellung sämmtlicher Rhodiumbasen dient das Chloropurpureorhodiumchlorid. Dies Salz ist sehr leicht rein darzustellen. Betreffs der Darstellung sei auf den Art. Rhodium verwiesen.

a. Purpureorhodiumsalze^{8) 11)}

enthalten 10 Mol. Ammoniak auf 2 At. Rhodium und sind ausgezeichnet durch zwei eigenthümlich gebundene, elektronegative Radicale, welche sich durch gewöhnliche Reagentien nicht nachweisen lassen. Ihre Constitution wird wahrscheinlich durch folgende, allgemeine Formel ausgedrückt:



Durch Kochen der Purpureosalze mit Natron oder Kalilauge gehen dieselben ohne Ammoniakverlust in Roseosalze über. Dampft man die Lösungen der letzteren dagegen mit überschüssiger, concentrirter Salzsäure ein, so erhält man wieder Purpureochlorid. Die Purpureosalze werden beim Erhitzen im Chlorstrom unter Bildung von Rhodiumsesquichlorid Rh_2Cl_6 zersetzt. Beim Glühen der Salze im Chlorwasserstoff-, Wasserstoff- oder Kohlensäurestrom tritt ebenfalls Zersetzung ein unter Reduction zu Metall. Zink reducirt Salze sowohl in saurer, als auch in alkalischer Lösung, wobei sich das Metall oft spiegelartig an den Gefässwänden abscheidet.

1. Bromopurpureorhodiumsalze⁸⁾. Formel $\text{Br}_2(\text{Rh}_2 10 \text{NH}_3)_4 \text{R}_4$. Die Base ist nicht dargestellt (vergl. unten die Base der Chlororeihe). Das Bromid $\text{Br}_2(\text{Rh}_2 10 \text{NH}_3)_4 \text{R}_4$ kann man auf verschiedene Weise erhalten. 1) Aus Rhodiumzink, welches man in bromhaltigem Bromwasserstoff löst; man filtrirt von ungelöstem Rhodium ab und verfährt wie bei der Darstellung des Chlorochlorids (s. Art. Rhodium). 2) Aus Roseorhodiumhydrat (s. dieses), welches man mit der doppelten Menge der zur Neutralisation nothwendigen, verdünnten Bromwasserstoffsäure versetzt und 2 Stunden lang auf dem Wasserbade erhitzt. Das Bromid krystallisirt beim Erkalten dieser Lösung aus. 3) Am einfachsten erhält man das Salz aus dem Chlorochlorid. Eine Lösung des letzteren in 7proc. Natronlauge digerirt man ca. 1 Stunde auf dem Wasserbad und versetzt die erkaltete Lösung mit concentrirter Bromwasserstoffsäure; hierdurch entsteht ein Niederschlag des gelblichweissen Roseobromids. Dieses wird durch Waschen mit verdünnter Bromwasserstoffsäure von Kochsalz und darauf durch Weingeist von freier Säure befreit. Bei längerem Erwärmen des getrockneten Salzes auf 100° geht es unter Verlust von 2 Mol. Wasser in das Purpureosalz über, welches man durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser in reinen, hellgelben Krystallen erhält. Nach Topsoë⁸⁾ ist das Salz rhombisch und isomorph mit dem Chlorochlorid (s. dieses). Das Axenverhältniss ist 0,9919 : 1 : 1,5542. (Ueber Krystallmessungen s. Orig. S. 483). Das spec. Gew. ist 2,65. In Wasser ist es schwerer löslich als das Chlorochlorid, unlöslich in Weingeist und in verdünnter Bromwasserstoffsäure. Bei 100° verliert es nur Spuren hygroskopischen Wassers, und decrepitiert bei stärkerem Erhitzen. Die wässrige Lösung zeigt folgende, auch den Lösungen der übrigen Salze der Bromreihe eigenthümliche Reactionen. Verdünnte Bromwasserstoffsäure fällt unverändertes Bromid, verdünnte Salzsäure das Chlorid. Jodkaliumlösung bewirkt nach längerem Stehen Abscheidung von dunkelgelben, trikline Krystallen des Bromojodids. Verdünnte Salpetersäure fällt krystallinisches, hellgelbes Nitrat, Kieselfluorwasserstoffsäure glänzende, gelbe Blättchen des Silicofluorids. Wasserstoffplatinchlorid, ebenso wie das entsprechende Natriumsalz erzeugt einen orangerothern, krystallinischen

Niederschlag des Doppelsalzes. Natriumquecksilberchlorid fällt einen gelblichweissen, Natriumquecksilberbromid einen weissen, nadelförmigen Niederschlag des entsprechenden Doppelsalzes. Kaliumchromat, Kaliumdichromat, Natriumdithionat und Ammoniumoxalat erzeugen in den Bromosalzlösungen ähnliche, nur etwas mehr gelb gefärbte Niederschläge wie in den Lösungen der Chlorosalze (s. unten); auch gegen Silbernitrat, frisch gefälltes Silberoxyd und -carbonat, gegen Natronlauge, gegen Ferricyankalium und Natriumpyrophosphat verhalten sich die Bromosalze ebenso wie die unten beschriebenen Chlorosalze. Von den übrigen Salzen sind folgende dargestellt und analysirt. Das Nitrat $\text{Br}_2(\text{Rh}_2 10 \text{NH}_3)(\text{NO}_3)_4$ wird erhalten durch Einfließenlassen der heissen, wässrigen Lösung des Bromids in verdünnte Salpetersäure. Das Nitrat fällt in Gestalt chromgelber, octaëdrischer Kryställchen vollständig aus. Es ist in kaltem Wasser sehr schwer löslich und lässt sich aus heissem Wasser umkrystallisiren. Das Platinbromid, $\text{Br}_2(\text{Rh}_2 10 \text{NH}_3) 2 \text{PtBr}_6$, bildet goldglänzende, gelblichrothe bis tief zinnoberrothe Krystallaggregate. Man erhält das Salz durch Versetzen der warmen Lösung des Bromids mit einer Lösung von Natriumplatinbromid. Beim Erhitzen des trocknen Salzes mit Bromwasserstoffsäure geht alles Platin in Lösung unter Rückbildung des Bromids. Das Siliciumfluorid, $\text{Br}_2(\text{Rh}_2 10 \text{NH}_3) 2 \text{SiF}_6$, bildet glänzende, schwefelgelbe Blättchen und wird erhalten wie das entsprechende Chlorosalz. Die Fällung ist nicht ganz vollständig, da das Salz ziemlich leicht löslich ist.

2. Chloropurpureorhodiumsalze⁶⁾. Formel $\text{Cl}_2(\text{Rh}_2 10 \text{NH}_3) \text{R}_4$. Die Base $\text{Cl}_2(\text{Rh}_2 10 \text{NH}_3)(\text{OH})_4$ ist nur in Lösung bekannt. Reibt man das Chlorochlorid mit überschüssigem, frisch gefälltem Silberoxyd und wenig Wasser vier Minuten lang zusammen, so erhält man eine stark alkalische, hellgelbe Lösung des Chlorhydrats; das Silber hat nur 4 At. Chlor aufgenommen. Die Flüssigkeit enthält eine dem Kali und Natron an Stärke gleichkommende Base, welche schon in der Kälte Ammoniak aus seinen Salzen frei macht. Aus vielen Metallsalzlösungen fällt sie die Hydrate; so wird aus den betreffenden Metallsalzlösungen Magnesia-, Thonerde-, Kupferoxydhydrat und auch Silberoxyd abgeschieden, welches letzteres in Salpetersäure völlig löslich ist, also kein Chlorsilber enthält. Die Lösung des Hydrats zieht an der Luft Kohlensäure an; durch Neutralisation mit Säuren erhält man die betreffenden Salze. Nach dem Erhitzen sofort, oder nach langem Stehen in der Kälte enthält die Lösung in Folge einer stattgehabten, nicht von Ammoniakentwicklung begleiteten Umwandlung ein Gemisch von Rosehydrat und Roseochlorid. Die Lösung giebt jetzt mit Silbernitrat sofort einen Niederschlag von Chlorsilber.

Das Bromid ist nicht näher beschrieben, es wird als weisser Niederschlag aus einer Lösung des Chlorids durch Bromwasserstoff gefällt. Das Carbonat, $\text{Cl}_2(\text{Rh}_2 10 \text{NH}_3)(\text{CO}_3)_2$, bildet ein strohgelbes Krystallpulver, welches man durch Zusammenreiben des Chlorids mit Silbercarbonat und wenigem kaltem Wasser erhält. Das Salz ist in Wasser leicht löslich; die Lösung reagirt alkalisch. Durch Weingeist wird das Salz wieder ausgefällt, während concentrirte Salmiaklösung das Chlorid ausfällt. Beim Eindampfen wird nur wenig Roseosalz gebildet. Auf 115° erhitzt, erleidet das Salz Gewichtsverlust. Die Darstellung des Chlorids, $\text{Cl}_2(\text{Rh}_2 10 \text{NH}_3)\text{Cl}_4$, s. Art. Rhodium. Dieses Salz krystallisirt nach Untersuchungen von Topsoë⁸⁾ in kleinen, gelblichen, diamantglänzenden, rhombischen Combinationen der zwei gleichmässig ausgebildeten Domen, und besitzt in Folge dessen einen den tetragonalen Octaëdern sehr ähnlichen Habitus (s. auch Keferstein⁵⁾). Das Axenverhältniss ist $0,9895 : 1 : 1,5522$. Das Chlorid ist mit dem entsprechenden Kobaltsalze völlig isomorph. (Krystallmessungen s. Orig. S. 441.) Bei 18° hat es das specif. Gewicht 2,079, entsprechend einem Molekularvolum von 283,8. Die Molekularvolumina der entsprechenden Kobalt- und Chromsalze sind 277,7 und 289,2. In 179 Thln. Wasser von 14° , viel leichter in heissem Wasser ist das Salz löslich, unlöslich in Weingeist und halbverdünnter Salzsäure, wenig löslich in heisser Salzsäure. Aus diesen Lösungen scheidet sich das Salz unverändert ab. Auf 190° erhitzt, ist das Salz beständig und verliert erst bei 200° wenig an Gewicht. Während das gefällte Salz beim stärkeren Erhitzen nicht decrepirt, ist dies bei dem krystallisirten der Fall. Beim Glühen in trockenem Chlor bleibt Rhodiumsesquichlorid, in trockenem Chlorwasserstoff metallisches Rhodium zurück, ebenso beim Glühen in Kohlensäure oder Wasserstoff. Zink zersetzt in neutraler Lösung das Salz allmählig, sehr stürmisch in saurer Lösung unter häufig spiegelartiger Abscheidung von schwarzem Rhodium; auch in alkalischer Lösung wirkt Zink reducirend unter heftiger Ammoniakentwicklung; das Ammoniak kann hierbei in titrirter Säure aufgefangen und zur Ammoniakbestimmung des Salzes benutzt

werden. Oxydationsmittel, wie Chlorwasser, Bromwasser, Königswasser, Kaliumchlorat und heisse Salzsäure, wie auch Kaliumpermanganat in saurer Lösung wirken nicht ein, selbst nicht nach stundenlangem Kochen. Sogar aus einer Lösung in concentrirter Schwefelsäure oder kochender Natronlauge kann das Salz unverändert abgeschieden werden. Leichter wirken Oxydationsmittel in alkalischer Lösung ein; so entwickelt Chlor aus einer Lösung in Natronlauge Stickstoff, wobei die Lösung, vielleicht in Folge der Bildung eines höheren Rhodiumoxyds, olivengrün wird und sich ein schwarzgrüner Niederschlag abscheidet. Ebenso wie die entsprechenden Kobalt- und Chromsalze giebt die wässrige Lösung des Chlorids, wie auch mit geringen Abweichungen die der übrigen Purpureorhodiumsalze folgende Reactionen: Halbverdünnte Salzsäure fällt das unveränderte Chlorid. Bromwasserstoffsäure scheidet fast weisse, dem Chlorid isomorphe Krystalle des Chlorobromids ab. Jodkaliumlösung, hellgelbe, diamantglänzende Octaëder des Chlorojodids. Verdünnte Salpetersäure erzeugt eine unvollständige Fällung von weissem, krystallinischem Nitrat. Wasserstoffplatinchlorid, vollständige Abscheidung des chamoisgelben, krystallinischen Doppelsalzes. Siliciumfluorwasserstoffsäure, fast völlige Fällung des weissen Silicofluorids. Natriumquecksilberchlorid, schwach gelblicher Niederschlag, aus dünnen Nadeln bestehend, welche die ganze Flüssigkeit anfüllen. Bei Behandlung mit Salzsäure zersetzt sich das Doppelsalz unter Rückbildung des Chlorids. Kaliumquecksilberjodid erzeugt in jodkaliumhaltiger Lösung einen weissen, diamantglänzenden, aus rhombischen Tafeln bestehenden Niederschlag des entsprechenden Doppelsalzes. Natrium-Rhodiumchlorid, rosenrother, amorpher Niederschlag des Doppelsalzes. Unterschweifelsaures Natron fällt farblose Nadeln des Dithionats. (Unterschied von Roseosalzen, welche nicht gefällt werden.) Gelbes Schwefelammonium bewirkt erst nach Weingeistzusatz Abscheidung eines krystallinischen Pulvers, welches, wenn man es längere Zeit unter der Flüssigkeit in verschlossenen Gefässen stehen lässt, in orangerothe, rhomboëderartige, monokline oder triklone mikroskopische Säulen übergeht, deren Natur nicht aufgeklärt ist. Kaliumchromat fällt schwefelgelbe, rhombische Tafeln, Kaliumbichromat orangegelbe Nadeln. Ammoniumoxalat bewirkt nach 24 stündigem Stehen völlige Abscheidung langer, weisser Nadeln des Oxalats. Pikrinsäure scheidet selbst aus verdünnten Lösungen lange, seidenglänzende, gelbe Nadeln des Pikrats ab. Wasserstoffgoldchlorid bildet erst nach mehrtägigem Stehen grosse Krystalle des Doppelsalzes. Ammoniumsulfat, Schwefelwasserstoff, Ferrocyankalium, Dinatriumphosphat, Natriumpyrophosphat und Ferricyanalkalium geben keine Niederschläge, während die Roseosalze mit den beiden letzten Fällungsmitteln Niederschläge geben. Besonders das Verhalten gegen Ferricyanalkalium dient zum Nachweis von Roseosalzen neben Purpuresalzen. Von Silbernitrat werden, auch bei gelindem Erhitzen, den Haloidsalzen nur 4 At. Haloid entzogen. Das Verhalten der festen Salze gegen Silberoxyd und -carbonat ist bereits oben bei der Darstellung der Base und des Carbonats beschrieben.

Das Nitrat, $\text{Cl}_2(\text{Rh}_2 10 \text{NH}_3) 4 \text{NO}_3$, erhält man durch Einfiltriren der heissen Lösung des Chlorids in concentrirte, abgekühlte Salpetersäure, wobei sich weisse, anscheinend octaëdrische Krystalle des Nitrats abscheiden. Das Salz ist in kaltem Wasser schwer, in heissem leichter löslich und lässt sich aus letzterer Lösung durch Umkrystallisiren reinigen. Durch Silbernitrat wird erst nach mehrstündigem Kochen der Lösung alles Chlor entfernt unter Bildung von Roseosalz. Das Platinchloriddoppelsalz, $\text{Cl}_2(\text{Rh}_2 10 \text{NH}_3) 2 \text{PtCl}_6$, erhält man durch Versetzen der Lösung des Chlorids mit Wasserstoffplatinchlorid. Es bildet chamoisgelbe, den entsprechenden Kobalt- und Chromsalzen isomorphe Krystalle, welche in kaltem Wasser unlöslich sind. Das Silicofluorid, $\text{Cl}_2(\text{Rh}_2 10 \text{NH}_3) 2 \text{SiF}_6$, erhält man durch Einfließenlassen der Lösung des Chlorids in concentrirte Kieselfluorwasserstoffsäure; es findet sofort eine unvollständige Abscheidung glänzender, schwach gelblicher Blättchen statt, welche aus mikroskopischen, den entsprechenden Kobalt- und Chromsalzen isomorphen, rhombischen Tafeln bestehen. In kaltem Wasser ist das Salz schwer löslich. Verdünnte Salzsäure resp. Salpetersäure verwandeln es in Chlorid oder Nitrat. Beim Glühen an der Luft hinterbleibt Kieselsäure und Rhodiumoxyd. Von hierher gehörigen Sulfaten sind zwei bekannt.

a) Das saure Sulfat, $2 \text{Cl}_2(\text{Rh}_2 10 \text{NH}_3)(\text{SO}_4)_2 + 3 \text{H}_2\text{SO}_4$, erhält man durch Zusammenreiben von 1 Thl. des Chlorids mit 3 Thln. concentrirter Schwefelsäure. Sobald keine Salzsäure mehr entweicht, verdünnt man die ölige Masse mit Wasser. Aus dieser Lösung krystallisiren nach dem Erkalten schwefelgelbe, centimeterlange, glänzende Prismen aus. In kaltem Wasser löst sich das Salz schwer, leicht in

warmem; die Lösung reagirt stark sauer. Mit einer Lösung von Jod in Jodkalium giebt dieselbe einen olivengrünen Niederschlag von rectangulären und rhomboïdalen Tafeln, welche polarisirtes Licht stark absorbiren. Dies Salz scheint, nach Analogie mit dem sehr ähnlichen Kobaltsalz, Perjodidsulfat zu sein.

b) Das neutrale Sulfat, $\text{Cl}_2(\text{Rh}_2 10 \text{NH}_3) 2 \text{SO}_4 + 4 \text{H}_2\text{O}$, entsteht durch Neutralisation des Hydrats mit verdünnter Schwefelsäure und darauf folgendes Abdampfen zur Krystallisation. Beim Erkalten der neutralen Lösung scheiden sich hellgelbe Prismen ab, welche in kaltem Wasser schwer, in heissem leicht löslich sind.

3. Jodopurpureorhodiumsalze⁶⁾. Formel $\text{J}_2(\text{Rh}_2 10 \text{NH}_3) \text{R}_4$. Die Base ist in freiem Zustande nicht bekannt und scheint ihrer Unbeständigkeit wegen auch nicht in wässriger Lösung erhalten werden zu können. Versucht man es, sie aus dem Jodojodid durch Zusammenreiben dieses Salzes mit Silberoxyd und wenig Wasser zu erhalten, so entsteht eine gelbe, sehr schnell farblos werdende, alkalische Lösung, die aber nur Rosehydrat enthält. Die Salze derselben stellt man am besten aus dem Jodid dar, dessen Gewinnung unten beschrieben ist. Die Lösungen der Jodopurpureorhodiumverbindungen zeigen gegen Reagentien folgendes, demjenigen der Salze aus der Bromo- und Chlorreihe ähnliche Verhalten. Verdünnte Jodwasserstoffsäure oder Jodkaliumlösung fällen orangegelbes Jodid. Verdünnte Bromwasserstoffsäure erzeugt einen Niederschlag von hellgelbem Bromid. Verdünnte Salzsäure und Salpetersäure verhalten sich ähnlich. Concentrirte Kieselfluorwasserstoffsäure wirkt erst nach 24stündigem Stehen allmählig ein; es findet Abscheidung chromgelber, rectangulärer Tafeln des entsprechenden Doppelsalzes statt. Wasserstoffplatinchlorid fällt sofort orangerothes, krystallinisches Platinchloriddoppelsalz. Durch Calciumplatinjodid tritt sogleich vollständige Fällung des schwarzen Jodoplatinjodids ein. Natriumquecksilberchlorid fällt hellgelbes Jodoquecksilberchlorid in kleinen Nadeln. Kaliumquecksilberjodid bewirkt eine Abscheidung diamantglänzender, intensiv gelber Blättchen, aus mikroskopischen, rhombischen Tafeln des Doppelsalzes bestehend. Das Salz verändert sich unter der Flüssigkeit allmählig und geht in orangerothe Nadeln über, welche mehr Quecksilber zu enthalten scheinen. Enthält das Kaliumquecksilberjodid überschüssiges Jodkalium, so fällt nur Jodojodid aus. Versetzt man die Lösung eines Jodopurpureosalzes mit Kaliumchromat, so scheidet sich ein hell chromgelbes, aus rhombischen, mikroskopischen Tafeln bestehendes Krystallpulver von Jodochromat ab. Kaliumdichromat erzeugt einen orangerothen, krystallinischen Niederschlag des Dichromats. Natriumdithionat fällt erst nach einiger Zeit glänzende, gelbe, mikroskopische Prismen des Dithionats. Ammoniumoxalat, Natriumpyrophosphat und Ferricyankalium erzeugen keine Niederschläge. Gegen Silbernitrat und Natronlauge verhalten sich die Salze der Jodreihe wie die der Chlorreihe. Von den Salzen der Jodbase sind folgende näher untersucht. Das Chlorid, $\text{J}_2(\text{Rh}_2 10 \text{NH}_3) \text{Cl}_4$, welches durch verdünnte Salzsäure aus der Lösung des Jodids abgeschieden wird, bildet ein chromgelbes Krystallpulver; in kaltem Wasser ist es schwer, in heissem leicht, in Weingeist und Salzsäure nicht löslich. Das Jodid, $\text{J}_2(\text{Rh}_2 10 \text{NH}_3) \text{J}_4$, ist das wichtigste Salz dieser Reihe. Es wird auf ähnliche Weise wie das Bromobromid (s. dieses) aus Rosehydrat durch längeres Erwärmen der alkalischen Lösung mit überschüssiger Jodwasserstoffsäure dargestellt. Das Salz scheidet sich dabei allmählig als gelbbraune, krystallinische Masse ab, welche anscheinend noch durch freies Jod und Rhodiumjodid verunreinigt ist. Nach dem Auswaschen des in Wasser fast unlöslichen Salzes mit Wasser und Weingeist führt man es durch wiederholtes Zusammenreiben mit verdünnter Salzsäure in das Chlorid über. Dieses, da es weniger schwer in Wasser löslich, in verdünnter Salzsäure aber völlig unlöslich ist, lässt sich leicht durch Einfiltriren der heissen, wässrigen Lösung in verdünnte Salzsäure rein erhalten. Auf dem Filter bleibt eine geringe Menge einer schwarzen Masse, vermuthlich Rhodiumjodid, zurück. Aus dem mit Weingeist gewaschenen und bei 100° getrockneten, reinen Chlorid erhält man das Jodid, indem man die Lösung des ersteren in Jodkaliumlösung oder in verdünnte Jodwasserstoffsäure einträgt. In ersterem Falle krystallisirt man das Salz aus siedendem Wasser um, in letzterem wäscht man es mit verdünnter Jodwasserstoffsäure und Weingeist. Ebenso gut kommt man zum Ziele, wenn man die Lösung des Rosehydrats nach dem Uebersättigen mit verdünnter, farbloser Jodwasserstoffsäure mit Ammoniak versetzt und mehrere Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Man erhält dann nach dem Abrauchen des Ammoniaks das Jodid ohne Beimengung von Jod und Rhodiumjodid. Durch Umkrystallisiren reinigt man das Salz, wie oben beschrieben. Dasselbe bildet kleine Krystalle von der Farbe des dichromsauren Kalis. Die nach Topsoë⁸⁾ rhombischen Krystalle

sind isomorph mit denen des Chlorochlorids und haben das Axenverhältnis 0,979 : 1 : 1,545. (Kristallmessungen s. S. 471 des Origin.) Das specif. Gewicht des Jodids ist 3,1. Beim Erhitzen auf 100° verändert sich das Salz nicht. In kaltem Wasser ist es fast unlöslich, etwas löslich in heissem Wasser, völlig unlöslich in verdünnter Jodwasserstoffsäure und in Weingeist. Beim Kochen mit Natron geht es leicht, weniger leicht mit Ammoniak unter Entfärbung der vorher gelben Lösung in Roseosalz über. Kochen mit Wasser ist ohne Einfluss. Das Verhalten gegen Silberoxyd ist oben bei der Base beschrieben. Das Nitrat, $J_2(Rh_2 10 NH_3)(NO_3)_4$, erhält man durch Einfiltriren der Lösung des Chlorids in verdünnte Salpetersäure. Nach dem Umkrystallisiren aus heissem Wasser besteht das Salz aus chromgelben, kleinen, kaum regulären Octaëdern, die schwer in kaltem, leichter in heissem Wasser löslich, dagegen in verdünnter Salpetersäure und in Weingeist unlöslich sind. Das Siliciumfluorid, $J_2(Rh_2 10 NH_3) 2 SiF_6$ und das Jodoplatinchlorid, $J_2(Rh_2 10 NH_3) 2 PtJ_6$, sind bereits, gelegentlich der Aufzählung der Reactionen der Jodopurpureosalze, beschrieben. Sulfate der Jodoreihe sind zwei bekannt.

a) Das gewässerte normale Sulfat, $J_2(Rh_2 10 NH_3)(SO_4)_2 \cdot 6 H_2O$, erhält man durch Zusammenreiben des Chlorids mit concentrirter Schwefelsäure, wobei Salzsäure entweicht. Nachdem die Gasentwicklung beendet ist, nimmt man die Masse mit wenig kaltem Wasser auf und erzeugt in 1 ccm dieser Lösung durch Weingeist eine Krystallabscheidung. Zu 40 ccm der Hauptlösung fügt man 1 ccm Weingeist, giebt den gesondert erzeugten Niederschlag hinzu und überlässt der Krystallisation. Nach 24 Stunden haben sich grosse, orangegelbe Krystalle abgeschieden, welche mit Weingeist bis zur neutralen Reaction gewaschen werden. Das Salz verwittert nicht an der Luft; bei 100° verliert es alles Wasser. In reinem, heissem Wasser ist es schwer löslich und geht beim Kochen in das wasserfreie Sulfat, b) $J_2(Rh_2 10 NH_3) 2 SO_4$, über. Dieses letztere wird auch erhalten durch Fällen der ursprünglichen, schwefelsauren, wässrigen Lösung mit Weingeist und Umkrystallisiren aus reinem, heissem Wasser. Es bildet orangegelbe, quadratische Blätter, welche beim Erhitzen über der Lampe decrepitiren. Mit einer Lösung von Jod in Jodkalium versetzt, giebt die saure Lösung, abweichend von dem sauren Chlorosulfat, kein Perjodidsulfat, sondern wieder Jodid.

4. Nitratopurpureorhodiumsalze¹⁰⁾. Formel $(NO_3)_2(Rh_2 10 NH_3) R_4$. Die Base der Nitratoreihe ist nicht dargestellt. Die Lösungen der hierher gehörigen Salze, zu deren Darstellung das Nitrat dient, geben folgende Reactionen: Verdünnte Salpetersäure fällt weisses Nitrat, halbverdünnte Salzsäure weisses Chlorid; Wasserstoffplatinchlorid vollständige Fällung chamoisgelber, mikroskopischer Nadeln; Siliciumfluorwasserstoffsäure fällt die Lösung des Nitrats nicht, wohl aber die concentrirtere Lösung des Chlorids. Natriumdithionat erzeugt einen weissen, Kaliumchromat einen gelben, blätterigen, Kaliumdichromat einen orangegelben, aus farrenkrautähnlichen Aggregaten bestehendes Niederschlag. Natriumquecksilberchlorid scheidet ein Gemenge weisser, seidenglänzender Nadeln und kleiner, gut ausgebildeter Prismen ab. Natriumpyrophosphat und Ferricyankalium erzeugen keine Niederschläge. Näher untersucht sind folgende Salze der Nitratoreihe. Das Dithionat, $(NO_3)_2(Rh_2 10 NH_3) 2 S_2O_5 + 2 H_2O$. Man fällt die kalte Lösung des Nitrats (s. unten) oder des Chlorids mit Natriumdithionat und erhält schneeweiße, seideglänzende, X förmige Krystallaggregate. In kaltem Wasser ist das Salz fast unlöslich; bei 100° verliert es 2 Mol. Krystallwasser. Das Chlorid, $(NO_3)_2(Rh_2 10 NH_3) Cl_4$, erhält man durch Eintragen der gesättigten Lösung des Nitrats in kalte, ziemlich concentrirte Salzsäure. Es scheiden sich blass grünlichgelbe, mikroskopische Octaëder ab. In kaltem Wasser ist das Chlorid löslicher als das Nitrat. Jod in Jodkalium fällt aus dieser Lösung gelbes Nitratojodid; auch Siliciumfluorwasserstoff erzeugt einen krystallinischen, weissen Niederschlag. Das Nitrat, $(NO_3)_2(Rh_2 10 NH_3) 4 NO_3$, scheint mit dem von Claus beschriebenen Nitrat identisch zu sein, welches er durch Eindampfen der Roseohydratlösung mit Salpetersäure als wasserfreies Salz erhielt. Dasselbe dient als Ausgangsmaterial für die übrigen Salze dieser Reihe. Es entsteht aus dem Roseonitrat durch längeres Erhitzen auf 100° oder durch Erwärmen der wässrigen Lösung dieses Salzes auf dem Wasserbade mit concentrirter Salpetersäure. Beim Erkalten krystallisiren fast weisse, kleine Octaëder aus, welche auf 100° erhitzt, beständig sind, beim weiteren Erhitzen aber plötzlich decrepitiren. In kaltem Wasser ist das Salz schwer, in Weingeist nicht löslich. Die kalt gesättigte, wässrige Lösung enthält nach dem Kochen Roseosalz.

5. Nitritopurpureorhodiumsalze oder Xanthorhodiumsalze¹⁰⁾. Formel $(NO_2)_2(Rh_2 10 NH_3) R_4$. Die Base $(NO_2)_2(Rh_2 10 NH_3)(OH)_4$ ist nur in

wässriger Lösung bekannt. Man erhält dieselbe durch Zusammenreiben des Chlorids mit frisch gefälltem Silberoxyd und Wasser. Die Flüssigkeit reagirt stark alkalisch, zieht Kohlensäure aus der Luft an, fällt Silber-, Kupfer-, Thonerde- und Magnesiumsalzlösungen, treibt schon in der Kälte Ammoniak aus Ammoniumsalzlösungen aus und erzeugt sogar beim Kochen mit Salpeterlösung einen Niederschlag von Xanthonitrat. Die alkalische Lösung lässt sich ohne Zersetzung kochen.

Als Ausgangsmaterial zur Herstellung der Salze dieser Reihe benutzt man das Nitrat (s. unten). Die wässrigen Lösungen der Xanthosalze zeigen folgende Reactionen: Verdünnte Salpetersäure fällt weisses, krystallinisches Nitrat; concentrirte Salzsäure bewirkt erst nach einiger Zeit Abscheidung glänzender, farbloser Krystalle des Chlorids, concentrirte Bromwasserstoffsäure sogleich weisses, krystallisiertes Bromid, festes Jodkali vollständige Abscheidung weissen, krystallinischen Jodids. Wasserstoffplatinchlorid, chamoisgelber Niederschlag des Doppelsalzes. Siliciumfluorwasserstoffsäure, weisses, seideglänzendes Silicofluorid. Natriumquecksilberchlorid, weisser, voluminöser Niederschlag, aus dünnen Nadeln des Doppelsalzes bestehend. Wasserstoffgoldchlorid, gelbe, glänzende Krystallkörner. Natriumdithionat, weisser, nadelförmiger Niederschlag des Dithionats. Kaliumchromat, krystallinischer, hellgelber Niederschlag. Kaliumdichromat, seideglänzende, orangegelbe Nadeln. Ferrocyanium, grosskrystallinischer, weissgelber Niederschlag, aus rhomboëderähnlichen Prismen bestehend. Ammoniumoxalat, weisses, krystallinisches Oxalat. Natriumphosphat, Natriumpyrophosphat und Ferricyanadium erzeugen keine Fällung. Von den Salzen dieser Reihe sind folgende dargestellt und untersucht:

Das Bromid, $(\text{NO}_2)_2(\text{Rh}_2 10\text{NH}_3)\text{Br}_4$, erhält man als krystallinischen, weissen Niederschlag, wenn man die kalt gesättigte Lösung des Nitrats mit $\frac{1}{3}$ ihres Volumens concentrirter Bromwasserstoffsäure versetzt. Das Salz ist in Wasser ziemlich leicht löslich und kann, ohne Zersetzung zu erleiden, auf 100° erhitzt werden.

Das Chlorid, $(\text{NO}_2)_2(\text{Rh}_2 10\text{NH}_3)\text{Cl}_4$, stellt man aus dem Nitrat dar, durch Einfiltriren der Lösung desselben in verdünnte Salzsäure und Versetzen der Mischung mit Weingeist. Durch Auflösen in kaltem Wasser und Wiederholung der Fällung mit verdünnter Salzsäure und Weingeist erhält man das Salz rein. Auch lässt es sich wie das Nitrat aus Chloropurpureochlorid darstellen, indem man zu der mit Natriumnitrit versetzten Lösung halbverdünnte Salzsäure fügt (s. unten). Das Salz bildet ein gelblichweisses Krystallpulver von unangebildeten Octaëdern. Auf 100° erhitzt, ist es beständig, zersetzt sich aber bei weiterem Erhitzen. Es ist in Wasser leichter löslich als das Nitrat, weniger leicht löslich in verdünnter Salzsäure. Beim Kochen mit Natronlauge wird es nicht zersetzt.

Zur Darstellung des Dithionats, $(\text{NO}_2)_2(\text{Rh}_2 10\text{NH}_3) 2\text{S}_2\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$, filtrirt man die kalt gesättigte Nitratlösung in überschüssige Natriumdithionatlösung ein. Es erscheint augenblicklich ein weisser, aus mikroskopischen Prismen bestehender Niederschlag. In kaltem Wasser ist derselbe fast unlöslich. Das trockne Salz wird beim Erhitzen auf 100° nicht verändert, verliert aber nach einer Stunde alles Wasser. Verdünnte Salpetersäure verwandelt das Salz in Nitrat.

Das Nitrat, $(\text{NO}_2)_2(\text{Rh}_2 10\text{NH}_3) 4\text{NO}_3$, dient zur Herstellung der übrigen Salze. Um es zu gewinnen, erhitzt man 5 g Chloropurpureorhodiumchlorid mit 50 ccm Wasser und 30 ccm 7 proc. Natronlauge bis zur völligen Lösung. Dieselbe enthält nun basisches Roseochlorid. Nach dem Erkalten versetzt man die Flüssigkeit mit 10 g krystallisirtem Natriumnitrit und darauf mit doppeltverdünnter Salpetersäure. Nach einiger Zeit scheidet sich das Nitrat der Xanthoreihe als weisses Krystallpulver ab. Nach dem Waschen mit verdünnter Salpetersäure und Weingeist und Umkrystallisiren des Salzes aus heissem Wasser oder Einfiltriren der Lösung in concentrirte Salpetersäure erhält man dasselbe in reinem Zustande. Die anscheinend octaëdrischen, mit dem entsprechenden Kobaltsalz isomorphen Krystalle sind wie die des letzteren Salzes schlecht ausgebildet. Beim Erhitzen des trocknen Salzes auf 100° erleidet dasselbe keine Veränderung, zerfällt aber bei Glühhitze plötzlich unter Feuererscheinung. (Betreffs der schwierigen Bestimmung des Ammoniaks, der salpetrigen und Salpetersäure neben einander, in dem Xanthonitrat s. Orig. S. 411.) In Weingeist und verdünnter Salpetersäure ist das Salz nicht, in kaltem Wasser schwer, in kalter, concentrirter Salpetersäure und ebenso in heissem Wasser leicht löslich. In letzterer Lösung wird das Salz selbst nach längerem Kochen nicht verändert. Auch nach dem Kochen mit concentrirter Ammoniakflüssigkeit oder Natronlauge krystallisirt das Nitrat aus der erkalteten Lösung unverändert aus. Ebenso verhält es sich gegen Schwefelammonium. Beim Kochen der Lösung des Nitrats in concentrirter Salpetersäure ent-

wickelt sich salpetrige Säure und das Nitrat der Nitratoreihe scheidet sich aus: die Umwandlung ist indess erst nach langem Kochen vollständig. Kocht man die wässrige Lösung des Xanthosalzes mit verdünnter Salzsäure, so entwickeln sich Stickstoffoxychloride und das Chlorid der Chlororeihe wird abgeschieden. Gewöhnliche Reagentien auf salpetrige Säure, wie Jodkalium, Kaliumpermanganat oder Mercuronitrat, sind wirkungslos gegen dies Salz; selbst concentrirte, kalte Schwefelsäure entwickelt keine salpetrige Säure. Die wässrige Lösung des Nitrats giebt mit einer Lösung von Jod in Jodkalium einen metallglänzenden, braunen Niederschlag von langen, dichroitischen Nadeln. Derselbe ist verschieden von dem in der Sulfatlösung entstehenden Niederschlage.

Das Oxalat, $(\text{NO}_2)_2(\text{Rh}_2 10 \text{NH}_3) 2 \text{C}_2\text{O}_4$, bildet weisse, mikroskopische Prismen. Man erhält dasselbe beim Einfiltriren einer kalt gesättigten Nitratlösung in überschüssige Ammoniumoxalatlösung, wobei die Krystalle sich sofort abcheiden. Beim Erhitzen auf 100° ist das Salz beständig, plötzlich höher erhitzt, zersetzt es sich unter Feuererscheinung. In kaltem Wasser ist es fast unlöslich, schwer löslich in heissem. Gegen verdünnte Salpetersäure zeigt es dasselbe Verhalten wie das Dithionat und Silicofluorid. In warmer, verdünnter Essigsäure ist es löslich; aus dieser Lösung fällt Calciumchlorid Calciumoxalat aus.

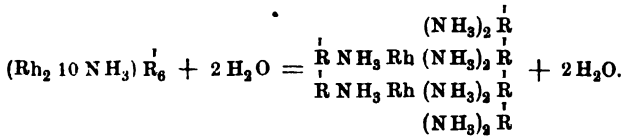
Mit Platinchlorid bildet das Chlorid ein Doppelsalz $(\text{NO}_2)_2(\text{Rh}_2 10 \text{NH}_3) 2 \text{PtCl}_6$. Zur Gewinnung dieses Salzes versetzt man am besten die siedende Lösung des Nitrats mit Wasserstoffplatinchlorid. Es scheiden sich millimeterlange, chamoisgelbe Nadeln ab, welche äusserst wenig in kaltem Wasser löslich und, auf 100° erhitzt, beständig sind.

Siliciumfluoriddoppelsalz, $(\text{NO}_2)_2(\text{Rh}_2 10 \text{NH}_3) 2 \text{SiF}_6$. Filtrirt man eine kalt gesättigte Nitratlösung in überschüssige Siliciumfluorwasserstoffsäure, so scheidet sich das Salz als schneeweisser, seidenglänzender, aus mikroskopischen Tafeln bestehender Niederschlag ab. Das Salz ist den entsprechenden Chlor- und Bromosalzen sehr ähnlich. Auf 100° erhitzt, verändert es sich nicht. Kalte, verdünnte Salpetersäure fällt wieder das Nitrat.

Wie in der Chlororeihe, so kommen auch in der Xanthoreihe zwei Sulfate, ein saures und ein normales, vor, vollkommen analog den betreffenden Chlorosalzen. a) Saures Sulfat, $(\text{NO}_2)_2(\text{Rh}_2 10 \text{NH}_3) 2 \text{SO}_4 + 3 \text{H}_2\text{SO}_4$. Das Salz bildet sich beim Zusammenreiben des Chlorids dieser Reihe mit kalter, concentrirter Schwefelsäure; hierbei entwickelt sich reichlich Salzsäure, aber keine Stickstoffoxyde. Versetzt man, sobald die Gasentwicklung beendet ist, unter Kühlen die Masse mit 12 Thln. Wasser, so entstehen lange, farblose Nadeln. Durch Auflösen derselben in nicht zu vielem siedendem Wasser und Einfiltriren der Lösung in die gleiche Menge verdünnter Schwefelsäure und Versetzen dieser Flüssigkeit mit Weingeist und Erwärmen bis zum Auflösen eines entstandenen Niederschlages erhält man beim Erkalten das reine Salz. Auf ähnliche Weise erhält man das saure Sulfat aus dem Nitrat. So erhalten, bildet das Salz lange, farblose Nadeln, welche sich bei 100° nicht verändern, wohl aber langsam bei 120° . Dasselbe lässt sich aus verdünnter, heisser Schwefelsäure umkrystallisiren. b) Normales Sulfat $(\text{NO}_2)_2(\text{Rh}_2 10 \text{NH}_3) 2 \text{SO}_4$. Das aus der Lösung des Salzes a) in heissem Wasser mittelst Alkohol abgeschiedene Salz wird, nach Entfernung der freien Säure durch Waschen mit Wasser und Weingeist, nochmals in heissem Wasser gelöst und die Lösung mit Alkohol versetzt bis zum Eintritt einer schwachen Trübung. Bei langsamem Erkalten krystallisirt das reine Salz in langen, breiten, farblosen, glänzenden Nadeln aus. Auf 100° erhitzt, erleidet es keine Veränderung, decrepirt aber plötzlich bei stärkerem Erhitzen. In kaltem Wasser löst es sich langsam, in heissem leicht. Mit einer Lösung von Jod in Jodkalium versetzt, scheidet sich aus der wässrigen Lösung des Sulfats ein dunkelgrüner, cantharidenglänzender, aus mikroskopischen, rectangulären Prismen bestehender Niederschlag ab, welcher dem auf dieselbe Weise aus einer Lösung des Xanthokobaltchlorids erhaltenen Niederschlage vollkommen ähnlich ist. Die Krystalle sind dichroitisch (|| dunkelblutroth, + undurchsichtig) und bestehen wahrscheinlich aus einem Perjodid.

b. Roseorhodiumsalze¹¹⁾

enthalten auf 2 At. Rhodium 10 Mol. Ammoniak, 2 Mol. Constitutionswasser und 6 Aeq. elektronegativer Radicale, welche letztere untereinander gleichwerthig sind. Silbersalze entziehen den Halogenverbindungen schon in der Kälte alle 6 Halogenatome. Auf 100° erhitzt, gehen sie unter Verlust der beiden Moleküle Constitutionswasser in Purpureosalz über. (Das Sulfatplatinchlorid-Doppelsalz und das Natriumpyrophosphat-Doppelsalz machen hiervon eine Ausnahme.) Ihre Constitution lässt sich durch folgende allgemeine Formel ausdrücken:



Schon Claus⁴⁾ hat das hierher gehörige Hydrat in Händen gehabt und durch Neutralisation desselben mit Säuren das Carbonat und Sulfat dargestellt; das von ihm beschriebene Nitrat scheint Nitratpurpureonitrat gewesen zu sein (s. dieses). Nach Jörgensen¹¹⁾ erhält man die Roseosalze durch Kochen der Purpureosalze mit Natronlauge, theilweise auch mit Ammoniak. Auch bei längerem Stehen oder Kochen der wässerigen Lösung der Purpureohydrate gehen dieselben, mit Ausnahme des Xanthonitrats, ohne Ammoniakverlust in ein Gemisch von Roseosalz und Roseohydrat über. Die Base, $(\text{Rh}_2 10 \text{NH}_3)(\text{OH})_6$, erhält man nach Claus⁴⁾ durch mehrtägiges Digeriren des Chlorochlorids mit frisch gefälltem Silberoxyd und Verdunstenlassen der stark alkalischen, gelben Flüssigkeit im leeren Raum als gelbe, zerfällische Masse. Nach Jörgensen erhält man eine Lösung des Hydrats durch längeres Erhitzen des Chloropurpureohydrats auf dem Wasserbade und durch Behandlung des so entstandenen Gemisches von Roseochlorid und Roseohydrat mit frisch gefälltem Silberoxyd. Die stark alkalische gelbe Lösung verhält sich wie eine starke Base, fällt Metallhydroxyde und treibt Ammoniak aus seinen Salzlösungen aus. Durch Neutralisiren mit Säuren erhält man die entsprechenden Salze. Das Verhalten der Salzlösungen gegen Reagentien ist folgendes: Verdünnte Salpetersäure, unvollständige Abscheidung des Nitrats. Concentrirte Salzsäure, in grosser Menge zugesetzt, fällt das Chlorid; verdünnte Bromwasserstoffsäure, das Bromid. Festes Jodkalium bewirkt völlige Abscheidung des Jodids, während verdünnte Schwefelsäure körnig-krySTALLINISCHES Sulfat, Kieselfluorwasserstoffsäure sofort, selbst aus verdünnter Lösung des Nitrats, Fluorsilicatsnitrat fällt. Die erwähnten Niederschläge sind weiss oder schwach gelblich. Wasserstoffplatinchlorid scheidet aus der Nitratlösung orangegelbes Platinchloridnitrat aus; dasselbe Reagens, mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, fällt seidenglänzendes, chamoisgelbes Sulfatplatinchlorid. Wasserstoffgoldchlorid fällt seidenglänzende Nadeln des betreffenden Doppelsalzes. Natriumquecksilberchlorid, reichlicher, schneeweisser, seidenglänzender, blättriger Niederschlag; Ammoniumoxalat weisses, krySTALLINISCHES Oxalat. Natriumorthophosphat kein Niederschlag; Natriumpyrophosphat weisser, amorpher, im Ueberschuss löslicher Niederschlag. Aus dieser Lösung krySTALLISIREN nach einiger Zeit seidenglänzende, sechsseitige Tafeln von Natriumroseorhodiumpyrophosphat aus (Unterschied von Purpureosalzen). Natriumdithionat kein Niederschlag (Unterschied von Purpureosalzen). Kaliumchromat, nadelförmiger, chromgelber, Kaliumdichromat nach einiger Zeit krySTALLINISCHER, ziegelbrauner Niederschlag. Ferrocyankalium scheidet, in geringer Menge zugesetzt, dünne Nadeln ab, welche im Ueberschuss des Fällungsmittels löslich sind. Aus dieser Lösung scheiden sich allmählig scharf ausgebildete, unregelmässige, hemiedrische Krystalle ab. Ferricyanalkalium fällt aus neutraler oder schwach saurer Lösung noch bei 400facher Verdünnung rothbraune, augitähnliche, durchscheinende, gelbe Prismen (Unterschied von Purpureosalzen). Kobaltidcyanalkalium und Chromicyanalkalium geben ähnliche, nur etwas heller gefärbte Niederschläge. Folgende Salze sind von Jörgensen näher untersucht:

Das Bromid, $(\text{Rh}_2 10 \text{NH}_3 2 \text{H}_2\text{O}) \text{Br}_6$. Zur Darstellung versetzt man die Lösung des Roseonitrats oder eine kochende Lösung des Chloropurpureochlorids in Natronlauge mit concentrirter Bromwasserstoffsäure. Das Salz scheidet sich in kleinen, blaugelben Octaëdern oder sechsseitigen Tafeln aus. Aus heissem Wasser kann es nicht umkrySTALLISIRT werden, ohne sofort in Purpureosalz überzugehen. In kaltem Wasser ist das Salz leicht löslich, kann aber aus dieser Lösung nicht umkrySTALLISIRT werden, da es bereits beim Verdunsten derselben über concentrirter Schwefelsäure in Bromobromid übergeht. Sogar das trockne Salz verliert nach langem Liegen über concentrirter Schwefelsäure sein Wasser und geht in Bromobromid über. Die wässerige Lösung giebt ausser den oben erwähnten Reactionen noch folgende: Mit Natriumplatinbromid sofort beim Schütteln einen zinnoberrothen Niederschlag, der unter dem Mikroskop sich als ein Gemenge von sechsseitigen Prismen und quadratischen Tafeln zu erkennen giebt. Zufolge der Isomorphie mit den beiden entsprechenden Kobaltbromiden besteht der Niederschlag aus $(\text{Rh}_2 10 \text{NH}_3 2 \text{H}_2\text{O}) \text{Br}_2 2 \text{PtBr}_6 + 2 \text{H}_2\text{O}$ und $(\text{Rh}_2 10 \text{NH}_3 2 \text{H}_2\text{O}) 3 \text{PtBr}_6 + 4 \text{H}_2\text{O}$. Ein Gemisch von Wasserstoffgoldchlorid mit Magnesiumsulfat-

lösung erzeugt einen fast schwarzen, metallglänzenden Niederschlag von rechteckigen, stark dichroitischen Tafeln (|| dunkelblauviolett, + hellgelblich), nach Analogie mit dem entsprechenden Roseokobaltsalz, aus $(\text{Rh}_2 10 \text{NH}_3 2 \text{H}_2\text{O}) 2 \text{SO}_4 \cdot 2 \text{AuBr}_4$ bestehend.

Das Carbonat, $(\text{Rh}_2 10 \text{NH}_3 2 \text{H}_2\text{O}) 3 \text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O}$, wurde bereits von Claus erhalten durch Einleiten von Kohlensäure in die Lösung des Hydrats. Beim Eindampfen erhält man eine weisse, luftbeständige Krystallmasse. Dieselbe ist in Alkohol unlöslich, in Wasser leicht löslich. Die Lösung reagirt stark alkalisch.

Das Kobaltidcyanid, $(\text{Rh}_2 10 \text{NH}_3 2 \text{H}_2\text{O}) \text{Co}_2 \text{Cy}_{12}$. Eine mit verdünnter Schwefelsäure schwach übersättigte Lösung des Hydrats wird mit einer kalten Lösung von Kaliumkobaltdicyanid versetzt; aus dieser Lösung krystallisirt nach einiger Zeit das Salz in blassgelben, kleinen, luftbeständigen Krystallen aus.

Das Nitrat, $(\text{Rh}_2 10 \text{NH}_3 2 \text{H}_2\text{O}) 6 \text{NO}_3$, erhält man durch Versetzen der concentrirten Lösung des Hydrats mit 2 bis 3 Vol. halbverdünnter Salpetersäure. Es entsteht ein weisser, glänzender Niederschlag des Nitrats, welcher durch Waschen mit verdünnter Salpetersäure und Weingeist gereinigt wird. Die Mutterlauge enthält noch Nitrat und kann zur Gewinnung von Nitratpurpureonitrat benutzt werden. Das Salz bildet mikroskopische, quadratische Tafeln. Dieselben sind in kaltem Wasser ziemlich leicht löslich und werden aus dieser Lösung durch concentrirte Salpetersäure in sechsstrahligen Prismenaggregaten ausgeschieden. Das Salz ist luftbeständig und geht, auf 100° erhitzt, unter Wasserverlust in Nitratpurpureonitrat über. Das Nitratplatinchlorid, $(\text{Rh}_2 10 \text{NH}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}) 2 \text{NO}_3 \cdot \text{PtCl}_4 + 2 \text{H}_2\text{O}$, bildet orangefarbene, verwachsene Prismen, welche man durch Füllen der Nitratlösung mit Platinchlorid-Chlorwasserstoff erhält.

Das Orthophosphat, $(\text{Rh}_2 10 \text{NH}_3 2 \text{H}_2\text{O}) 3 \text{HPO}_4 + 4 \text{H}_2\text{O}$. Man gewinnt dies Salz aus einer mit 10 proc. Phosphorsäure versetzten Lösung des Hydrats. Es bildet hellgelbe, dem entsprechenden Kobaltsalz isomorphe Krystalle. In kaltem Wasser ist das Salz sehr schwer löslich, wenig leichter in heissem Wasser. Das Salz schmilzt unter Wasser bei einer Temperatur unter 100° (s. auch Claus) zu einer öligen Flüssigkeit.

Rhodiumnatriumpyrophosphat, $(\text{Rh}_2 10 \text{NH}_3 2 \text{H}_2\text{O}) 2 \text{P}_2\text{O}_7 \cdot \text{Na} + 23 \text{H}_2\text{O}$. Man versetzt die mit Salzsäure neutralisirte Lösung des Hydrats mit Natriumpyrophosphat, bis der hierbei entstandene, amorphe, weisse Niederschlag wieder gelöst ist, und rührt dann heftig um. Es bildet sich neuerdings ein reichlicher, schneeweisser, seidenglänzender Niederschlag von sechsseitigen Tafeln. Dieselben sind in kaltem Wasser sehr schwer, in verdünnten Säuren leicht löslich. Das Salz verwittert nicht, verliert aber neben concentrirter Schwefelsäure nach fast halbjährigem Stehen, beim Erhitzen auf 100° , schon nach einigen Stunden 23 Mol. Wasser. Die 2 Mol. Constitutionswasser verliert es bei dieser Temperatur nicht.

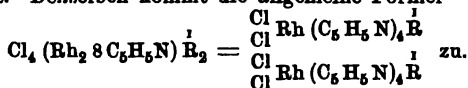
Sulfat, $(\text{Rh}_2 10 \text{NH}_3 2 \text{H}_2\text{O}) 3 \text{SO}_4 + 3 \text{H}_2\text{O}$. Bereits Claus erhielt dies Salz durch Neutralisiren des Hydrats mit Schwefelsäure und giebt den Gesamtwassergehalt auf nur 3 Mol. an. Jörgensen stellt das Salz ebenfalls aus dem Hydrat dar und fällt die Lösung desselben durch Zusatz von wenig Weingeist. Das Salz bildet ein weisses, krystallinisches Pulver (nach Claus gelblichweiss), welches in kaltem Wasser schwer löslich ist und aus heissem Wasser ohne Zersetzung umkrystallisirt werden kann. Es bildet, so erhalten, grosse, quadratische Prismen. Bei 100° verliert es $4\frac{1}{2}$ Mol. Wasser und ist dann in kaltem Wasser leicht löslich. Aus ihrem Verhalten gegen Reagentien zu schliessen, enthält diese Lösung wenig Luteorhodiumsulfat neben hauptsächlich Sulfatpurpureosulfat (?). Die Entstehung des Luteorhodiumsulfats könnte doch nur erklärt werden durch Zerfall von 2 Mol. Roseosulfat in 1 Mol. eines Doppelsulfats von Luteosulfat und Tetraminsulfat, wie es Jörgensen für die entsprechende Kobaltverbindung dargethan hat, $2[(\text{Rh}_2 10 \text{NH}_3 2 \text{H}_2\text{O}) 3 \text{SO}_4 + 3 \text{H}_2\text{O}] = \text{Rh}_2 8 \text{NH}_3 \cdot 3 \text{SO}_4 + (\text{Rh}_2 12 \text{NH}_3 \cdot 3 \text{SO}_4 + 6 \text{H}_2\text{O}) + 4 \text{H}_2\text{O}$. Aus der wässerigen Lösung erhält man durch Jodkalium ein gelblichweisses, schweres Krystallpulver von Roseojodid-sulfat $(\text{Rh}_2 10 \text{NH}_3 2 \text{H}_2\text{O}) \text{J}_2 2 \text{SO}_4$, welches in Wasser wenig, in Ammoniak leicht löslich ist. Das Sulfatplatinchlorid, $(\text{Rh}_2 10 \text{NH}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}) 2 \text{SO}_4 \cdot \text{PtCl}_4$. Eine verdünnte Lösung des Sulfats versetzt man mit einer Lösung der berechneten Menge Wasserstoffplatinchlorid; es entsteht ein Niederschlag von seidenglänzenden, chamoisgelben, sechsseitigen, mit den entsprechenden Roseo- und Luteosalzen des Kobalts und Chroms isomorphen Tafeln. Das Salz ist in kaltem Wasser und Weingeist fast unlöslich und verliert bei 100° kein Wasser.

II. Rhodiumpyridinbasen.

Die unten beschriebenen Verbindungen entsprechen in ihrer Zusammensetzung den betreffenden Kobalt- und Chromsalzen analogen, bisher noch nicht dargestellten Tetraminrhodiumverbindungen und wurden von Jörgensen zur Entscheidung der Frage, ob die Ammoniakverbindungen der hexavalenten Metallatome als primäre, secundäre oder tertiäre aufzufassen seien, dargestellt (s. hierüber Art. Platinbasen). Von den vielen möglichen Reihen dieser Pyridinverbindungen hat Jörgensen nur die

Dichlortetrapyridinrhodiumverbindungen⁹⁾

näher untersucht. Denselben kommt die allgemeine Formel



Die Base, $\text{Cl}_4 (\text{Rh}_2 8 \text{C}_5\text{H}_5\text{N}) (\text{OH})_2$, erhält man aus dem Chlorid durch Zusammenreiben desselben mit frisch gefälltem Silberoxyd und Wasser. Hierbei entsteht eine stark alkalische Flüssigkeit, welche das Hydrat enthält. Dasselbe treibt Ammoniak schon in der Kälte aus seinen Salzen aus; durch Neutralisation mit Säuren erhält man die entsprechenden Salze. Diese Salzlösungen geben folgende Reactionen. Verdünnte Salpetersäure, Salzsäure, Bromwasserstoffsäure und Jodkaliumlösung erzeugen, selbst in geringer Menge zugesetzt sofort, Schwefelsäure und Kieselfluorwasserstoffsäure erst nach einiger Zeit, krystallinische, hellgelbe Niederschläge der entsprechenden Salze. Quecksilberchlorid färbt gelblichweisses, krystallinisches, Ferricyankalium gelbes, krystallinisches, Wasserstoffplatinchlorid chamoisgelbes, krystallinisches, Goldchlorid schwefelgelbes, käsiges Doppelsalz. Kaliumchromat bewirkt unvollständige Abscheidung gelber, Kaliumdichromat orangegeletter Krystalle. Natriumdititionat, unvollständige Fällung fast farbloser, mikroskopischer Tafeln; Rhodankalium giebt einen weissen, voluminösen Niederschlag. Silbernitrat scheidet nur aus den Halogensalzen 2 At. Halogen ab, während die übrigen Salzlösungen nicht gefällt werden. Folgende Salze sind von Jörgensen näher untersucht:

Das Bromid, $\text{Cl}_4 (\text{Rh}_2 8 \text{C}_5\text{H}_5\text{N}) \text{Br}_2$, wird wie das Nitrat aus dem Chlorid erhalten und ist letzterem sehr ähnlich in Farbe und Form (s. unten).

Das Chlorid, $\text{Cl}_4 (\text{Rh}_2 8 \text{C}_5\text{H}_5\text{N}) \text{Cl}_2$, dient als Ausgangsmaterial zur Gewinnung der übrigen Salze. Zur Darstellung des Chlorids löst man reines Rhodiumzink in Königswasser, dampft zur Trockne, nimmt mit Wasser auf und versetzt mit 20 Mol. Pyridin auf 2 At. Rhodium. Setzt man weniger Pyridin zu, so entsteht ein Niederschlag, der im Ueberschuss löslich ist. Nach etwa zweistündigem Erhitzen wird die Lösung gelb und das Salz scheidet sich ab. Die Abscheidung wird durch Zusatz von concentrirter Salzsäure vervollständigt. Nachdem die abgeschiedenen Krystalle mit verdünnter Salzsäure und kaltem Wasser gewaschen sind, werden sie aus heissem Wasser umkrystallisirt. Das so gewonnene Salz bildet flache, glänzende, hellgelbe, oft centimeterlange Nadeln, bestehend aus mikroskopischen, dünnen, rhombischen Tafeln von 64°. Das bei 100° getrocknete Salz behält seinen Glanz. In kaltem Wasser ist es schwer, in heissem Wasser und Weingeist leicht, in Aether und kalter Salzsäure nicht löslich. Aus heisser, concentrirter Salzsäure kann es unverändert umkrystallisirt werden. Bei langem Erhitzen auf 100° tritt nur geringer Pyridingeruch auf, und es gelingt nicht, Rososalze zu erzeugen. Bei stärkerem Erhitzen schmilzt das Salz zu einem schwarzen Oel und hinterlässt beim Glühen weisses Rhodium. In siedender Natronlauge ist das Chlorid löslich und zersetzt sich erst, wie auch beim Digeriren mit viel Ammoniak, nach längerem Kochen unter Auftreten von starkem Pyridingeruch. Uebersättigt man die ammoniakalische Lösung mit überschüssiger Salzsäure, so scheidet sich Chloropurpureorhodiumchlorid ab. Beim Zusammenreiben mit concentrirter Schwefelsäure entweichen nur 2 Mol. Salzsäure.

Platinchloriddoppelsalz, $\text{Cl}_4 (\text{Rh}_2 8 \text{C}_5\text{H}_5\text{N}) \text{PtCl}_6$. Man filtrirt eine gesättigte Lösung des Chlorids in Natriumplatinchloridlösung. Das Salz scheidet sich sofort als seidenglänzendes, chamoisgelb gefärbtes Krystallpulver ab. In kaltem Wasser ist es schwer löslich; in Weingeist und, wie es scheint, auch in kalter Salzsäure ist es fast unlöslich. Concentrirte heisse Salzsäure löst die Verbindung unter Zersetzung; beim Erkalten scheidet sich das Dichlororhodium ab.

Das Nitrat, $\text{Cl}_4 (\text{Rh}_2 8 \text{C}_5\text{H}_5\text{N}) 2 \text{NO}_3$, wird durch Einfiltriren der Lösung des Chlorids in verdünnte Salpetersäure als krystallinischer Niederschlag erhalten.

Das durch Waschen mit verdünnter Salpetersäure und kaltem Wasser gereinigte Salz wird aus heissem Wasser umkrystallisirt und bei 100° getrocknet. Es bildet eine hellgelbe, krystallinische Masse, die in Weingeist leicht, in Wasser schwerer löslich ist als das Chlorid.

Das Sulfat, $\text{Cl}_2(\text{Rh}_2 8\text{C}_6\text{H}_5\text{N})\text{SO}_4$, wird wie das Nitrat aus dem Chlorid durch Einfiltriren dessen Lösung in verdünnte Schwefelsäure erhalten. Reibt man das trockne Chlorid mit concentrirter Schwefelsäure zusammen und nimmt die Masse, nachdem die Chlorwasserstoffentwicklung beendet ist, mit warmem Wasser auf, so entsteht ebenfalls eine Lösung, welche beim Erkalten das Sulfat abscheidet. Das Salz bildet helle, gelbe, dünne, rhombische Blättchen, welche in Wasser ziemlich löslich sind. W. F.

Rhodiumblei s. Art. Rhodiumlegirungen.

Rhodiumchloride. 1) Rhodiumchlorür¹⁾ (?) RhCl_2 . Nach Berzelius²⁾ erhält man dies Salz beim Behandeln des schwarzbraunen, wasserfreien Rhodiumsesquioxydhydrats, $\text{Rh}_2(\text{OH})_6$, mit Salzsäure als unlösliches, graurothes oder schmutzig violettes Pulver, welches gelindes Erhitzen erträgt, und beim Glühen im Wasserstoffstrome 60 Proc. Rhodium liefert (ber. 59,52). Nach Fellenberg¹⁾ entsteht es beim Glühen von Rhodiumsulfür im Chlorstrome (?) als rosenrothes Pulver, welches in Wasser, Salzsäure und Salpetersäure unlöslich ist und durch Alkalilauge nicht zersetzt wird. Claus³⁾ und Leidié⁷⁾ stellen die Existenz des Chlorürs in Abrede; nach letzterem erhält man auf dem von Fellenberg eingeschlagenen Wege kein Product von constanter Zusammensetzung.

Rhodiumchlorürsalmiak $\text{Rh}_2\text{Cl}_4 \cdot 8\text{NH}_4\text{Cl} + 7\text{H}_2\text{O}$ (?). Wilm⁵⁾ will dasselbe aus einer stark mit Königswasser und Chlorammonium versetzten Lösung des Sesquichlorids erhalten haben (?). Das Salz ist unzweifelhaft identisch mit dem von Leidié⁷⁾ dargestellten Rhodiumammoniumchlorid-Ammoniumnitrat, mit dem es im Rhodium-, Ammonium- und Chlorgehalte genau übereinstimmt (s. unten).

2) Rhodiumchlorürchlorid (?), Rh_2Cl_6 . Nach Berzelius²⁾ soll dasselbe durch Glühen von Rhodium im Chlorstrom entstehen. Existirt nach Claus³⁾ und Leidié⁷⁾ nicht.

3) Rhodiumsesquichlorid. a) Wasserfreies Salz, Rh_2Cl_6 . Die beste Darstellungsweise ist nach Leidié⁷⁾ folgende: Man erhitzt die krystallisirte Verbindung des Rhodiums mit Zinn, RhSn_3 , bei 440° im trocknen Chlorstrom im Schiffchen, bis kein Zinnchlorid mehr entweicht. Man lässt im Chlorstrom erkalten und verdrängt dann das Chlor durch Kohlensäure. Im Schiffchen befindet sich das Chlorid in Krystallen von der Form des angewendeten Rhodiumzinns. Auch durch Erhitzen des gut getrockneten, von Wasser befreiten Rhodiumsalmiaks in trockenem Stickstoff auf 440° erhält man das ziegelrothe, wasserfreie Chlorid. Jörgensen⁴⁾ stellt es durch Glühen des Chloropurpureochlorids im Chlorstrom dar. Nach dem Verfahren von Claus³⁾, Glühen von fein zertheiltem Rhodium unter öfterem Umrühren im Chlorstrome erhält man nach Leidié kein Product von constanter Zusammensetzung, da das gebildete Rhodiumchlorid sich bei der hohen Temperatur, die man anwenden muss, immer wieder theilweise zersetzt. Auch der Angabe von Claus, dass man Rhodiumchlorid erhalte durch Behandeln eines Rhodium-Alkalichlorids mit concentrirter Schwefelsäure, wobei Alkalisulfat in Lösung gehe und Rhodiumchlorid zurückbleibe, tritt Leidié entgegen; man erhält nach Letzterem auf diese Weise nur gelbes Rhodiumsulfat. Das Chlorid stellt ein ziegelrothes Krystallpulver dar, welches nach Jörgensen⁴⁾ nicht merklich flüchtig ist und erst bei starker Rothgluth Chlor abgibt. Von Wasserstoff wird es nur langsam bei schwacher Glühhitze reducirt. Von concentrirter Salzsäure und Salpetersäure wird es nicht gelöst. Concentrirte Schwefelsäure verwandelt es beim Sieden unter Salzsäureentwicklung in gelbes Sulfat (Claus). Durch Kochen mit concentrirter Kalilösung wird es gelb gefärbt und bei darauf folgender Behandlung mit concentrirter Salzsäure geht etwas des Salzes in Lösung (Claus³⁾).

b) Wasserhaltiges Salz, $\text{Rh}_2\text{Cl}_6 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. Eine rothe Lösung des Chlorids erhält man nach Claus³⁾ durch Auflösen des frisch gefällten gelben Rhodium-

Rhodiumchloride: 1) Gmel.-Kraut 3, S. 1268, 1274, 1275. — 2) Berzelius, Ann. Phys. 13, S. 437. — 3) Claus, Beiträge z. Chem. d. Platinmetalle, Dorpat 1854; i. A.: JB. 1855, S. 423. — 4) Jörgensen, J. pr. Chem. [2] 27, S. 433. — 5) Wilm, Ber. 1883, S. 3033. — 6) Vincent, Compt. rend. 101, p. 322; i. A.: J. pr. Chem. [2] 33, S. 207. — 7) Leidié, Compt. rend. 106, p. 1076; i. A.: Chem. Centr. 1888, S. 825; Compt. rend. 107, p. 234; i. A.: Chem. Centr. 1888, S. 1167. — 8) Bunsen, Ann. Chem. 146, S. 276.

hydroxyds in Salzsäure, nach Berzelius²⁾ durch Versetzen der Lösung des Kaliumrhodiumchlorids mit Kieselfluorwasserstoffsäure. Beim Eindampfen bleibt die Verbindung als dunkelrothe, glasige Masse zurück. Dieselbe zerfliesst an der Luft und ist in Wasser und Alkohol leicht, in Aether nicht löslich. Sie verliert erst bei nahezu Glühhitze das Wasser und wird unlöslich; höher erhitzt, zerfällt sie in Chlor und Metall.

Ammonium-Rhodiumchloride, Rhodiumsalmiak sind zwei bekannt mit verschiedenem Salmiak- und Wassergehalt. 1) $\text{Rh}_2\text{Cl}_6 \cdot 6 \text{AmCl} \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$. Fällt man aus einer Lösung des Natriumchlorid-Rhodiumchlorids das Natriumchlorid mit ranchender Salzsäure aus und versetzt die vom Niederschlage getrennte Flüssigkeit mit concentrirter Salmiaklösung, so krystallisirt nach einiger Zeit das Rhodiumammoniumchlorid aus [Claus⁵⁾, Wilm⁶⁾, Leidié⁷⁾]. Das Salz bildet schiefe, vierseitige, rhombische Säulen mit zweifächiger Zuspitzung, welche von Keferstein⁸⁾ krystallographisch untersucht sind: $\infty P : \infty \bar{P} \infty : \infty P \infty : \infty \bar{P} \infty$; im brachydiagonalen Hauptschnitt: $\infty \bar{P} : \infty \bar{P} = 98^\circ 30'$, $\bar{P} \infty : \bar{P} \infty = 127^\circ 34'$; Axenverhältniss = 0,8617 : 1 : 0,4924. Die Krystalle sind in Wasser und verdünnter Salmiaklösung löslich, in Weingeist unlöslich. 2) $\text{Rh}_2\text{Cl}_6 \cdot 4 \text{AmCl} + 2 \text{H}_2\text{O}$ erhält man durch Erhitzen einer Lösung des Salzes 1) nach Vauquelin¹⁾ in langen, schwarzrothen, glänzenden, vierseitigen Säulen, nach Claus in kurzen Prismen oder hellen, sechseitigen Tafeln, welche in Wasser schwer löslich sind (s. auch Wilm⁶⁾). Leidié⁷⁾ konnte dies Salz nicht erhalten und glaubt, dass Claus und Vauquelin verschiedene Salze in Händen hatten.

Ammoniummethyl-Rhodiumchloride erhält man nach Vincent⁶⁾ durch Versetzen einer Rhodiumchloridlösung mit den entsprechenden Ammoniummethylchloriden. a) Monomethylchlorid, $\text{Rh}_2\text{Cl}_6 \cdot 8 (\text{NH}_2 \text{CH}_3 \text{Cl})$, bildet granatrote, orthorhombische Prismen. b) Dimethylchlorid, $\text{Rh}_2\text{Cl}_6 \cdot 6 [\text{NH}_2 (\text{CH}_3)_2 \text{Cl}] + 3 \text{H}_2\text{O}$, besitzt dieselbe Farbe und Krystallform wie a). c) Trimethylchlorid, $\text{Rh}_2\text{Cl}_6 \cdot 6 [\text{NH} (\text{CH}_3)_3 \text{Cl}] + 9 \text{H}_2\text{O}$, bildet lange, granatrothe Krystalle.

Ammoniumchloridnitrat-Rhodiumchlorid, $\text{Rh}_2\text{Cl}_6 \cdot 6 \text{NH}_4\text{Cl} \cdot 2 \text{NH}_4\text{NO}_3 + 7 \text{H}_2\text{O}$. Versetzt man nach Leidié⁷⁾ eine Lösung von Rhodiumsalmiak mit Salpetersäure und überschüssiger Salmiaklösung, so krystallisiren aus der concentrirten Lösung dem sublimirten Chromchlorid ähnliche, violettrothe Krystalle. Die Analyse der im Vacuum getrockneten Krystalle ergibt die oben angeführte Zusammensetzung. Das Salz ist in Salpetersäure schwer löslich; dies ist Ursache, dass der aus einer salpetersauren Lösung mit Chlorammonium gefällte Platinsalmiak häufig Rhodium enthält. Durch Kochen mit Wasser wird das Salz zersetzt, wobei sich Gase von ähnlicher Zusammensetzung entwickeln, wie bei der Behandlung von Salmiak- oder Ammoniaklösung mit Königswasser.

Bariumrhodiumchlorid, $\text{Rh}_2\text{Cl}_6 \cdot 3 \text{BaCl}_2$, entsteht nach Bunsen⁸⁾ als eine in Wasser lösliche Masse, beim Erhitzen eines Gemenges von Rhodium und Bariumchlorid im Chlorstrom.

Bleirhodiumchlorid, $\text{Rh}_2\text{Cl}_6 \cdot 3 \text{PbCl}_2$. Erhält man durch Füllen einer Rhodiumalkalichloridlösung mit Bleinitrat (Claus⁵⁾).

Natriumrhodiumchlorid, $\text{Rh}_2\text{Cl}_6 \cdot 6 \text{NaCl} + 18 \text{H}_2\text{O}$. 1 Thl. fein zertheiltes Rhodium wird mit 2 Thln. Kochsalz innig gemengt und in einer Porzellanröhre so lange im Chlorstrom auf dunkle Rothgluth erhitzt, bis kein Chlor mehr absorbiert wird. Die dunkelbraune Masse wird mit Wasser ausgezogen und die resultirende Lösung mit Weingeist gefällt. Berzelius²⁾ fand in dem Salze 18 Mol. Wasser, was neuerdings Leidié⁷⁾ bestätigt, welcher die Angabe von Claus, wonach das Salz 24 Mol. Wasser enthalten soll, berichtigt. Das Salz bildet trikline, tief kirschrothe Prismen. Es ist in 1,5 Thln. Wasser mit cochenillerothter Farbe löslich, in Weingeist unlöslich. An der Luft verwittert es leicht; beim Erhitzen schmilzt es im Krystallwasser; die letzten Reste Wasser verliert es erst nahe der Glühhitze. Beim starken Glühen zerfällt es in Metall, Kochsalz und Chlor.

Kaliumrhodiumchloride, 1) $\text{Rh}_2\text{Cl}_6 \cdot 4 \text{KCl} + 2 \text{H}_2\text{O}$. Wird durch Glühen eines Gemenges von 1 Thl. Rhodium mit 1 Thl. Chlorkalium im Chlorstrom wie das Natriumsalz dargestellt; auch beim Versetzen einer Lösung des Natriumrhodiumchlorids mit Chlorkaliumlösung krystallisirt das Salz allmählig aus. Es bildet braune, trikline Prismen, welche in Wasser schwer löslich sind und nicht verwittern. Nach Leidié⁷⁾ enthält es kein Krystallwasser. Beim Glühen zerfällt es in Metall, Chlorkalium und Chlor. 2) $\text{Rh}_2\text{Cl}_6 \cdot 6 \text{KCl} + 6 \text{H}_2\text{O}$ krystallisirt allmählig beim freiwilligen Verdunsten einer mit concentrirter Chlorkaliumlösung versetzten Lösung des Rhodiumchlorids in dunkelrothen, triklinen Prismen, welche an der Luft 3 Mol. Wasser verlieren (Claus). Leidié konnte trotz genauer Befolgung der Vorschrift das Salz nicht erhalten.

Quecksilberchlorür-Rhodiumchlorid, $Rh_2Cl_6 \cdot 3Hg_2Cl_2$, entsteht nach Claus³⁾ als gelber Niederschlag durch Vermischen der Lösung eines Rhodiumalkaliodoppelsalzes mit Mercuronitrat.

Silberchlorid-Rhodiumchlorid, $Rh_2Cl_6 \cdot 6AgCl$, wird nach Claus³⁾ wie das Quecksilberchlorürdoppelsalz durch Fällen mit Silbernitrat als gelber Niederschlag erhalten.

W. F.

Rhodiumcyanide. Rhodiumsesquicyanid, Rh_2Cy_3 . Kocht man nach Martius¹⁾ die Lösung des Kaliumrhodiumcyanids mit concentrirter Essigsäure, so entweicht Cyanwasserstoff und das Cyanid scheidet sich als carminrothes Pulver ab (Unterschied von Iridium).

Rhodiumkaliumcyanid, $Rh_2Cy_3 \cdot 6KCy$. Man erhitzt nach Claus³⁾ 1 Thl. Rhodiumsalmiak mit $1\frac{1}{2}$ Thln. Cyankalium 10 bis 15 Minuten lang im Porzellantiegel zum Schmelzen, laugt die Masse mit heissem Wasser aus und überlässt die Lösung der Krystallisation. Nach Martius¹⁾ erhält man das Kaliumsalz auch durch Glühen von fein zertheiltem Rhodium mit Ferrocyanalkalium. Vierseitige, triklinometrische, durchsichtige, farblose, luftbeständige Prismen, leicht löslich in Wasser, schwer löslich in Weingeist. Von Chlor und Königswasser wird das Salz nur schwierig zersetzt; mit concentrirter Schwefelsäure erhitzt, entweicht Blausäure. Mit Metallsalzen giebt es folgende Niederschläge. Eisensulfat, weiss; Eisenchlorid, hellgelb; Kupfersulfat, himmelblau; Mercuronitrat und Zinksulfat, weiss. Platinchlorid und Bleiacetat geben keine Niederschläge. Beim Versetzen mit Salzsäure und Aether wird kein Rhodiumcyanwasserstoff abgeschieden (Claus).

W. F.

Rhodiumgold, Rhodit, nach del Rio^{*)} ein sprödes, 34 bis 43 Proc. enthaltendes Gold mit dem spec. Gew. = 15,5 bis 16,8 (s. auch Rhodiumlegirungen).

Kf.

Rhodiumjodid, Rh_2J_4 , erhält man nach Jörgensen^{**)} als Nebenproduct bei der Herstellung von Jodopurpureorhodiumjodid (s. d.) in Gestalt einer schwarzen Masse. Nimmt man das verunreinigte Jodojodid mit heissem Wasser auf und filtrirt die Lösung, so bleibt das Jodid auf dem Filter zurück. Die Analyse ergab 21,8 Proc. Rhodium (ber. 21,3 Proc.). Durch Jodkalium entsteht nach Claus^{3**)} in Rhodiumlösungen ein Niederschlag des Jodids, wobei die Lösung sehr dunkel gefärbt wird.

W. F.

Rhodiumlegirungen. Das Metall schmilzt mit Arsen zu einer leichtflüssigen Legirung zusammen¹⁾. Beim Glühen an der Luft bis zur Weissgluth entweicht das Arsen und silberweisses, blasiges, sprödes Metall bleibt zurück. — 1 Thl. Rhodium verbindet sich beim Schmelzen mit 3 Thln. Blei unter Licht- und Wärmeentwicklung. Man erhält einen wismuthfarbigen Regulus, welcher nach Behandlung mit Salpetersäure kleine, glänzende Krystalle von Rh_2Pb und eine schwarze, leichte Masse zurücklässt. In concentrirter Schwefelsäure und Königswasser ist die erstere, aus Nadeln bestehende Verbindung löslich. Die schwarze Masse enthält 63 bis 66 Proc. Rhodium, 15 bis 20 Proc. Blei, 2 bis 3 Proc. Wasser und 15 bis 17 Proc. Sauerstoffverbindungen des Stickstoffs. Bringt man diese Masse in explosive Gasgemische, so bewirkt sie Verpuffung; beim Ueberleiten von Wasserstoff erhitzt sie sich stark; beim Erhitzen an der Luft verliert sie Wasser und verpufft bei 400° unter Entwicklung von Stickstoff und Stickstoffoxyden. Im Vacuum erhitzt, entzündet sie sich unter starkem Erglühen. Dieselbe Erscheinung tritt ein, wenn man zu der im Vacuum über Schwefelsäure getrockneten Substanz plötzlich Luft einströmen lässt [Deville und Debray³⁾, ferner Debray⁴⁾]. — Mit Gold¹⁾ bildet das Rhodium dehnbare, aber schwierig schmelzbare Legirungen, welche bei 4 bis 6 Thln. Gold auf 1 Thl. Rhodium noch Gold-

^{*)} Ann. ch. phys. 29, p. 137. — ^{**)} Jörgensen, J. pr. Chem. 27, S. 468. —

^{3**)} Claus, Beitr. z. Chem. d. Platinmetalle. Dorpat 1854.

Rhodiumcyanide: ¹⁾ Martius, Ann. Pharm. 117, S. 373. — ²⁾ Claus, Ann. Chem. 107, S. 129; Beiträge zur Chem. d. Platinmetalle, Dorpat 1854; i. A.: JB. 1855, S. 444.

Rhodiumlegirungen: ¹⁾ Gmelin-Kraut 3, S. 1276, 1322. — ²⁾ Faraday u. Stodart, Gilb. Ann. 66, p. 197. — ³⁾ Deville u. Debray, Compt. rend. 44, p. 1101; i. A.; J. pr. Chem. 71, S. 371; Ann. ch. phys. [3] 66, p. 385; i. A.: JB. 1859, S. 230; Compt. rend. 90, p. 1195; i. A.: JB. 1880, S. 368; Compt. rend. 94, p. 1557; i. A.: JB. 1882, S. 1387. — ⁴⁾ van Riemsdyk, JB. 1880, S. 1269. — ⁵⁾ Jörgensen, J. pr. Chem. [2] 27, S. 434. — ⁶⁾ Debray, Compt. rend. 104, p. 1470, 1577; i. A.: Ber. 1887, S. 454 R. — ⁷⁾ Bunsen, Ann. Chem. 146, S. 271. — ⁸⁾ Leidié, Compt. rend. 106, p. 1076; i. A.: Chem. Centr. 1888, S. 825.

farbe besitzen; dieselben bedecken sich nach dem Schmelzen beim Erkalten oberflächlich mit einer schwarzen Oxydschicht. In Königswasser sind diese Legirungen unlöslich. Nach van Riemsdyk⁴⁾ zeigt mit Blei geschmolzenes Gold, selbst bei Anwesenheit der geringsten Spuren Rhodium (ebenso wirken Osmium und Iridium), nicht das den Goldbleilegirungen beim Erstarren eigenthümliche Aufblitzen. — Rhodium und Eisen: Nach Faraday und Stoddart²⁾ ist Stahl mit 1 bis 2 Proc. Rhodium härter als gewöhnlicher Stahl; eine Legirung von gleichen Theilen Rhodium und Stahl hat ein spec. Gew. von 9,176, schöne Farbe und sehr glatte, nicht anlaufende Oberfläche. — Eine Legirung von Platin mit 30 Proc. Rhodium ist nach Deville und Debray leichter schmelzbar als reines Rhodium, lässt sich gut bearbeiten und wird von Königswasser nicht angegriffen. Platiniridium, bis zu 5 Proc. Rhodium enthaltend, widersteht Säuren besser als reines Platin; die Legirungen sind sehr hart und steif, doch völlig hämmerbar. Man erhält dieselben nach dem Verfahren von Deville u. Debray³⁾. Eine durch Zusammenschmelzen von Platiniridium-rhodium mit überschüssigem Zinn erhaltene Legirung bleibt in krystallinischem Zustande zurück¹⁾, wenn man der erhaltenen Schmelze durch Salzsäure das überschüssige Zinn entzieht. — Mit Silber bildet das Rhodium eine dehnbare Legirung, welche sich nach dem Schmelzen mit schwarzem Oxydul überzieht; in Salpetersäure ist die Legirung unlöslich¹⁾. — 3 Thle. Wismuth mit 1 Thl. Rhodium zusammengeschmolzen bilden eine in Königswasser unlösliche Legirung (Wollaston¹⁾). — Von Zink wird compactes Rhodium nach Jörgensen⁵⁾ nur oberflächlich angegriffen, feinpulveriges oder gesintertes Metall indess löst sich leicht in schmelzendem Zink. Die Vereinigung beider Metalle findet nach Deville u. Debray unter so starker Wärmeentwicklung statt, dass sich ein Theil des Zinks verflüchtigt. Um ein schnelles Auflösen des Platinmetalles zu bewirken, ist es nach Bunsen⁷⁾ zweckmässig, auf das schmelzende Zink von Zeit zu Zeit etwas Salmiak aufzustreuen. Das entstehende Chlorzink löst die das Zink bedeckende Schicht von Zinkoxyd unter Bildung von basischem Chlorzink auf; man erhält eine blanke, Quecksilber ähnliche Oberfläche, welche, so lange genügend Chlorzink vorhanden ist, vor Oxydation geschützt ist. Behandelt man den vor völligem Erkalten aus dem Tiegel entfernten Regulus mit Salzsäure, so geht das überschüssige Zink in Lösung und eine krystallinische Verbindung, Zn_2Rh , bleibt zurück (Deville und Debray); erhitzt man dieselbe im Vacuum auf 400° , so verpufft sie ohne merkliche Gasentwicklung und wird in Königswasser unlöslich. Behandelt man die Legirung jedoch vor dem Erhitzen mit Salpetersäure, so ist die Verpuffung erheblich stärker und findet unter Entwicklung von Stickstoffoxyden statt. Die Bindung der Salpetersäure führt Debray auf Capillarercheinungen zurück. Rhodiumzink ist in Königswasser und nach Jörgensen auch in bromhaltiger Bromwasserstoffsäure löslich. — Rhodiumzinn von der Zusammensetzung Rh_2Sn_3 erhält man nach Debray⁶⁾ durch Zusammenschmelzen von 1 Thl. fein zertheiltem Rhodium mit 30 bis 50 Thln. Zinn und darauf folgendem, 12- bis 15stündigem Behandeln des Regulus mit mässig verdünnter Salzsäure bei 0° . Die Legirung bildet metallglänzende Krystalle und wird beim Behandeln mit concentrirter Salzsäure in schwarze, graphitartige Schuppen verwandelt. Im Wasserstoffstrom erhitzt sich die Masse und entzündet explosive Gasgemische. Ihr Verhalten ist dem der Bleilegirung ganz gleich. Im trocknen Chlorstrom erhitzt, entweicht Zinnchlorid, und Rhodiumsesquichlorid bleibt zurück (Leidié⁸⁾). W. F.

Rhodiummercaptid s. Rhodiumsulfide.

Rhodiummethyammoniumchloride s. Rhodiumchloride.

Rhodiumoxyde. 1) Rhodiumoxydul, RhO , erhält man nach Wilm⁸⁾ durch Glühen von fein gepulvertem Rhodium im Luftstrom, wobei dasselbe unter Aufnahme von 12,96 Proc. Sauerstoff (Theorie 13,44 Proc.) in ein schwarzes Pulver übergeht. Das durch Erhitzen des Sesquihydroxyds, $\text{Rh}_2(\text{OH})_3$, erhaltene, metal-

Rhodiumoxyde: 1) Gmelin-Kraut 3, S. 1261. — 2) Fischer, Ann. Phys. 18, S. 257.

— 3) Fremy, Ann. ch. phys. [3] 44, p. 385; i. A.: JB. 1855, S. 422. — 4) Claus, Beiträge z. Chem. d. Platinmetalle, Dorpat 1854; i. A.: JB. 1855, S. 423; J. pr. Chem. 76, S. 24; 80, S. 282; 85, S. 129; JB. 1862, S. 697. — 5) Gibbs, Sill. Am. J. [2] 34, p. 341; i. A.: J. pr. Chem. 91, S. 171. — 6) Deville u. Debray, Ann. ch. phys. [3] 61, p. 83. — 7) Bunsen, Ann. Chem. 146, S. 278. — 8) Wilm, Ber. 1882, S. 2225. — 9) Jörgensen, J. pr. Chem. 27, S. 446. — 10) Krüss, Ann. Chem. 238, S. 73. —

11) Leidié, Compt. rend. 107, p. 234; i. A.: Chem. Centr. 1888, S. 1167.

lich aussiehende, graue Pulver ist nach Claus⁴⁾ ebenfalls Oxydul. Nach Deville und Debray⁶⁾ erhält man diese Verbindung, mit Bleioxyd verunreinigt, durch Cupellieren einer Rhodiumbleilegirung und Ausziehen der gebildeten Krystallmasse mit Salpetersäure. Gegen Säuren verhält sich das Oxydul indifferent.

Rhodiumoxydulsulfat, RhSO_4 , will Berzelius¹⁾ durch gelindes Erhitzen des Schwefelrhodiums an der Luft, oder durch Erhitzen des Oxydhydrats mit Schwefelsäure als schwarzes Pulver erhalten haben (?).

2) Rhodiumoxyduloxyd, $2\text{RhO} \cdot \text{Rh}_2\text{O}_3$, wird nach Berzelius durch Zersetzen von Rhodiumchlorürchlorid mit kochendem Kali als gallertartiges, gelbbraungraues Hydrat erhalten, welches sich in überschüssiger Kalilauge mit gelber Farbe löst. Claus⁴⁾ bestreitet die Existenz desselben.

3) Rhodiumsesquioxyd, Rh_2O_3 , erhält man nach Fremy⁸⁾ durch Glühen von Natriumrhodiumchlorid im Sauerstoffstrome, oder nach Claus⁴⁾ durch Erhitzen von Rhodiumnitrat im Platintiegel, bis keine Stickstoffoxyde mehr entweichen. Nach Fremy⁸⁾ bildet es glänzende, im Sauerstoffstrom etwas flüchtige Krystallfasern von metallglänzendem Aussehen, welche aus Chlorwasser unter Bildung von Salzsäure Sauerstoff entwickeln. Auch durch Schmelzen von Rhodium mit Bariumsuperoxyd und Bariumnitrat erhält man nach Claus dieses Oxyd. Dasselbe bildet zwei Hydrate: a) Das wasserfreie Rhodiumsesquihydroxyd, $\text{Rh}_2(\text{OH})_6$, entsteht nach Claus⁴⁾ durch Erhitzen einer Rhodiumlösung mit überschüssiger Kalilauge und stellt, so gefällt, feucht eine schwarze, trocken eine braunschwarze Masse dar, letztere ist gegen Lösungsmittel indifferent; Salzsäure wird dadurch nur schwach roth gefärbt. Durch Erhitzen im Platintiegel geht es unter Erglühen in Rhodiumoxydul über. b) Das wasserhaltige Hydrat, $\text{Rh}_2(\text{OH})_6 + 2\text{H}_2\text{O}$ scheidet sich bei ungenügendem Kalizusatz aus Rhodiumlösungen nach einiger Zeit als citronengelbes Pulver ab. Auch durch borsaure Salze, Alkalicarbonat und Phosphate wird nach Claus⁴⁾ das Rhodium, aber nur durch erstere vollständig, aus seinen Lösungen in Form dieses Hydrats abgeschieden. Das gelbe Pulver geht bei gelindem Glühen in das erste Hydrat, nach einstündigem Glühen in Rhodiumoxydul über. Frisch gefällt ist es in concentrirter Kalilauge nach Descotils¹⁾ zu Rhodiumoxydkali löslich, wird aber aus dieser Lösung beim Verdünnen wieder abgeschieden. Schwefelsäure, schweflige Säure, Salzsäure, Salpetersäure, Essigsäure, Rhodanwasserstoffsäure, sowie auch nach Leidié¹¹⁾ die Lösungen der sauren Alkalioxalate lösen das Hydrat unter Bildung der betreffenden Salze.

Rhodiumsalze. Die mit den entsprechenden Iridiumsalzen meist isomorphen Salze des Rhodiums leiten sich, mit Ausnahme des zweifelhaften Rhodiumchlorürs und Rhodiumoxydulsulfats, von dem Sesquioxyd ab. Man erhält die Salze grösstentheils durch Auflösen des frisch gefällten, gelben Hydrats in den betreffenden Säuren. In schmelzender Phosphorsäure, sauren Phosphaten (Fischer⁵⁾ und saurem Kaliumsulfat ist das Metall ebenfalls unter Bildung von Sesquioxyd-salzen löslich. Die wässrige Lösung der Salze ist gelb oder roth und schmeckt zusammenziehend. Die Salze, mit Ausnahme einiger Doppelsalze, krystallisiren entweder schlecht oder gar nicht; in Alkohol sind fast alle unlöslich. Leitet man Wasserstoff durch eine auf 100° erhitzte Rhodiumsalzlösung, so scheidet sich nach Bunsen⁷⁾ das Metall ab. Zink, Eisen, Kupfer, Quecksilber und Ameisensäure wirken ebenfalls auf Rhodiumlösungen reducirend ein. Silber, Schwefeldioxyd, Eisenoxydulsalze und Oxalsäure reduciren nach Krüss¹⁰⁾ nicht, ähnlich scheint sich Zinnchlorür zu verhalten. Die übrigen Reactionen der Rhodiumlösungen s. Art. Rhodiumverbindungen.

Rhodiumacetat, $\text{Rh}_2(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_6 + 5\text{H}_2\text{O}$, bildet eine durchsichtige, amorphe, orangegelbe Masse, welche man nach Claus⁴⁾ durch Auflösen des gelben Hydrats in Essigsäure und Eindampfen der Lösung erhält.

Rhodiumnitrat, $\text{Rh}_2(\text{NO}_3)_6 + 4\text{H}_2\text{O}$, dunkelgelbe, nicht krystallinische, hygroskopische Masse, durch Eindampfen der salpetersauren Lösung des gelben Hydrats erhalten.

Rhodiumnitrit ist nur in Verbindung mit Alkalinitriten bekannt.

Kaliumrhodiumnitrit, $\text{K}_6\text{Rh}_2(\text{NO}_2)_{12}$, erhält man nach Gibbs⁵⁾ durch Versetzen einer Lösung des Kaliumrhodiumchlorids mit Kaliumnitrit in Gestalt eines in Wasser schwer löslichen Krystallpulvers. Natriumrhodiumnitrit, $\text{Na}_6\text{Rh}_2(\text{NO}_2)_{12}$, wird wie das Kalisalz erhalten und bildet ein schwach gelbliches, aus mikroskopischen Octaëdern bestehendes Krystallpulver, welches in Wasser leichter löslich ist als das letztere.

Rhodiumoxalate. Durch Auflösen des gelben Hydrats in Oxalsäure erhält man nach Leidié¹¹⁾ keine krystallisirende Verbindung. Die wohl krystallisirenden Doppeloxalate der Alkalien erhält man durch Auflösen des gelben Hydrats in

den betreffenden, sauren Oxalaten, diejenigen der Erdalkalien durch Doppelzersetzung der Alkalisalzlösungen mit den Chloriden der Erdalkalien. Folgende gut krystallisirende Salze sind von Leidié dargestellt:

Das Ammoniumsalz, $\text{Rh}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 + 3(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 + 9\text{H}_2\text{O}$; das Bariumsalz, $\text{Rh}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 + 3\text{BaC}_2\text{O}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$; das Kaliumsalz, $\text{Rh}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 + 3\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 9\text{H}_2\text{O}$; das Natriumsalz, $\text{Rh}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 + 3\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 12\text{H}_2\text{O}$.

Rhodiumphosphate. Mit Phosphorsäure bildet das Rhodium ein basisches und ein saures Salz. 1) Basisches Phosphat, $2\text{Rh}_2(\text{PO}_4)_2 + 2\text{Rh}_2\text{O}_3 + 32\text{H}_2\text{O}$. Behandelt man Rhodiumsesquioxydhydrat, $\text{Rh}_2(\text{OH})_6 + 2\text{H}_2\text{O}$, nach Claus⁴⁾ mit concentrirter Phosphorsäurelösung, so erhält man, ohne dass sich die Umwandlung durch Farbenänderung bemerkbar macht, ein unlösliches Salz von obiger Zusammensetzung. Ein wenig des Hydrats löst sich dagegen mit gelber Farbe. Aus dieser Lösung wird nach dem Einengen bis zu Syrupdicke das zweite, normale Salz, $\text{Rh}_2(\text{PO}_4)_2 + 6\text{H}_2\text{O}$, durch Alkohol abgeschieden. Das bei 100° getrocknete Salz zeigt die durch die Formel ausgedrückte Zusammensetzung.

Rhodiumsulfate. Das normale Sulfat, $\text{Rh}_2(\text{SO}_4)_3 + 12\text{H}_2\text{O}$, bildet eine schwach citronengelbe Krystallmasse und wird durch Auflösen des gelben Hydrats in überschüssiger Schwefelsäure und Eindampfen der Lösung erhalten. In der wässrigen Lösung dieses Sulfats ist Kaliumsulfat leichter löslich als in reinem Wasser; das Salz bildet nach Leidié¹¹⁾ weder Doppelsulfate noch Alaune. Trocknet man das Salz bei 440°, so stellt es nach demselben Autor eine ziegelrothe, nicht hygroscopische Masse dar; 1 Aeq. löst sich in 16 Aeq. Wasser ohne Zersetzung; mit einem grossen Ueberschuss von Wasser gekocht, entsteht unlösliches, basisches Sulfat $\text{Rh}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{Rh}_2\text{O}_3$.

Rhodiumsulfid, $\text{Rh}_2(\text{SO}_3)_3 + 6\text{H}_2\text{O}$, erhält man nach Claus⁴⁾ durch Auflösen des gelben Hydroxyds in wässriger, schwefliger Säure. Es bildet eine weisse, undeutliche Krystallmasse, welche in Wasser löslich, in Alkohol unlöslich ist.

4) **Rhodiumdioxid**, Rh_2O_3 , erhält man nach Claus⁴⁾ durch öfteres Schmelzen von Rhodium mit Kali und Salpeter als kaffeebraunes Pulver, welches in Säuren und in siedender Kalilauge unlöslich ist und durch Wasserstoff erst bei hoher Temperatur reducirt wird.

Rhodiumdioxydhydrat, $\text{Rh}(\text{OH})_3$, stellte Claus dar durch anhaltendes Einleiten von Chlor in eine Lösung des Rhodiumsesquihydrats in concentrirter Kalilauge. Es entsteht anfangs ein schwarzbrauner Niederschlag von $\text{Rh}_2(\text{OH})_6$, der bei fortgesetztem Zuleiten von Chlor und unter häufigem Zufügen von festem Kali pulverförmig und grün wird. Die Lösung wird hierbei dunkel violettblau. Das grüne Pulver hält Claus für ein Gemenge von $\text{Rh}_2\text{O}_3 \cdot \text{Rh}_2\text{O}_3 + 6\text{H}_2\text{O}$. Dasselbe löst sich in Salzsäure unter Chlorentwicklung mit grünblauer Farbe. Sobald die Chlorentwicklung beendet ist, geht die Farbe in die tiefrothe der Rhodiumchloridlösung über. Auch Jörgensen⁹⁾ beobachtete beim Einleiten von Chlor in die alkalische Lösung des Chloropurpureorhodiumchlorids die Abscheidung eines schwarzgrünen Pulvers, wobei die Lösung eine dunkelgrüne Farbe annahm.

Rhodiumsäure. Die dunkel violettblaue Lösung, welche durch Einleiten von Chlor in die Lösung des Sesquihydrats in concentrirter Kalilauge erhalten wird, enthält nach Claus rhodiumsaures Kali. Nach längerem Stehen scheidet sich unter Entfärbung der Flüssigkeit und schwacher Gasentwicklung ein blauer Niederschlag ab, der bald grün wird; denselben Niederschlag erhält man durch Neutralisiren der stark alkalischen Lösung mit Salpetersäure.

Rhodiumsalze s. Art. Rhodiumoxyde.

Rhodiumschwamm s. Art. Rhodium.

Rhodiumsulfide. 1) Rhodiumsulfür, RhS . Nach Berzelius¹⁾ erhält man diese Verbindung durch Glühen von Rhodium in Schwefeldampf oder nach Vauquelin¹⁾ durch Glühen des Rhodiumsalmiaks mit Schwefel. Auch durch Fällen einer Rhodiumlösung mit Schwefelwasserstoff oder Schwefelammonium und Glühen des Niederschlages im Kohlensäurestrom erhält man das Sulfür [Fellenberg¹⁾, Gibbs²⁾]. Dasselbe bildet eine blauweisse, metallisch aussehende Masse, welche beim Erhitzen an die Luft sämmtlichen Schwefel abgibt. Debray⁵⁾ erhielt durch Zusammenschmelzen von 1 Thl. Rhodium mit 20 bis 30 Thln. Pyrit und Ausziehen der Masse mit Salzsäure halbmattlich aussehende Schüppchen von

Rhodiumsulfide: 1) Gmelin-Kraut 3, S. 1267. — 2) Gibbs, J. pr. Chem. 91, S. 171.

— 3) Claesson, J. pr. Chem. [2] 15, S. 193. — 4) Lecoq de Boisbaudran, Compt. rend. 96, p. 152; Ber. 1883, S. 579. — 5) Debray, Compt. rend. 97, p. 1333. —

6) Leidié, Ebend. 106, p. 1533; Chem. Centr. 1888, S. 962.

der Formel $\text{Rh}_2\text{S}_3\text{O}_4\text{H}_4$. Dieselben sind in feuchtem Zustande in verdünnter Salpetersäure löslich; bei 100° verlieren sie nicht alles Wasser; bei stärkerem Erhitzen gehen sie dagegen, nach Entweichen des letzten Wassers und unter Entwicklung von Schwefeldioxyd, in RhS über. Nach dem Glühen ist das Sulfür in Königswasser unlöslich. Der aus Rhodiumlösungen in der Kälte durch Schwefelwasserstoff erhaltene Niederschlag ist nach Lecoq de Boisbaudran⁴⁾ in Schwefelammonium löslich. Das aus dieser Lösung durch verdünnte Säuren wieder abgeschiedene, dunkelbraune Sulfür ist in Schwefelammonium unlöslich.

2) Rhodiumsesquisulfid, Rh_2S_3 , erhält man nach Leidié⁶⁾ durch Erhitzen des wasserfreien Rhodiumsesquichlorids in trockenem Schwefelwasserstoff auf 360° in schwärzlichen, krystallinischen Blättern; dieselbe Verbindung entsteht durch ungenügende Fällung einer auf 100° erhitzten Rhodiumlösung mit Schwefelwasserstoff. Ueber 500° erhitzt, verliert sie einen Theil ihres Schwefels, aber selbst bei Eisenschmelzhitze ist die Zersetzung nicht vollständig. Von Schwefelalkalien und Säuren, selbst von Königswasser und von Brom wird das Sulfid nicht angegriffen; durch Glühen im Sauerstoffstrome wird es zersetzt.

3) Rhodiumsesquisulfhydrat, $\text{Rh}_2(\text{SH})_2$, bildet nach Leidié⁶⁾ einen sehr voluminösen, braunschwarzen Niederschlag, den man durch Füllen einer auf 100° erhitzten Rhodiumsalzlösung mit überschüssigem Schwefelwasserstoff erhält. Durch Schwefelalkalien und Säuren wird derselbe nicht gelöst, wohl aber durch Brom und Königswasser. Erhitzt man die Verbindung mit viel Wasser im zugeschmolzenen Rohr auf 100° , so entsteht Rhodiumsulfid, Rh_2S_3 . Kaliumrhodiumsulfid, $\text{Rh}_2\text{S}_3 \cdot 3\text{K}_2\text{S}$. Versetzt man die neutrale Lösung eines Rhodiumsalzes mit concentrirtem Kaliummonosulfid, so erhält man nach Leidié Kaliumrhodiumsulfid; diese Verbindung wird durch Wasser zersetzt, in einem Ueberschuss von Alkalisulfid dagegen ist sie beständig. Natriumrhodiumsulfid, $\text{Rh}_2\text{S}_3 + 3\text{Na}_2\text{S}$, wird wie die Kaliumverbindung erhalten und zeigt sich in seinen Eigenschaften demselben ähnlich.

Rhodiumäthylsulfid, Rhodiummercaptid, $\text{Rh}_2(\text{SC}_2\text{H}_5)_2$. Versetzt man die Lösung einer Rhodiumsesquioxidoxydverbindung mit Mercaptan, so erhält man nach Claesson³⁾ diese Verbindung als gelben Niederschlag. Da die höheren Oxyde des Iridiums, Rutheniums und Osmiums durch dieses Reagens nur reducirt werden, und deren niederen Oxydlösungen keine Niederschläge damit geben, schlägt Claesson vor, dieses Verhalten zur Trennung des Rhodiums, Platins und Palladiums von den drei anderen Platinmetallen zu benutzen. W. F.

Rhodiumverbindungen, Erkennung und Bestimmung¹⁾. Metallisches Rhodium ist in sämmtlichen Säuren, selbst in Königswasser unlöslich; ebenso verhalten sich seine Legirungen mit Gold und Silber. Schmilzt man das Metall dagegen mit Blei, Zinn oder Zink zusammen, so lässt es sich mit diesen Metallen bei Behandlung mit Königswasser auf. Auch durch Schmelzen mit Phosphorsäure, sauren Phosphaten oder saurem Kaliumsulfat kann man das fein zertheilte Metall oder seine unlöslichen Verbindungen in lösliche Form überführen. Durch Schmelzen mit Kali und Salpeter oder mit Bariumsuperoxyd und Bariumnitrat erhält man Rhodiumoxyd, welches sich wie das Metall gegen Säuren völlig indifferent verhält. Am zweckmässigsten und einfachsten schliesst man das Rhodium, sowie seine unlöslichen Verbindungen mit Chlor auf, welches letzteres das Rhodium leichter als alle anderen Platinmetalle angreift. Zu diesem Ende mengt man die fein gepulverte, rhodiumhaltige Substanz mit überschüssigem, getrocknetem Alkalichlorid und erhitzt das Gemenge bei schwacher Glühhitze wiederholt im Chlorstrome [Claus²⁾, Bunsen¹¹⁾]. Die resultirende Masse zieht man mit Wasser aus, wodurch sämmtliches Rhodium als Alkalichloriddoppelsalz mit gelbrother Farbe in Lösung geht.

Die Lösungen der Rhodiumsalze zeigen gegen Reagentien folgendes Verhalten: Ameisensäure, Zink, Eisen, Kupfer, Quecksilber, beim Erwärmen auch Alkohol in alkalischer Lösung und aus einer auf 100° erhitzten Lösung auch

Rhodiumverbindungen: ¹⁾ Handwörterb. d. Chem. 1. Aufl. 6, S. 835. — ²⁾ Claus, J. pr. Chem. 85, S. 129. — ³⁾ Gibbs, Sill. Am. J. [2] 34, p. 341; i. A.: J. pr. Chem. 97, S. 171. — ⁴⁾ Martius, JB. 1860, S. 230. — ⁵⁾ Gibbs, Sill. Am. J. [2] 37, p. 57; i. A.: JB. 1864, S. 287. — ⁶⁾ Claesson, J. pr. Chem. [2] 15, S. 193. — ⁷⁾ Wilm, Ber. 1881, S. 631. — ⁸⁾ Jørgensen, J. pr. Chem. [2] 27, S. 437 Anm. — ⁹⁾ Lecoq de Boisbaudran, Compt. rend. 96, p. 152; i. A.: Ber. 1883, S. 579. — ¹⁰⁾ Demarcay, Compt. rend. 101, p. 951; i. A.: Chem. Centr. 1886, S. 5. — ¹¹⁾ Bunsen, Ann. Chem. 146, S. 276.

Wasserstoff, fällen schwarzes, schwammförmiges Rhodium. Schwefelwasserstoff fällt aus einer auf 100° erhitzten Lösung, in Schwefelalkalien unlösliches Rhodiumsesquihydrosulfid, $\text{Rh}_2(\text{SH})_6$, aus einer kalten Lösung in Schwefelalkalien lösliches Sulfür (Lecoq de Boisbaudran⁵), welches aus dieser Lösung durch Kochen oder durch Salzsäurezusatz als schwarzbrauner, nun in Schwefelammonium nicht mehr löslicher Niederschlag gefällt wird. Schwefelammonium giebt in Rhodiumsalzlösungen erst beim Kochen einen Niederschlag des Sulfids. Kalilauge fällt in der Kälte gelbes Hydrat, $\text{Rh}_2(\text{OH})_6 + 2\text{H}_2\text{O}$; dasselbe ist löslich in Säuren, sehr wenig löslich in Alkalien. Letztere Lösung scheidet beim Kochen schwarzbraunes Hydrat, $\text{Rh}_2(\text{OH})_6$, ab, welches in Säuren unlöslich ist. Ammoniak scheidet aus der Lösung des Chlorids nur wenig, grösstentheils im Ueberschuss wieder lösliches, gelbes Hydrat ab; der grösste Theil des Rhodiums bleibt als Chloropurpureorhodiumchlorid in Lösung. Dieses Salz fällt allmählig in gelben Krystallen aus. Kohlensäure Alkalien fällen erst in der Wärme gelbes Hydrat. Ferro- und Ferricyankalium erzeugen keine Niederschläge, verursachen aber beim Kochen eine grünbraune Färbung. Jodkalium erzeugt in der Kälte erst nach längerem Stehen, beim Erwärmen sofort einen Niederschlag von schwarzbraunem Rhodiumjodid. Zinnchlorür bewirkt eine dunkelbraune Färbung der Lösung, ohne einen Niederschlag hervorzurufen. Oxalsäure, Eisenoxydsalze und schweflige Säure wirken nicht reducirend. Aethylsulfid erzeugt nach Claesson⁶) einen gelben Niederschlag. Kalium- oder Natriumnitrit fallen nach Gibbs²) aus der mit Alkohol versetzten Lösung eines Rhodiumsalzes das entsprechende Alkalirhodiumnitrit. Concentrirte Essigsäure fällt aus einer mit Cyankalium versetzten Lösung nach Martius⁴) beim Kochen carminrothes Rhodiumcyanid. Luteokobaltchlorid, $(\text{Co}_2 12\text{NH}_3)\text{Cl}_6$, fällt blass röthlichgelbes Luteokobaltrhodiumchlorid, welches in siedendem Wasser und siedender, verdünnter Salzsäure fast unlöslich ist, von kochender Kalilauge dagegen zersetzt wird (Gibbs²). Um selbst geringe Mengen Rhodium neben anderen Metallen, besonders Iridium, nachzuweisen, schmilzt man nach Bunsen (Flammenreactionen) die feste Substanz auf einem Platinblech mit saurem Kaliumsulfat, wodurch man eine, nach dem Erkalten gelbe Schmelze erhält, welche sich in Wasser mit gelber Farbe löst. Die Farbe geht bei Salzsäurezusatz in Roth über und die Lösung giebt die Reactionen des Rhodiums. Will man geringe Mengen Rhodium in Lösungen neben anderen Platinmetallen nachweisen, so verfährt man nach Demarçay¹⁰) auf folgende Weise: Zu der concentrirten, neutralen Lösung setzt man einen geringen Ueberschuss einer frisch bereiteten Natriumhypochloritlösung, welche einen gelben Niederschlag erzeugt. Bei tropfenweisem Zusatz von concentrirter Essigsäure und heftigem Schütteln löst sich der Niederschlag mit orange-gelber Farbe auf. Die Lösung entfärbt sich schnell und wird allmählig unter Abscheidung eines grauen Niederschlages himmelblau. Die blaue Färbung verschwindet wieder nach längerem Stehen in der Kälte, schneller in der Wärme. Durch gleiche Behandlung wird die Reaction indess wieder hervorgerufen.

Zur Trennung des Rhodiums von anderen Metallen dient nächst seiner Unlöslichkeit in allen Säuren, die Unlöslichkeit seines Natriumchloriddoppelsalzes in Alkohol oder die Unlöslichkeit des Luteokobaltrhodiumchlorids in Wasser oder verdünnter Salzsäure. Auch das verschiedene Verhalten gegen Aethylsulfid kann nach Claesson⁶) zur Trennung des Rhodiums, neben Platin und Palladium, von Iridium, Osmium und Ruthenium benutzt werden. Gibbs²) bedient sich der Unlöslichkeit des Kaliumrhodiumnitrits in Alkohol zur Trennung des Rhodiums, besonders von dem Ruthenium.

Zur quantitativen Bestimmung wird das Rhodium aus seinen Lösungen in Form eines der oben beschriebenen, schwer oder nicht löslichen Salze abgeschieden. Durch Glühen dieser Verbindungen im Luftstrom erhält man Rhodiumoxyd, welches, wenn ein Doppelsalz mit nicht flüchtiger Base vorlag, mit dem betreffenden Salz der Base gemengt ist. Durch Glühen des Rhodiumoxyds im Wasserstoffstrom erhält man reines Rhodium. Da dasselbe erhebliche Mengen Wasserstoff absorbiert, ist es nach Jörgensen⁸) und Wilm⁷) nothwendig, nach beendigter Reduction den Wasserstoff durch Erhitzen im Kohlensäurestrom zu verdrängen und erst nach dem Erkalten der Luft Zutritt zu gestatten. Durch Behandlung des Glührückstandes mit Salzsäure und Wasser entfernt man die dem Rhodium beigemengten Salze, wiederholt hierauf die Reduction im Wasserstoffstrom unter Einhaltung der beschriebenen Vorsichtsmaassregeln und wägt das so erhaltene, reine Metall.

Betreffs der quantitativen Trennung und Bestimmung des Rhodiums neben den anderen Platinmetallen sei auf den Art. Platinerz (Bd. V, S. 705) verwiesen.
W. F.

Rhodiumzink s. Rhodiumlegirungen.

Rhodiumzinn s. Rhodiumlegirungen.

Rhodizit von Sarapulsk und Schaitansk in der Gegend von Katharinenburg am Ural auf Turmalin und Quarz aufgewachsene, sehr kleine, reguläre Krystalle, $\alpha O \cdot \frac{0}{2}$. Sie sind weiss, durchscheinend, haben in Diamantglanz fallenden Glas-

glanz, $H. = 8$ und spec. Gew. $= 3,416$ und werden durch Erwärmen elektrisch. Nach G. Rose¹⁾ ist er vor dem Lüthrohre in Splittern schwierig zu weissem, undurchsichtigem Glase schwierig schmelzbar, welches gelblichroth leuchtende Auswachsungen zeigt, färbt die Flamme anfangs grün, zuletzt roth, ist in Borax und Phosphorsalz löslich, ein klares Glas gebend, bildet mit Soda geschmolzen weisses Email und ist in Chlorwasserstoffsäure schwer löslich. Aus Allem wurde geschlossen, dass das Mineral ein Calciumborat darstelle und isomorph mit Boracit sei.

A. Damour²⁾ fand dagegen, dass das Mineral (bei 0,135 g) 33,93 Borsäure, 41,40 Thonerde, 12,0 Kali mit Spuren von Cäsium und Rubidium, 1,62 Natron, 0,74 Kalkerde, 0,82 Magnesia, 1,93 Eisenoxyd, 2,96 flüchtige Theile enthält, schloss aus dem Verlust von 4,6 Proc., dass mehr Borsäure vorhanden sei und berechnete auf $3B_2O_3 : 2Al_2O_3$ und $1R_2O$. — E. Bertrand³⁾ fand, dass Lamellen, parallel den Flächen αO geschliffen, optisch doppelbrechend sind und αO als aus 12 monoklinen Individuen zusammengesetzt zu betrachten sei, die sich auch durch Zerschlagen erhalten lassen.

Kl.

Rhodizonsäure, Carbonylsäure von Lerch, Dioxychinoyl $C_8O_4H_2 = C_8O_4(OH)_2$. Schon Berzelius und Wöhler hatten bemerkt, dass sich beim Behandeln des Kohlenoxyd-Kaliums mit Wasser eine rothe Substanz bildet; L. Gmelin¹⁾ hatte beobachtet, dass diese Verbindung beim Eindampfen an der Luft krokonsaures Kali liefert, und er nahm an, dass in der rothen Masse ein besonderer Körper vorhanden sei. Erst Heller²⁾ untersuchte diese Verbindung näher und legte ihr den Namen Rhodizonsäure (von $\rho\acute{o}\delta\iota\zeta\epsilon\iota\nu$, rosenroth färben) bei. Dieselbe wurde hierauf von Werner³⁾, Wilm⁴⁾, Lerch⁵⁾, Brodie⁶⁾ und in neuester Zeit von Nietzki und Benckiser⁷⁾ untersucht. Nach den letzteren Untersuchungen ist das aus dem Kohlenoxyd-Kalium beim Liegen an der Luft entstehende rothe Salz identisch mit dem Dioxychinoyl-Kalium (s. Bd. IV, S. 1043). Die freie Rhodizonsäure, das Dioxychinoyl, eine farblose Verbindung, scheint noch nicht rein erhalten worden zu sein, da sich ein Theil bei der Isolirung leicht unter Oxydation des anderen Theiles in Tetraoxychinon zersetzt. Möglicher Weise sind die von Lerch⁵⁾ als Carbonylsäure beschriebenen Krystalle die freie Säure. Die von Heller u. Werner als Rhodizonsäure beschriebenen Krystalle bestehen grösstentheils aus Tetraoxychinon. Aus diesem Grunde werden auch viele der von Heller und Werner mit Hülfe der freien Säure dargestellten braunen Salze keine wahren Rhodizone sein.

Zur Darstellung des rhodizonsauren Kalis aus dem Kohlenoxyd-Kalium wird die „schwarze Masse“ durch Schlämmen unter Steinöl möglichst von Kalium befreit, abgepresst, dann mit starkem Alkohol und hierauf mit wässrigem, mit etwas Essigsäure versetztem Alkohol angerührt, bis die abgepressenen Lösungen nicht mehr gefärbt sind und die alkalische Reaction verloren haben. Man wäscht dann das sich hierbei bildende, fast salbenartige, hellgelbrothe, an der Luft mehr und mehr kermesroth werdende Pulver mit verdünntem Weingeist vollends aus, und trocknet über Schwefelsäure im Vacuum. Kermesrothes Pulver, in 150 Thn. kaltem Wasser, leichter in heissem löslich. Nach Heller krystallisirt es in kleinen, schiefer rhombischen Säulen, deren Flächen blaugrünlich metallglänzend sind und beim Zerreiben ein rothes Pulver geben. Nietzki und Benckiser⁷⁾ erhielten es in graphitähnlichen Nadeln. Bei Einwirkung von überschüssigem Alkali geht die Rhodizonsäure leicht in Krokonsäure über; Chlor oder verdünnte Salpeter-

Rhodizit: ¹⁾ Pogg. Ann. 33, S. 253; Reise nach dem Ural 1, S. 466. — ²⁾ Bull. soc. min. de France 5, p. 98. — ³⁾ Ebend. p. 31, 72.

Rhodizonsäure: ¹⁾ Gmelin, Ann. Phys. [1] 4, S. 37. — ²⁾ Heller, J. pr. Chem. [1] 12, S. 193; Ann. Chem. 24, S. 1; 34, S. 232. — ³⁾ Werner, J. pr. Chem. [1] 13, S. 404. — ⁴⁾ Lerch, Wien. Acad. Ber. 65, 2. Abthl. S. 721. — ⁵⁾ Will, Ann. Chem. 118, S. 187. — ⁶⁾ Brodie, Chem. Soc. J. 12, p. 269. — ⁷⁾ Nietzki u. Benckiser, Ber. 1885, S. 499, 1833. — ⁸⁾ Nietzki u. Benckiser, Ber. 1886, S. 233, 772. — ⁹⁾ Nietzki u. Kehrman, Ber. 1887, S. 323. — ¹⁰⁾ Nietzki u. Schmidt, Ebend. 1888, S. 1227. — ¹¹⁾ Nietzki u. Schmidt, Ebend. 1888, S. 1855.

säure oxydiren zu Leukonsäure (Oxykrokonsäure) s. Bd. III, S. 1157, und vergl. auch die neueren Mittheilungen von Nietzki und Benckiser⁸⁾.

Das Anilinsalz $C_6H_5O_6$ ($C_6H_5NH_2$)₂ ist ein aus feinen, rothen Nadeln bestehender Niederschlag. Ein Anilid der Rhodizonsäure $C_6O_3(OH)_2NC_6H_5$ bildet sich bei der Einwirkung von Anilin auf Tetraoxychinon. Rothe Nadeln mit grünem Metallschimmer¹¹⁾. Bezüglich der anderen Salze der Rhodizonsäure s. Bd. IV, S. 1043. Die Rhodizonsäure wirkt sehr energisch auf Hydroxylamin- und Orthodiamine ein.

Löst man rhodizonsaures Natron in verdünnter Salzsäure, und fügt die Lösung eines Orthotoluyldiaminsalzes hinzu, so geseht die Flüssigkeit nach kurzer Zeit zu einer braunen, structurlosen Gallerte, die sich wenig in Wasser, leicht in Alkohol löst, daraus aber wieder gallertig abgeschieden wird. Beim Erwärmen mit Eisessig geht der Körper zunächst in Lösung, scheidet sich jedoch bald wieder in Form gelbbrauner Nadeln aus. Die Verbindung hat die Zusammensetzung eines Dioxychinontolazins $C_6O_2(OH)_2N_2C_7H_6$. Es löst sich in Alkalien mit schön violetter Farbe. Durch Oxydation mit verdünnter Salpetersäure werden die beiden Hydroxylwasserstoffe entfernt, und es entsteht Dichinoyltolazin $C_6O_4N_2C_7H_6 + 2H_2O$ als ein Brei von hellgelben Nadeln, welche in kaltem Wasser, Alkohol und Aether fast unlöslich sind. In heissem Wasser lösen sie sich ziemlich leicht, jedoch nicht ohne Zersetzung, auf. In Eisessig löst der Körper sich leicht, Wasser scheidet ihn daraus wieder in Krystallen ab. Wässrige, schweflige Säure führt ihn wieder in das Ausgangsproduct zurück. Beim weiteren Erwärmen mit o-Toluylenaminsalz verwandeln sich die gelben Krystalle zunächst in gelbbraune Flocken, welche schliesslich wieder krystallinisch werden. Durch Auflösen in Alkohol und Fällen mit Aether, schliessliches Umkrystallisiren aus Chloroform erhält man schwefelgelbe Nadeln, welche noch Krystallchloroform enthalten, das erst bei 160° vollständig entweicht. Ihre Zusammensetzung entspricht einem Benzotritolazin $C_6(N_2C_7H_6)_3$. Es zeigt die Eigenschaften einer schwachen Base, löst sich in starken Säuren und wird durch Wasser aus der Lösung wieder abgeschieden. Unlöslich in Wasser und Aether, leicht löslich in Alkohol und Eisessig, wenig in Benzol. Der Schmelzpunkt liegt oberhalb der Thermometergrenzen. Beim Erwärmen mit saurer Zinnchlorürlösung verwandelt es sich unter Aufnahme von 4 Wasserstoffatomen in ein braunes Reductionsproduct, das sich an der Luft ziemlich schnell wieder zu dem gelben Triazin oxydirt⁹⁾.

In analoger Weise wirkt auch das Orthophenyldiamin auf Rhodizonsäure ein, nur dass sich das Monazin $C_6O_2(OH)_2N_2C_6H_4$ statt als Gallerte in Form schöner, rothbrauner Nadeln abscheidet, die auch in Eisessig ziemlich unlöslich sind, in Alkalien aber mit violetter Farbe sich lösen. Mit Oxydationsmitteln geht er in Dichinoylphenazin $C_6O_4N_2C_6H_4 + 3H_2O$ über. Schwach gelblich gefärbte Krystallnadeln, wenig löslich in Wasser und Eisessig. Mit o-Phenyldiaminsulfat erwärmt, erhält man Benzotriphenazin $C_6(N_2C_6H_4)_3$ in gelblichen Krystallnadeln, die in den meisten Lösungsmitteln nur wenig löslich sind, und nur aus siedendem Anilin in röthlichbraunen Nadeln krystallisiren, indem eine schon durch Waschen mit Alkohol zersetzbare Molekülverbindung mit Anilin entstanden ist. Suspendirt man den Körper in Eisessig und fügt einige Tropfen Salzsäure hinzu, so entsteht ein orangerotes Salz, das beim Kochen in Lösung geht, während sich beim Erkalten der salzsäurefreie Körper in hübschen, grünlichgelben Nadelchen ausscheidet. Unschmelzbar, sublimirt jedoch bei hoher Temperatur zum Theil unzersetzt. Schwache Base, giebt nur mit concentrirten Säuren orangegelbe, durch Wasser zersetzbare Salze¹⁰⁾.

Auch die o-Phenyldiaminsulfosäure wirkt auf Rhodizonsäure ein, und bildet braungelbe, in heissem Wasser lösliche Nadeln, $C_6O_2(OH)_2N_2C_2H_3 \cdot SO_3H$ ¹¹⁾.
C. H.

Rhodochrom syn. Kämmererit.

Rhodochrosit, Manganspath, Himbeerspath, Dialogit, krystallisirt hexagonal rhomboëdrisch, isomorph mit Siderit; die häufigste Gestalt ist das Rhomboëder R mit dem Endkantenwinkel = 106° 56' im Mittel, ausser diesem finden sich noch

— $\frac{1}{2}R$, $R\infty$, $4R$, andere sind selten, wie $R3$. Die stumpfen Rhomboëder sind oft sattel- und linsenförmig ausgebildet, auch finden sich kugelige bis nierenförmige Gruppen mit stengelig bis faseriger Absonderung; ausser krystallisirt ist er derb mit krystallinisch-körniger Absonderung bis dicht. Er ist deutlich spaltbar parallel R, rosenroth, himbeerroth, dunkel bis hell, bräunlichroth, röthlichgrau bis weiss, durch beginnende Verwitterung braun bis schwarz; glas- bis perlmutterglänzend der krystallisirte und körnige, seidenartig der faserige, durchscheinend bis undurchsichtig, spröde, hat H. = 3,5 bis 4,5 und spec. Gew. = 3,3 bis 3,6.

$\text{MnO} \cdot \text{CO}_2$ nach vielen Analysen¹⁾ mit geringen und wechselnden Mengen von stellvertretendem CaO , MgO , FeO und CoO . Vor dem Löthrohre decrepirt er meist, sich grünlichgrau bis schwarz färbend, ist unschmelzbar und reagirt auf Mangan. In Chlorwasserstoffsäure ist er langsam, in erwärmter rasch und mit starkem Brausen auflöslich.

Kt.

Rhododendron. Gattung strauchartiger, meist immergrüner Pflanzen der Familie der *Ericaceae* (Unterfamilie der *Rhodoreae*), welche vorwiegend im centralen und nördlichen Europa und Asien verbreitet sind. Mehrere Arten, wie namentlich *Rh. chrysanthum*, *Rh. ponticum* etc., sind längst als scharf narcotische Pflanzen bekannt und zum Theil auch als Heilmittel verworthen worden. In den letztgenannten Species, wie auch in *Rh. hybridum*, ist von Plugge und de Zaaier²⁾ als wirksamer Bestandtheil das stark giftige, auch in anderen *Ericaceen* (*Andromeda*, *Azalea*) vorkommende *Andromedotoxin* aufgefunden worden, welches dagegen in anderen *Rhododendron*-Arten, z. B. der Alpenrose (*Rh. hirsutum*), zu fehlen scheint. *Rhododendron ponticum* scheint deshalb an den giftigen Wirkungen gewisser, schon im Alterthum signalisirter Honigarten der Grenzländer des schwarzen Meeres theilhaftig zu sein. Die Blätter von *Rh. chrysanthum* sind in Sibirien (nach Gmelin und Pallas) seit längerer Zeit als Heilpflanzen gebräuchlich. Sie enthalten, ebenso wie diejenigen von *Rh. ponticum*, ausserdem ein eigenthümliches Pflanzengummi, Quercetin, Rhodotannsäure und Ericolin.

E. S.

Rhodonit, Kieselmangan, Pajsbergit. Selten deutlich krystallisirt, meist derb, krystallinisch-körnig bis dicht. Die Krystalle der calciumhaltigen Varietät, des Pajsbergit von Filipstad in Schweden als die deutlichsten führten dazu, die frühere Ansicht, gestützt auf die zweifache Spaltbarkeit unter $87^\circ 38'$, dass der Rhodonit monoklin wie Augit krystallisire, aufzugeben, indem dieselben nach Dauber³⁾, Greg⁴⁾ und N. v. Kokscharow⁵⁾ triklin sind, doch in mancher Beziehung mit denen des Augit verglichen werden können. In diesem Sinne würden die zwei Flächenpaare, denen die Spaltungsflächen entsprechen, als triklinisches Prisma aufgefasst dem Prisma ∞P des Augit entsprechen und herrschen in den meist unregelmässig ausgebildeten Combinationen vor. Dazu kommen die Quer- und Längsflächen und andere mit Augitgestalten vergleichbare. Er ist dunkel rosenroth, bläulich- bis bräunlichroth, röthlichbraun bis grau, mehr oder weniger durchscheinend bis an den Kanten, glasglänzend, zum Theil in Perlmutterglanz geneigt, spröde, hat $H. = 5,0$ bis $5,5$ und spec. Gew. $= 3,5$ bis $3,7$ und ist wesentlich $\text{MnO} \cdot \text{SiO}_2$, nach verschiedenen Analysen⁶⁾, nebenbei auch etwas CaO , FeO und MgO als Stellvertreter enthaltend. Vor dem Löthrohre schmilzt er in der Reductionsflamme zu rothem Glase, in der Oxydationsflamme zu einer schwarzen, metallisch glänzenden Kugel, zeigt mit Borax, Phosphorsalz oder Soda geschmolzen starke Manganreaction und wird in Chlorwasserstoffsäure nicht gelöst. Durch Verwitterung wird er braun bis schwarz. Die dichten mit Hornstein gemengten Vorkommnisse von Elbingerode am Harz wurden Hydropit, Photizit, Allagit und Diaphorit genannt.

Kt.

Rhodophyllit syn. Kämmererit.

Rhodotannsäure $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_8$ (?) findet sich in den Blättern von *Rhododendron ferrugineum* und kann daraus durch Auskochen derselben und Fällen mit Bleiacetat erhalten werden⁷⁾. Durch Abdampfen der wässrigen Lösung im Kohlen säurestrom wird eine bernsteingelbe Masse erhalten, welche mit Eisenchlorid grün gefärbt wird und mit Zinnchlorür einen schön gelben Niederschlag giebt. Beim Erwärmen mit Mineralsäuren scheidet sich rothgelbes *Rhodoxanthin* $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_8$ (?) ab.

C. H.

Rhöadin $\text{C}_{21}\text{H}_{21}\text{NO}_6$, ein Alkaloid, das Hesse¹⁾ 1865 in dem *Papaver Rhoeas* auffand, welcher Mohn es in allen seinen Theilen²⁾ enthält, namentlich in den unreifen Samenkapseln. Der beim Anritzen der letzteren ausfliessende Milchsaft gab 35 Proc. bei 100° getrockneten Rückstand und dieser wieder 2,1 Proc. Rhöadin neben Spuren anderer zum Theil krystallisirbarer Alkaloide³⁾.

¹⁾ C. Rammelsberg, Mineralchem. 2, S. 232. — ²⁾ Arch. Pharm. 1885, S. 903. H. G. de Zaaier, Onderzoekingen over Andromedotoxine, Groningen 1886. — ³⁾ Progr. Ann. 94, S. 398. — ⁴⁾ Phil. Mag. 11, S. 196. — ⁵⁾ Petersb. Acad. 7, S. 104. — ⁶⁾ C. Rammelsberg, Mineralchem. 2, S. 393. — ⁷⁾ Schwarz, Ann. Chem. 84, S. 361. JB. 1852, S. 685.

Rhöadin: ¹⁾ Hesse, Ann. Chem. Suppl. 4, S. 50; 149, S. 35. — ²⁾ Hesse, Ebend. 185, S. 329. — ³⁾ Wiederholt ist behauptet worden, dass die Blumenblätter von *Papaver*

Zur Darstellung des Rhödins wird die zerkleinerte Pflanze mit Wasser ausgekocht, diese Lösung bei gelinder Temperatur auf ein geringes Volumen eingedunstet, dann mit Soda übersättigt und mit vielem Aether, besser noch mit heissem Benzin, ausgeschüttelt. Aus letzterem werden nun die Alkaloide in eine wässrige Lösung von Natriumbitartrat übergeführt und sogleich mit Ammoniak ausgefällt. Der hierbei erhaltene grauweisse Niederschlag wird mit wenig Alkohol aufgeköcht, erkalten gelassen und das Ungelöste sammt dem beim Erkalten Abgeschiedenen in Essigsäure gelöst, diese Lösung mit Thierkohle entfärbt und mit Ammoniak alsdann übersättigt, wobei sich ein weisser, bald krystallinisch werdender Niederschlag von Rhöadin bildet, das aus kochendem Weingeist in kleinen, weissen Nadeln zu erhalten ist.

Das Rhöadin löst sich sehr schwer in Aether (in 1280 Thln. bei 18°), in kaltem Alkohol (in 1100 Thln. 80 proc.), Benzin, Chloroform, besser in heissem Alkohol, ist fast unlöslich in Wasser, Ammoniak, Sodalösung und Kalkwasser. Es ist geschmacklos, nicht giftig und schmilzt bei 232°, wobei es jedoch zum Theil sublimirt. Concentrirte Schwefelsäure löst es olivengrün, concentrirte Salpetersäure gelb, verdünnte Salz- oder Schwefelsäure farblos. Werden letztere beiden Lösungen sich selbst überlassen, so färben sie sich erst rosa, dann immer dunkler bis schliesslich purpurroth. Seine Auflösung in verdünnter Schwefelsäure (wie auch in vielen anderen Säuren) färbt sich beim Kochen purpurroth und dann scheiden sich daraus beim Erkalten kleine Prismen ab, die im durchfallenden Lichte braunroth, im reflectirten grün erscheinen; gleichzeitig geht bei weitem der grösste Theil des Rhödins in das isomere Rhöagenin über.

Das Rhöadin lässt in seiner alkoholischen Lösung rothes Lackmuspapier unverändert und ist auch nicht fähig, Salz- oder Schwefelsäure zu neutralisiren. Seine Salze sind ziemlich unbeständig. Jedoch gelingt es, das Chloroplatinat und Jodhydrat unverändert zu erhalten, von denen das erstere $(C_{21}H_{21}NO_6)_2$, $PtCl_6H_2 + 2H_2O$ ein gelber, amorpher, in Wasser und Säuren ziemlich löslicher Niederschlag ist, das letztere $C_{21}H_{21}NO_6, HJ + 2H_2O$ eine weisse, aus mikroskopisch kleinen Prismen bestehende Masse, wenig löslich in kaltem Wasser.

Das Rhöagenin, welches sich beim Kochen der schwefelsauren Auflösung des Rhödins bildet, wird von dem rothfärbenden Nebenproduct durch successive Behandlung mit Thierkohle befreit; Ammoniak erzeugt dann in der entfärbten Lösung einen flockigen Niederschlag von Rhöagenin, welches aus kochendem Weingeist in rectangulären Blättchen, aus essigsaurer Lösung durch Kalilauge in kleinen, weissen Prismen erhältlich ist, schmelzbar bei 223°. Das Rhöagenin löst sich spärlich in Aether, Alkohol, Wasser und Ammoniak, leicht in verdünnten Säuren, welche letztere sich damit in keiner Weise färben. Concentrirte Salpetersäure löst es gelb. Seine alkoholische Lösung reagirt deutlich basisch, auch vermag es Salz- oder Schwefelsäure zu neutralisiren. Die Salze des Rhöagenins sind beständig und krystallisiren zum Theil recht hübsch, so namentlich das Nitrat. Das jodwasserstoffsäure Rhöagenin $C_{21}H_{21}NO_6, HJ$ krystallisirt in derben, farblosen Prismen, die sich leicht in kochendem Wasser lösen, wenig in kaltem. Das Chloroplatinat, ein gelber, in Wasser und Salzsäure erheblich löslicher, amorpher Niederschlag, ist nach $(C_{21}H_{21}NO_6)_2, PtCl_6H_2$ zusammengesetzt. O. H.

Rhöadinsäure bildet nach L. Meier*) mit der Klatsch- oder Klapprosensäure (s. Bd. III, S. 975) zusammen den „rothen Farbstoff“ der Blumenblätter von *Papaver Rhoeas*. Wird der heisse, wässrige Auszug dieser Blätter mit kohlensaurem Blei behandelt, so nimmt dieses die Rhödinsäure auf, indem sich rhödinsaures Blei bildet, welches zur völligen Entfernung der Klatschrosensäure wiederholt durch Schwefelsäure zu zersetzen und durch Bleizucker wieder zu erzeugen ist. Zuletzt wird es mit einer zu seiner Zersetzung ungenügenden Menge alkoholischer Schwefelsäure behandelt und die schön roth gefärbte Lösung zur Trockne verdampft. Die Säure ist so als eine dunkelrothe, amorphe Masse erhältlich, die sich leicht in Wasser löst und von Kalk- und Barytwasser, Am-

Rhöas Morphin enthalten, und ist sogar dessen angeblicher Gehalt in dem daraus bereiteten wässrigen und alkoholischen Extract von Dieterich (Pharm. Zeitschr. f. Russl. 27, S. 264) quantitativ bestimmt worden. Wie Referent gefunden, ist das fragliche Alkaloid kein Morphin. Es findet sich anscheinend auch in dem aus den unreifen Samenkapseln beim Anritzen derselben ausfliessenden Milchsaft vor, nur dort begleitet von grossen Mengen Rhöadin, während der Rhöadinegehalt der Blumenblätter sehr gering ist, der Gehalt an dem irrtümlich für Morphin gehaltenen Alkaloid dagegen relativ bedeutend.

*) Repertor. f. Pharm. 91, S. 346.

moniak oder kohlessauren Alkalien violett gefärbt wird. Ihre Salze sind amorph und bis auf die der schweren Metalle in Wasser löslich. O. H.

Rhombenphyllit syn. Abichit.

Rhus. Wichtige, aus strauch- und baumartigen Pflanzen der wärmeren Zonen bestehende Gattung der Familie der Anacardiaceen, ausgezeichnet durch das Vorkommen von verschiedenen technisch verwerteten Pflanzenstoffen, so namentlich von Gerbstoffen, von Talg und von harzartigen Substanzen (natürlichen Firnissen). Die bemerkenswerthesten Species sind u. a.: *Rhus coriaria*¹⁾, die Stammpflanze des Gerbersumachs, dessen Gerbsäure nach Löwe¹⁾ mit der Gallusgerbsäure vollkommen identisch sein soll; *Rhus semialata*, dessen Triebe in Folge Stiches einer Blattlaus (*Aphis chinensis*) die Rhusgallen, gewöhnlich chinesische oder japanische Gallen genannt, produciren; *Rhus succedanea* und *Rhus vernicifera*, aus deren Früchten der vorwiegend aus den Glyceriden der Palmitinsäure bestehende Japantalg²⁾ (*Cera japonica* der Pharmacie) gewonnen wird, und welche zum Theil auch bei der Gewinnung des so werthvollen japanischen Lacks theiligt sind, endlich die officinelle, ihrer scharf reizenden Emanationen wegen als Giftpflanze betrachtete Species *Rhus Toxicodendron*, als deren wirksamer Stoff die flüchtige Toxicodendronsäure von Maisch³⁾ zu betrachten wäre. E. S.

Rhusma, *Rhusma Turcarum* nennt man ein im Orient zur Wegnahme der Baarthaare gebräuchliches Gemisch von Aetzkalk, Operment und Wasser, welches in Breiform aufgetragen wird und das durch das viel unschädlichere Calciumsulfhydrat ersetzt werden kann. C. H.

Rhyakolith syn. Sanidin.

Rhyolan, Rhygolen oder Rhigolen nennt man den gegen 180° siedenden Bestandtheil des Rohpetroleums. C. H.

Richellit aus der Nähe von Visé in Belgien, nach G. Cesaro und G. Despret derbe, hellgelbe, wachsglänzende Massen, welche mit der Zeit ochergelb werden, schichtenförmig abgesondert sind und auf Spalten kleine radialfaserige, an Wavellit erinnernde Kügelchen zeigen. H. = 2,0 bis 3,0; spec. Gew. = 2,0. Das bei 100° entweichende Wasser (23,33 Proc.) hat kein Fluor. Vor dem Löthrohre ist das Mineral leicht zu schwarzem, schwach magnetischem Email schmelzbar, in Säuren ist es leicht löslich und zeigt deutliche Fluorreaction. Die Analysen ergaben im Mittel 28,66 Phosphorsäure, 28,71 Eisenoxyd, 1,80 Thonerde, 5,65 Kalkerde und 35,54 Glühverlust, welcher bei 100° 23,33 Wasser, bei Rothgluth 6,10 Wasser und 6,11 Fluorwasserstoff darstellt. Kf.

Richmondit nannte Kenngott⁴⁾ das von R. Hermann⁵⁾ als Gibbsit von Richmond in Massachusetts analysirte weisse, stalaktitische und concentrisch schalig abgesonderte Mineral, welches bei spec. Gew. = 2,2 37,62 Phosphorsäure, 26,66 Thonerde und 35,72 Wasser ergab. Kf.

Richterit von Langbaushytta und Pajsberg in Wermland in Schweden, nach A. Breithaupt⁶⁾ mit Rhodonit, Schefferit und Calcit verwachsen langgestreckte Krystalle und stengelige Aggregate bildend. Die dünnen bis nadelförmigen Krystalle sind rhombische Prismen $\propto P$ (133° 38') mit den Längsflächen und durch zwei Querdomen begrenzt, deutlich bis vollkommen spalthar parallel $\propto P$. Er ist isabellgelb bis gelblichbraun, glasglänzend, hat H. = 6 und spec. Gew. = 2,826. Richter⁷⁾ fand SiO₂, MnO, MgO, wenig CaO und Na₂O, Igelström⁸⁾ 50,0 Kiesel-säure, 20,23 Magnesia, 6,64 Kalkerde, 2,62 Eisenoxydul, 10,59 Manganoxydul, 8,31 Kali und Natron und 1,31 Glühverlust, welchen er als CO₂ betrachtet, abhängig von beigemengtem Calcit. Kf.

Ricinin s. u. Ricinus, S. 1256.

Ricinölsäure, Ricinolsäure, Ricininoleinsäure $C_{18}H_{34}O_2 = C_{17}H_{33}(OH).COOH$, wahrscheinlich: $CH_3.(CH_2)_5.CH(OH).CH:CH.(CH_2)_8.COOH$ ist in Form ihres Glycerids ein charakteristischer Hauptbestandtheil des Ricinöls und kann durch Verseifung daraus leicht gewonnen werden^{1) 2) 3)}.

¹⁾ Zeitschr. anal. Chem. 12, S. 128; Macagno, Bot. Centr. 1880, S. 235. — ²⁾ E. Buri, Arch. Pharm. [3] 14, S. 403; A. Meyer, Arch. Pharm. [3] 12, S. 97; L. A. Eberhardt, Ueber den Japantalg. Inaug.-Diss. Strassburg 1888. — ³⁾ Vierteljahrsschr. pr. Pharm. 15, S. 585. — ⁴⁾ Zürich. Vierteljahrsschr. 11, S. 225. — ⁵⁾ J. pr. Chem. 40, S. 32; 42, S. 1. — ⁶⁾ Jahrb. Min. 1866, S. 442. — ⁷⁾ Berg- u. hüttenm. Ztg. 24, S. 364. — ⁸⁾ Ebend. 26, S. 11; Jahrb. Min. 1867, S. 478.

Ricinölsäure: ¹⁾ Saalmüller, Ann. Chem. 64, S. 108. — ²⁾ Claus u. Hassenkamp.

Zur Reindarstellung wird die durch Kochen mit Natronlauge erhaltene rohe Seife fractionirt mit Chlorcalciumlösung gefällt, und nach Beseitigung der ersten Fractionen (etwa $\frac{1}{3}$ der rohen Säure betragend) die letzteren einige Male aus Alkohol umkrystallisirt, und daraus die freie Säure abgeschieden²⁾, oder man verfährt wie bei der Gewinnung der Oelsäure, indem man die nach dem Zerlegen der Seife mit Salzsäure erhaltenen Säuren in $\frac{1}{2}$ Vol. Weingeist auf -10° bis -12° abkühlt, und nach Abscheidung der festen Fettsäuren (?) den Alkohol verjagt und den Rückstand in das Bleisalz überführt, dieses in Aether löst, die ätherische Lösung mit schwacher Salzsäure fällt, den Aether verjagt und die zurückbleibende Ricinölsäure mit Ammoniak neutralisirt und mit Chlorbarium fällt, und das Bariumsalz schliesslich aus Alkohol umkrystallisirt¹⁾. Nach Krafft³⁾ erhält man reine krystallisirte Ricinölsäure, indem man das Oel mit concentrirter Kalilauge rasch verseift und die Seife durch kurzes Erhitzen mit starker Salzsäure zerlegt. Nach mehrmaligem Waschen und Abkühlung auf mindestens 0° erstarrt das abgeschiedene Oel grösstentheils zu einer Masse grossblättrig krystallinischer, kugelig Aggregate, durch fortgesetztes, zuerst schwaches, hernach immer schärferes Auspressen bei immer höherer, schliesslich $+10^{\circ}$ betragender Temperatur lassen sich die öligen Bestandtheile vollständig entziehen, und die Ricinölsäure bleibt als eine bei Zimmertemperatur feste, farb- und geruchlose, blendend weisse Krystallmasse zurück, welche bei 16° bis 17° schmilzt, und die erst wieder erstarrt, wenn man sie beträchtlich unter die Schmelztemperatur abkühlt³⁾. Im festen Zustande erleidet sie auch nach längerem Liegen an der Luft keine Veränderung, während die längere Zeit flüssig gebliebene Säure schwieriger zum Erstarren zu bringen ist und auch nicht mehr ganz die früheren Eigenschaften besitzt. Sie geht jedoch nicht wie die Leinölsäure durch Sauerstoffabsorption in einen Firniss über. Beim Schütteln mit einer alkoholischen Kalilösung phosphorescirt dieselbe¹⁸⁾. Die Ricinölsäure löst sich in Alkohol und Aether in jedem Verhältniss. Ihre Lösung reagirt sauer; sie ist nicht flüchtig. Bei der Destillation unter vermindertem Druck (15 mm) beginnt sie gegen 250° zu sieden und unter merklicher Temperatursteigerung geht eine beim Erkalten erstarrende Flüssigkeit über, die nach wiederholter Rectification bei 15 mm gegen ca. 230° siedet und einer Säure von der Zusammensetzung der Ricinstearolsäure $C_{19}H_{32}O_2$ entspricht. Die freie Ricinölsäure verhält sich hiernach etwas anders als ihr Glycerid, das bei der Destillation hauptsächlich Oenanthol und Undecylensäure liefert³⁾. Bei trockner Destillation des neutralen Natriumsalzes wird Oenanthol gebildet⁴⁾, während bei der Destillation mit überschüssigem Alkali, ja schon beim Erhitzen im Oelbad unter 200° ⁵⁾ unter Wasserstoffentwicklung secundärer Caprylalkohol und sebacinsäures Salz entsteht. Daneben bildet sich besonders bei höherer Temperatur noch Methylhexylketon. Erhitzt man das Bariumsalz der Ricinölsäure im luftverdünnten Raume, so erhält man Methylhexylketon und nach Zerlegung des zurückbleibenden bariumhaltigen Rückstandes mit Salzsäure eine unter 15 mm bei ca. 250° übergehende und krystallinisch erstarrende Säure, welche dieselbe Zusammensetzung wie die Ricinölsäure besitzt und Ricinsäure genannt wurde³⁾. Die Ricinölsäure ist eine ungesättigte Säure, und addirt 2 At. Brom unter Bildung eines öligen Dibromids⁴⁾. Mit Phosphorpentachlorid entsteht das Chlorid einer gechlorten Säure $C_{17}H_{29}Cl.COCl$ ⁵⁾. Beim Behandeln mit Wasser, Phosphor und Jod entsteht Jodstearidensäure $C_{18}H_{33}J.O_2$, ein gelbes Oel, das beim Kochen mit Zink und Salzsäure in Stearinsäure übergeht²⁾. Die Aufnahmefähigkeit der Ricinölsäure für Jod (85,24 Proc.) kann zur Beurtheilung des Ricinusöls dienen, da die Jodzahl bei anderen Oelen eine verschiedene ist⁶⁾. Salpetrige Säure verwandelt die Ricinölsäure ähnlich der Oelsäure in die isomere Ricinelaidsäure⁸⁾. Salpetersäure bringt zunächst auch diese Umwandlung hervor, dann oxydirt dieselbe weiter zu Azelaensäure und

Ber. 1876, S. 1916. — ³⁾ Krafft, Ber. 1888, S. 2730; vergl. auch frühere Mittheilungen 1877, S. 2034. — ⁴⁾ Städeler, JB. 1857, S. 359. — ⁵⁾ Ulrich, Zeitschr. Chem. 1867, S. 545; JB. 1867, S. 406. — ⁶⁾ Hübl, Dingl. pol. J. 253, S. 281; JB. 1884, S. 1863. — ⁷⁾ Morawski u. Demski, Dingl. pol. J. 258, S. 39; JB. 1885, S. 2181. — ⁸⁾ Playfair, Ann. Chem. 60, S. 322. — ⁹⁾ Wahlfors, Ber. 1888, Ref. S. 711. — ¹⁰⁾ Dieff u. Reformatsky, Ber. 1887, S. 1211. — ¹¹⁾ Dieff, J. pr. Chem. [2] 39, S. 339. — ¹²⁾ Hazura u. Grützner, Monatsh. Chem. 9, S. 475; Ber. 1888, Ref. S. 660. — ¹³⁾ Bouis, JB. 1855, S. 522. — ¹⁴⁾ Koch, Ann. Chem. 119, S. 174. — ¹⁵⁾ Liechti u. Suida, Dingl. pol. J. 250, S. 543; JB. 1883, S. 1789. — ¹⁶⁾ Müller-Jakobs, Ber. 1884, Ref. S. 208, 607; vergl. Schmid, Ebend. S. 608; Stabanejew, Ber. 1886, Ref. S. 239. — ¹⁷⁾ Benedikt u. Ulzer, Monatsh. Chem. 8, S. 208; Ber. 1887, Ref. S. 472. — ¹⁸⁾ Radziszewski, Ann. Chem. 203, S. 317. — ¹⁹⁾ Rowney, JB. 1855, S. 533.

normaler Heptylsäure^{3) 9)}. Daneben lassen sich auch unter den Oxydationsproducten Korksäure, Pimelinsäure, Adipinsäure bis zur Bersteinsäure herab nachweisen (Hell). Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat entstehen zwei isomere Trioxystearinsäuren^{10) 11) 12)} vom Schmelzpunkt 137° bis 140° und 100° bis 114°, so dass möglicherweise schon die Ricinölsäure aus zwei isomeren Säuren besteht¹²⁾. Beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid bildet sich ein Monoacetat¹¹⁾. Concentrirte Schwefelsäure liefert eine Aetherschweifelsäure, Sulforicinoleinsäure, welche einen wichtigen Bestandtheil des Türkischrothöls ausmacht^{15) 16) 17)}.

Die Salze der Ricinölsäure ähneln denen der Oelsäure; sie sind besonders von Saalmüller¹⁾ näher untersucht. — Das Bariumsalz $(C_{18}H_{33}O_2)_2Ba$ ^{1) 3)} krystallisirt aus Alkohol in weissen, zarten Blättchen. — Das Bleisalz $(C_{18}H_{33}O_2)_2Pb$ ist eine feste, weisse, in Aether lösliche Masse. Beim Verdunsten der Aetherlösung erhält man es durchscheinend krystallinisch. — Das Calciumsalz $(C_{18}H_{33}O_2)_2Ca + (2) \frac{1}{2} H_2O$ ¹⁾ bildet, aus Alkohol krystallisirt, blendend weisse, schuppige Krystalle, die bei 80° schmelzen und dabei etwas Wasser verlieren. — Das Magnesiumsalz $(C_{18}H_{33}O_2)_2Mg$ krystallisirt aus Alkohol in ganz feinen Nadeln, ist in Alkohol sehr leicht löslich. — Silbersalz $C_{18}H_{33}O_2Ag$ ^{1) 3)}, weisser, käsiger Niederschlag, schwärzt sich beim Kochen mit Alkohol leicht. — Strontiumsalz $(C_{18}H_{33}O_2)_2Sr$ ¹⁾ krystallisirt aus Alkohol in kleinen, weissen Körnern. — Zinksalz $(C_{18}H_{33}O_2)_2Zn$ bildet weisse, kleine Körner.

Der Aethylester $C_{18}H_{33}O_2C_2H_5$, durch Einleiten von Salzsäuregas in die Lösung der Säure in absolutem Alkohol erhalten, ist eine weingelbe, öartige Flüssigkeit, nicht ohne Zersetzung destillirbar.

Der Glycerinester $(C_{18}H_{33}O_2)_3C_3H_5$ ist der Hauptbestandtheil des Ricinusöls (s. unter Ricinus).

Das Acetat $C_{18}H_{33}O_2 \cdot (COCH_3)$ bildet sich bei der Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf die Ricinölsäure. Farblose, syrupförmige Flüssigkeit. Es ist damit das Vorhandensein einer Hydroxylgruppe in der Ricinölsäure erwiesen¹¹⁾.

Das Amid $C_{17}H_{33} \cdot CONH_2$ bildet sich nach Bouis¹³⁾ beim Behandeln des Ricinusöls mit alkoholischem Ammoniak; es krystallisirt aus Alkohol in Warzen vom Schmelzpunkt 66°.

Ricinelaidsäure, Palminsäure⁸⁾ bildet sich bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf Ricinölsäure³⁾, und daher auch beim Erhitzen derselben mit Salpetersäure bis zum Auftreten rother Dämpfe⁵⁾. Glänzende, asbestartige, gegen 500°^{5) 13)}, bei 52° bis 53°³⁾ schmelzende Nadeln. Ihr Verhalten gegen Brom, beim Erhitzen für sich³⁾ oder mit Natron¹⁴⁾ ist ganz analog dem der isomeren Ricinölsäure. Unter 15 mm Druck kommt sie auch gegen 250° ins Sieden und erleidet hierbei, wie die Ricinölsäure, eine wenn auch weniger schnelle und vollständige Zersetzung. Bei der Oxydation mit Salpetersäure erhält man auch Normalheptylsäure und Azelainsäure.

Das Bariumsalz $(C_{18}H_{33}O_2)_2Ba$ ist ein weisses, seifig anzuführendes Pulver. — Das Silbersalz $C_{18}H_{33}O_2Ag$ ein weisses, in Alkohol und Aether unlösliches Pulver. — Der Aethylester $C_{18}H_{33}O_2C_2H_5$ ⁸⁾ schmilzt gegen 16°, löst sich leicht in heissem, weniger in kaltem Alkohol.

Der Glycerinester, Ricinelaidin, Palmin s. Bd. III, S. 442.

Das Amid $C_{18}H_{33}CONH_2$ entsteht aus Ricinelaidin und alkoholischem Ammoniak¹⁹⁾. Krystalle vom Schmelzpunkt 91° bis 93°, Erstarrungspunkt 89°.

Monobromricinölsäure $C_{18}H_{33}BrO_2$ entsteht aus dem Dibromid der Ricinölsäure beim Behandeln mit alkoholischem Kali. Hellgelbes, dickflüssiges Oel, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Verwandelt sich bei mehrstündigem Erhitzen mit alkoholischem Kali auf 120° in Ricinsteaolsäure⁵⁾. Mit Brom vereinigt es sich zu einem äusserst unbeständigen Dibromid $C_{18}H_{33}Br_2O_2$.

Monobromricinelaidsäure $C_{18}H_{33}BrO_2$ bildet sich analog aus dem Ricinelaidsäuredibromid. Dickflüssiges, wenig gefärbtes, schweres Oel. Durch Behandeln mit alkoholischem Kali bildet sich zunächst Monobromricinelaidsäure als schweres Oel, das sich direct mit 2 At. Brom verbindet, und bei weiterer Einwirkung von alkoholischem Kali bei 150° eine in kurzen, dicken Nadeln krystallisirende, bei 71° schmelzende Säure liefert⁵⁾.

Dibromricinölsäure bildet sich beim Zusammenbringen von Ricinsteaolsäure mit 2 At. Brom. Dickflüssiges, gelbliches Oel, das noch 2 At. Brom aufnimmt und eine sehr unbeständige dickflüssige Verbindung $C_{18}H_{33}Br_2O_2$ bildet, und beim Behandeln mit alkoholischem Kali wieder Ricinsteaolsäure und ein nach Caprylalkohol riechendes Oel giebt⁵⁾.

Ricinsteaolsäure⁵⁾ $C_{18}H_{33}O_2$ krystallisirt aus Alkohol in Nadeln oder in grossen Warzen, welche bei 51° schmelzen, in Wasser unlöslich, in Alkohol und

Aether leicht löslich sind. Destillirt grösstentheils unzersetzt. Verbindet sich direct mit 2 und 4 At. Brom. Verhält sich gegen Salpetersäure wie die Ricinölsäure. Mit Silberoxyd und Wasser auf 100° erhitzt, giebt sie Ricinstearoxylsäure⁵⁾.

Ricinstearoxylsäure $C_{18}H_{32}O_4$ bildet sich bei der Einwirkung von Silberoxyd und Wasser auf Ricinstearolsäure oder Ricinölsäuredibromid, krystallisirt aus Alkohol in baumförmig gruppirten, kurzen, weissen Nadeln vom Schmelzpunkt 78°. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Sie ist eine einbasische Säure, welche Brom addirt und sich durch diesen ungesättigten Charakter von der Stearoxylsäure unterscheidet. — Das Ammoniumsalz scheidet sich aus der Lösung in Ammoniak in kleinen, ringförmig gruppirten Nadeln ab, die sich leicht in Alkohol lösen. — Das Silbersalz $C_{18}H_{31}O_4Ag$ ist ein körniger Niederschlag. — Das Bariumsalz $(C_{18}H_{31}O_4)_2Ba$ ist ein voluminöser Niederschlag⁶⁾.

Sulforicinölsäure, $C_{17}H_{33}(OSO_3H).COOH$. Wahrscheinlich die Aetherschwefelsäure der Oxyssäure und keine eigentliche Sulfonsäure⁷⁾, bildet sich bei der Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf Ricinusöl und bildet neben der durch Verseifen daraus entstehenden Oxyoleinsäure oder Oxystearinsäure einen wichtigen Bestandtheil des Türkischrothöls⁸⁾. Die Annahme von Liechti und Suida¹⁵⁾, dass sich ein Trioxylsäureglycerinsulfat $(HO)C_3H_5(C_{18}H_{33}O_5).SO_4.C_3H_5(C_{18}H_{33}O_5)OH$ bilde, scheint nach neueren Beobachtungen nicht begründet¹⁶⁾.

C. H.

Ricinsäure, $C_{18}H_{34}O_3$, isomer mit Ricinölsäure und Ricinelaidsäure, bildet sich bei der Destillation des ricinölsauren Bariums unter vermindertem Druck neben Methylhexylketon^{*)}. Der Rückstand wird mit Salzsäure zersetzt und die abgeschiedene Säure bei 15 mm wiederholt destillirt, wobei sie gegen 250° übergeht. Krystallisirt aus schwachem Weingeist in glänzenden Krystallblättern, die bei 81° schmelzen und unter 15 mm Druck zwischen 250° und 252° unter nur geringer Zersetzung destilliren. Bei der Oxydation mit Salpetersäure entsteht, wie bei der Ricinölsäure, wesentlich Normalheptylsäure und Azelaissäure, auch mit Brom findet nach einiger Zeit lebhaftere Einwirkung statt; und ebenso bilden sich auch mit Kalihydrat ähnliche Producte, wie bei der Ricinöl- und Ricinelaidsäure.

Das Bariumsalz hat die Zusammensetzung $(C_{18}H_{33}O_3)_2Ba$, das Silbersalz $C_{18}H_{33}O_3Ag$.

Als Ricinsäure bezeichneten Laurent, Bussy u. Lecanu eine beim Verseifen des Ricinusöls erhaltene, gegen 22° schmelzende, perlmutterglänzende Säure von der Zusammensetzung $C_{35}H_{64}O_6$ oder $C_{35}H_{56}O_6$, deren Gegenwart von anderen Beobachtern jedoch nicht beobachtet werden konnte.

C. H.

Ricinus, Ricinusöl, Ricinin. *Ricinus communis* L. ist eine in Ostindien einheimische, aber längst über alle wärmeren Gegenden verbreitete Pflanze aus der Familie der Euphorbiaceen (Section der Crotonen). Das in unseren Klimaten krautartige und einjährige, in den südlichen Klimaten ausdauernde und oft baumartige Gewächs weist eine grössere Anzahl (ca. 15) Varietäten oder Formen auf, von denen mehrere als besondere Species betrachtet worden sind. Wichtigster Theil dieser Heilpflanze, welche vielfach auch als Zierpflanze cultivirt wird, sind die stark ölhaltigen Samen, welche purgirende Wirkung besitzen und, ebenso wie das aus denselben gepresste gleichfalls purgirende fette Oel, schon im Alterthum medicinische Verwendung fanden. Eine eingehende Untersuchung der Eiweiskörper des Ricinussamens ist besonders von Ritthausen¹⁾ und Vines²⁾ ausgeführt worden.

Das Ricinusöl, Castoröl, besteht im wesentlichen aus den Glyceriden der Ricinölsäure (s. d. Art.), dem noch etwas, jedoch nicht in allen Fällen, Stearinsäureglycerid beigemischt ist³⁾. Das Vorhandensein von Palmitin ist jedoch zweifelhaft³⁾. Es ist sehr zähflüssig, wenig gefärbt und erstarrt für gewöhnlich nicht. Längere Zeit in einem sehr kühlen Raum aufbewahrt, setzt es ein körnig krystallinisches Glycerid ab, das durch Aufstreichen auf poröse Platten und Waschen mit Wein

*) Krafft, Ber. 1888, S. 2736.

Ricinus: ¹⁾ Ritthausen, Pflüger's Arch. Physiol. 19, S. 13; J. pr. Chem. [2] 23, S. 481; 25, S. 130. — ²⁾ S. H. Vines, Lond. Roy. Soc. Proc. 30, p. 387; JB. 1880, S. 1040. — ³⁾ Krafft, Ber. 1888, S. 2730. — ⁴⁾ Dietrich, JB. 1885, S. 2183. — ⁵⁾ JB. 1881, S. 88. — ⁶⁾ Ebend. 1881, S. 139. — ⁷⁾ Valenta, Dingl. pol. J. 252, S. 296; JB. 1884, S. 1668. — ⁸⁾ Brunner u. Krafft, Ber. 1884, S. 2985; Brunner, Ebend. 1886, S. 2227. — ⁹⁾ Allen, JB. 1881, S. 1318. — ¹⁰⁾ Chem. Soc. J. [2] 2, p. 195; Chem. Centr. 1864, S. 965. — ¹¹⁾ Am. J. Pharm. March 1874; Pharm. J. Trans. [3] 4, p. 749.

geist unter 0° und schliessliches Pressen gereinigt, gegen 33° schmilzt und sich auch an der Luft nicht verändert. Dasselbe enthält die Glyceride der Ricinölsäure und Stearinsäure. Das Ricinolein ist daher wahrscheinlich in reinem Zustande ein fester Körper, und der flüssige Zustand des Ricinusöls ist durch Ueberschmelzung oder durch Oxydation an der Luft bedingt⁵⁾. Spec. Gew. 0,964⁴⁾.

Ueber Beziehungen zwischen Brechungsindex und den Dielektricitätsconstanten hat Hopkinson⁵⁾, über durch Rotation verursachte Doppelbrechung Kundt⁶⁾ Mittheilung gemacht. Es löst sich in gleichen Theilen Eisessig⁷⁾. Besonders bemerkenswerth ist sein Verhalten in der Wärme, bei der trocknen Destillation giebt es reichliche Mengen Oenanthol und einen aufgeblähten kautschukartigen Rückstand (Pyroricinsäure), welcher nach Krafft und Brunner⁸⁾ aus den Polymerisationsproducten der Undecylensäure besteht. Bei der Destillation unter vermindertem Druck erhält man neben Oenanthol auch viel von dieser Säure⁹⁾. Gegen Salpetersäure, salpetrige Säure, Schwefelsäure, Jod etc. verhält es sich wie die Ricinölsäure (s. d. Art.). Das Ricinusöl wird häufig mit Petroleum, Kohlenwasserstoffen, Harzölen, eingedicktem Rüböl verfälscht⁹⁾, und dient selbst als Verfälschungsmittel für Perubalsam und Copaivabalsam.

Als Ricinin wurde von Tuson¹⁰⁾ ein im Jahre 1864 im Ricinussamen gefundener Stoff, angeblich ein Alkaloid, bezeichnet. Nachdem Werner im Jahre 1869 das Ricinin Tuson's als Magnesiumsalz einer neuen organischen Säure erklärt hatte, constatirte 1874 E. S. Wayne¹¹⁾ in den Ricinusblättern eine scheinbar mit dem „Ricin“ identische Substanz, ohne derselben jedoch Alkaloidnatur zuzuschreiben. Dieselbe muss einschliesslich des Ricinins noch als problematisch bezeichnet werden.

E. S.

Riechessig, Riechsals. Pharmaceutische Mischungen, welche namentlich bei Ohnmachten, Schwindelanfällen und Nausea als nervenerregende Reizmittel zur Verwendung gelangen.

Ersterer ist eine Lösung ätherischer Oele in verdünnter Essigsäure, unter Alkoholzusatz; früher wurde derselbe auch durch Extraction aromatischer Pflanzenstoffe mit Essig hergestellt. Vorschriften dafür finden sich in den Pharmacopoeen unter dem Titel: *Acelum aromaticum*.

Riechsals ist entweder trocknes, grob gepulvertes Ammoniumcarbonat, das in Folge Dissociation stark ammoniakalisch riecht, oder eine Mischung von Kalk und Salmiak, welche langsam Ammoniak entwickelt. Häufig wird das Riechsals mit kleinen Mengen ätherischer Oele versetzt, oder es wird auch wohl eine Mischung concentrirten Riechessigs mit einer salzartigen indifferenten Substanz ebenfalls als Riechsals bezeichnet.

E. S.

Riemannit syn. Allophan.

Ringelblume. Diesen Namen führt wegen der eigenthümlichen, halb ringförmigen Gestalt der kleinen Früchte *Calendula officinalis* L., aus der Familie der Compositen. Die Pflanze wurde früher als eine anticarcinomatöse Heilpflanze empfohlen; auch jetzt sind noch vielfach die Blüthen (*flores Calendulae*) officinell und dienen seit längerer Zeit auch zur Verfälschung von Safran. Aus Kraut und Blüthen hatte seiner Zeit Geiger^{*)} unter dem Namen Calendulin eine theils gummi-, theils harzartige Substanz dargestellt, deren chemische Natur wegen mangelnder Reinheit ganz ungenügend erforscht ist. Die Calendulablüthen sind durch eine grosse Menge (8 Proc.) Asche, zu $\frac{1}{4}$ aus Kali bestehend, ausgezeichnet und enthalten reichlich Aepfelsäure.

E. S.

Rinkit nannte J. Lorenzen^{**)} ein bei Kangerdluarsuk in Grönland mit Polyolithionit vorkommendes Mineral, welches durch die Querflächen tafelige, monokline Krystalle bildet. Er ist gelblichbraun, bisweilen an der Oberfläche strohgelb, glas- bis wachsglänzend, hat H. = 5 und spec. Gew. = 3,46, schmilzt vor dem Löthrohre mit Aufblähen leicht zu einer dunklen Kugel und wird von Säuren leicht zersetzt. Die Analyse ergab: 29,08 Kieselsäure, 13,36 Titansäure, 21,25 Cer-, Lanthan- und Didymoxyd, 0,92 Yttererde, 0,44 Eisenoxydul, 23,26 Kalkerde, 8,98 Natron und 5,82 Fluor. F. Gräff^{***)} beobachtete ihn auch in Dünnschliffen eines brasilianischen Eläolithsyenit.

Kf.

Rinmann's Grün syn. Kobaltgrün s. Bd. III, S. 1029.

Riolit (Rionit) nannte Brooke ein von del Rio†) in Kalkstein bei Culebras in Mexiko gefundenes graues Mineral, in welchem er bei spec. Gew. = 5,56

^{*)} Geiger, Dissert. de Calendula off., Heidelberg 1818. — ^{**)} Zeit.-chr. Kryst. 9. S. 251; Jahrb. Min. 1886, 1, Ref. S. 404; C. Rammeisberg, Ergänzungsh. zur Mineralchem. S. 196. — ^{***)} Jahrb. Min. 1887, 2, S. 248. — †) Phil. Mag. u. Ann. Phil. 4, S. 113.

49 Selen, 24 Zink, 19 Mercur, 1,5 Schwefel fand. Nach einer späteren Mittheilung ¹⁾ ist der Riolit Selen mit einer variablen Beimengung von Onofrit, Selencadmium und Eisen. Kf.

Rioloinsäure syn. Pipitzahoinsäure s. Bd. V, S. 641.

Rionit nannte Brauns ²⁾ ein derbes, eisenschwarzes Mineral von Cremenz im Einsfischthal in Wallis in der Schweiz, welches muscheligen Bruch, wachsartigen Metallglanz und schwarzes Strichpulver hat. Er fand 29,10 Schwefel, 11,44 Arsen. 2,19 Antimon, 13,07 Wismuth, 37,52 Kupfer, 0,04 Silber, 6,51 Eisen und 1,20 Kobalt. Th. Petersen fand 26,67 Schwefel. Kf.

Ripidolith s. Klinochlor.

Risigallo, Risigallum s. Realgar.

Rittingerit von Joachimsthal in Böhmen, nach Schabus ³⁾ kleine, monokline, flächenreiche, tafelfartige Krystalle durch die Basisflächen, woran das Prisma α l' (126° 18') Randflächen bildet, dessen klinodiagonale Kanten Schrauf ⁴⁾ = 124° 20' fand. Ausserdem sind verschiedene negative und positive Hemipyramiden beobachtet worden. Er ist unvollkommen basisch spaltbar, hat muscheligen Bruch, ist schwärzlichbraun bis bräunlichschwarz, auch hyazinthroth, hat orangegelben Strich, metallischen Diamantglanz, ist mehr oder weniger durchscheinend, spröde, hat H. = 2,5 bis 3,0 und spec. Gew. = 5,63. A. Schrauf fand 57,7 Proc. Silber mit As und S, später nach neuen Anbrüchen ⁵⁾ erklärte er ihn als Arsenselensilber mit 57,7 Silbergehalt. Er ist vor dem Löthrohre leicht schmelzbar, entwickelt Arsengeruch und hinterlässt ein Silberkorn. Ueber ein von A. Streng ⁶⁾ beschriebenes Vorkommen von der Grube Dolores bei Chanarcillo in Chile walteten noch Zweifel wegen der Gestalt, ob rhombisch oder monoklin. Kf.

Rivotit, ein in gelbem Kalk eingewachsen, derbes, sprödes Mineral von der Westseite der Sierra del Cadi in der spanischen Provinz Lerida, welches nach Ducloux ⁷⁾ grünlichgelb ist, grünlichgrauen Strich, H. = 3,5 bis 4,0 und spec. Gew. = 3,55 bis 3,62 hat. Es schmilzt vor dem Löthrohre die Flamme grün färbend, ist in Säuren mit Brausen nicht vollständig löslich und enthält 21,0 Kohlen-säure, 42,0 antimonige Säure, 39,50 Kupferoxyd, 1,18 Silberoxyd und Spuren von Kalkerde. Kf.

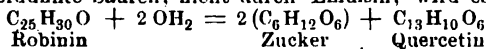
Rivulin nannte Braconnot die schleimige Substanz, die man im Wasser, welches längere Zeit in Berührung mit *Rivularia tubulosa*, einer Süßwasserconferve, sich befand, aufgelöst erhält und die nun beim Verdampfen als durchsichtige, schwer zerreibliche, luftbeständige Masse zurückbleibt, die mit Wasser eine schleimige, gummiartige Lösung bildet. C. H.

Robinia pseud-Acacia L., ein Baum aus der Familie der Leguminosae, Abtheilung Galegeae, 1600 aus Virginia nach Paris verpflanzt, jetzt überall in Mitteleuropa gezogen; ungenau als Akazie bezeichnet.

Die von Reinsch aus den Wurzeln der *Robinia pseud-Acacia* gewonnene Robiniasäure ist nach Hlasiwetz (Bd. I, S. 814) Asparagin; die Ausbeute aus der Robiniawurzel beträgt nahezu $\frac{1}{2}$ Proc.

Aus den Blüten erhielten Zwenger und Dronke ⁸⁾ durch Auskochen mit Wasser Robinin. Man dampft die Flüssigkeiten stark ein, verdünnt sie mit siedendem Weingeist, destillirt den Alkohol vom Filtrate ab und reinigt die nach einiger Zeit anschliessenden Krystalle, indem man sie wieder in heissem Wasser auflöst. Aus dieser Auflösung werden verschiedene Unreinigkeiten durch Bleizucker niedergeschlagen, worauf man das heisse Filtrat vom Blei befreit. Das in der Kälte auskrystallisirende Robinin wird endlich wiederholt aus Wasser umkrystallisirt.

Es bildet gelbe, geschmacklose, in siedendem Wasser zu einer neutralen, hellgelblichen Flüssigkeit lösliche Krystallnadeln, welche von Aether nicht, von kaltem Wasser und Weingeist nur spärlich aufgenommen werden; Weingeist löst um so mehr Robinin auf, je wasserreicher und je wärmer es ist. Die alkoholische Auflösung wird auf Zusatz von Ferrichlorid grün, durch Alkali gelb; Bleiessig ruft darin einen gelben Niederschlag hervor. Das Robinin enthält 14,5 Proc. Krystallwasser; durch verdünnte Säuren, nicht durch Emulsin, wird es leicht gespalten:



¹⁾ Lond. Edinb. phil. Mag. 8, p. 262. — ²⁾ Jahrb. Min. 1870, S. 590. — ³⁾ Wien. Acad. Ber. 9, S. 345. — ⁴⁾ Jahrb. Min. 1873, S. 92. — ⁵⁾ Ebend. 1872, S. 189. — ⁶⁾ Ebend. 1878, S. 897; 1879, S. 547. — ⁷⁾ Compt. rend. 78, p. 1471; Jahrb. Min. 1875, S. 90. — ⁸⁾ Ann. Chem. Suppl. 1 (1861) S. 257.

Der Zucker ist vielleicht Isodulcit, das zweite Spaltungsproduct ist nichts anderes als Quercetin; wird für dieses eine andere Formel angenommen, so wäre obige Gleichung entsprechend zu berichtigen. Mit Salpetersäure giebt das Robinin viel Pikrinsäure. Vergl. auch Quercitrin, Bd. V, S. 1144. F. A. F.

Robustinsäure nennt J. L. Fischer*) eine in *Grindelia robusta* vorkommende eigenthümliche Säure von noch nicht näher bekannter Zusammensetzung.

Roccellin, Rauracienne, Rubidin, Orselline Nr. 3, oder Echthroth ist Sulfonaphthol-azo- β -Naphthol s. Bd. IV, S. 685.

Roccellinin nannte Stenhouse¹⁾ eine Substanz, welche derselbe aus der vom Cap der guten Hoffnung exportirten Orseilleflechte (*Roccella tinctoria*?) in der Weise erhielt, dass er diese mit verdünnter Kalkmilch in der Kälte extrahirte, die Lösung mit Salzsäure übersättigte und entweder die gallertartige Fällung mit heissem Wasser auskochte, oder diese Fällung nach dem Trocknen mit Alkohol kochte, wobei sich die Lecanorsäure (β -Orsellsäure nach Stenhouse) in Orsellinsäureäthylester verwandelte, der nun leicht durch kochendes Wasser von dem darin unlöslichen Roccellinin getrennt werden konnte. Es ist nach Stenhouse nach $C_{38}H_{68}O_{15}$ zusammengesetzt; ob es, wie Stenhouse vermuthet, in naher Beziehung zur Lecanorsäure steht, bleibt abzuwarten.

Das Roccellinin bildet feine, haarförmige, seidenglänzende Krystalle, weder in kaltem, noch in heissem Wasser löslich, sehr wenig auch in kaltem Alkohol und Aether, leicht dagegen in Kali- oder Natronlauge, in Baryt- oder Kalkwasser, sowie in Ammoniak; in letzterer Lösung wird es weder von Bleizucker, noch von Bleiessig oder Silbersalpeter gefällt. Salpetersäure löst es in der Kälte nahezu unverändert; beim Erwärmen aber zersetzt es sich unter Bildung von Oxalsäure. Mit Chlorkalklösung färbt es sich grüngelb. Von kochender Kalilauge wird es nicht verändert. O. H.

Roccellsäure $C_{17}H_{33}O_4$, von Heeren²⁾ 1830 entdeckt, findet sich in der *Roccella fuciformis* Achar., *R. phycopsis* und wohl noch anderen Species des Genus *Roccella* vor, jedoch nicht in der auf Felsen und Klippen wachsenden *R. tinctoria* De Cand. Zur Darstellung dieser Säure wird die erstgenannte Flechte zweckmässig in der Kälte mit Aether extrahirt, welcher fast nur Roccellsäure aufnimmt, und der schliessliche Aetherrückstand aus wenig kochender Boraxlösung umkrystallisirt. Oder es wird die Flechte mit verdünntem Ammoniak behandelt, diese Lösung mit Chlorcalcium gefällt, der Niederschlag mittelst Salzsäure zerlegt und die Säure durch Umkrystallisiren aus Alkohol oder Aether gereinigt. Oder die Flechte wird mit Kalkmilch extrahirt, dann nach dem Abspülen mit Wasser mit Salzsäure behandelt und schliesslich mit verdünnter Natronlauge. Salzsäure erzeugt in letzterer Lösung einen gefärbten, flockigen Niederschlag, der zur Zerstörung des Farbstoffs, in Wasser vertheilt, vortheilhaft kurze Zeit mit Chlorgas behandelt wird. Die so nahezu entfärbte Säure wird dann ebenfalls aus Alkohol oder Aether umkrystallisirt.

Die Roccellsäure bildet weisse, silberglänzende, rechtwinkelig vierseitige Tafeln⁴⁾ oder kurze Prismen, unlöslich in Wasser, schwer löslich in heissem Benzol und in kaltem, verdünntem Weingeist, leicht löslich in kaltem und heissem Alkohol und Aether, verdünnter Kalilauge, Ammoniak und Sodälösung, auch etwas in kalten, reichlich in heissen Lösungen von Borax, Natriumphosphat und Natriumroccellat, schmilzt bei 130° ²⁾, 132° ³⁾ und erstarrt bei etwa 108° krystallinisch. Gegen 200° verflüchtigt sie sich etwas, während sich ein anderer Theil in das Anhydrid verwandelt. Beim Kochen mit rother Salpetersäure zersetzt sie sich allmählig, wobei der Geruch nach Buttersäure bemerklich wird. Rauchende Schwefelsäure löst sie unter Bräunung, Schwefelsäureanhydrid verkohlt sie ohne Gasentwicklung, Brom ist ohne Einwirkung, ebenso der elektrische Strom, wenn in letzterem Fall die Säure in Natronlauge gelöst ist.

Die Roccellsäure ist zweibasisch. Das neutrale Kaliumsalz krystallisirt in fettglänzenden Nadeln, schwer löslich in Kalilauge, leicht löslich in Wasser, das neutrale Natriumsalz in länglichen Blättchen, schwer löslich in Natronlauge, leicht löslich in Wasser. Das Bariumsalz $C_{17}H_{33}O_4Ba$ (bei 100°), ein weisser, voluminöser, amorpher Niederschlag, das Calciumsalz $C_{17}H_{33}O_4Ca + H_2O$, ein weisser, amorpher Niederschlag; ebenso das Bleisalz $(C_{17}H_{33}O_4Pb)_2 + PbH_2O_2 + 2H_2O$ und das Silbersalz $C_{17}H_{33}O_4Ag_2$. Letzteres wird vom Lichte

*) Chem. Centr. 1888, S. 1282.

¹⁾ Stenhouse, Ann. Chem. 68, S. 69. — ²⁾ Heeren, Schweigg. J. 59, S. 346. —

³⁾ Hesse, Ann. Chem. 117, S. 332. — ⁴⁾ Schunck, Ebend. 61, S. 78.

grau und liefert in hoher Temperatur zunächst ein nahezu farbloses Destillat, wobei ein stahlfarbener Rückstand bleibt, der, noch stärker erhitzt, ein braunes Oel destilliren lässt. Der Roccellsäureäthylester $C_{17}H_{30}O_4$ (C_6H_5)₂, aus dem Silbersalz durch Behandlung mit Jodäthyl erhältlich, ist ein blassgelbes, schwach aromatisch riechendes Oel, leichter als Wasser und darin unlöslich, leicht löslich in Alkohol, wenig in Aether, nicht in Ammoniak.

Roccellsäureanhydrid $C_{17}H_{30}O_3$ entsteht beim Erhitzen der Säure auf etwa 200°, leicht bei 220° und namentlich rasch bei 280°; jedoch wird im letzteren Falle gleichzeitig eine braune, schwer trennbare Materie gebildet. Es ist bei 25° ein Oel, farblos oder schwach gelblich und von schwachem Fettgeruch, leicht löslich in Aether und heissem Alkohol, wenig in kaltem Alkohol. Von heisser Natronlauge wird es allmähig gelöst und in Roccellsäure übergeführt. Ammoniak löst es beim Erwärmen ebenfalls, doch scheint ein Theil des Anhydrids in Roccellaminsäure $C_{17}H_{33}NO_3$ umgewandelt zu werden. Wird Roccellsäure mit Anilin auf 180° bis 200° erhitzt, so entsteht Roccellanilid $C_{17}H_{30}O_2 \cdot 2NH(C_6H_5)$, das aus Alkohol in farblosen, bei 55,3° schmelzenden Blättchen krystallisirt, unlöslich in Wasser oder Ammoniak ist, leicht löslich in Aether und kochendem Alkohol. Von unterchlorigsaurem Natrium wird es nicht gefärbt, auch giebt es in alkoholischer Lösung mit Bleizucker keinen Niederschlag. O. H.

Rochellersalz syn. Seignettesalz i. e. weinsaures Kali-Natron, nach dem Wohnort Seignette's so genannt.

Rochlederit nannte J. D. Dana¹⁾ die bei Lösung des Melanchym (s. Melanchym Bd. IV, S. 302) in Weingeist erhaltene Harzsubstanz, welche sich bei Zusatz von Wasser ausscheidet. Kt.

Rocklandit ist Serpentin von Rockland in New-Jersey.

Röhrenachat s. Achat.

Römerit vom Rammelsberge bei Goslar am Harz nach J. Grailich²⁾ gewöhnlich grosskörnige Aggregate bildend, ausserdem monokline Krystalle. Nach Blaa³⁾ sind die kleinen Krystalle triklin, tafelig durch die Längsflächen, das Prisma ∞P nach Grailich 100°30', nach J. Blaa 98°43', nach O. Lüdecke⁴⁾ 99°54'; Spaltungsflächen parallel den Längsflächen sind deutlich. Er ist bräunlich-roth bis röthlichgelb, durchscheinend, hat wachsartigen Glasglanz, H. = 2,5 und spec. Gew. = 2,174, ist in Wasser löslich mit salzig adstringirendem Geschmack. Bei der Lösung in Wasser zersetzt er sich vielfach, bildet eine rothe Lösung, aus der sich beim Erhitzen ein unlösliches, gelblichrothes Pulver absetzt. Bei Zusatz von Schwefelsäure bildet sich nach starkem Eindampfen ein schwärzliches, krystallinisches Pulver. Bei 100° erhitzt, wird er zähe und plastisch, bei gewöhnlicher Temperatur bald wieder erstarrend. In Kolben erhitzt giebt er Wasser, schweflige Säure, dann Schwefelsäure, und verwandelt sich aufblühend in eine rothbraune Masse, welche keine Schwefelsäure mehr enthält.

G. Tschermak⁵⁾ fand im Mittel 41,54 Schwefelsäure, 20,63 Eisenoxyd, 6,26 Eisenoxydul, 1,97 Zinkoxyd, Spur MnO und MgO, 0,58 Kalkerde, 28,0 Wasser und 0,50 Rückstand, woraus 1 FeO, 1 Fe₂O₃, 4 SO₃ und 12 H₂O berechnet wurden. — Eine magnesiabaltige Varietät von Madeni Zakh in Persien bildet nach J. Blaa⁶⁾ hell bräunlichviolette, krystallinische, derbe Massen mit eingewachsenem Voltait, ist glasglänzend, halbdurchsichtig bis durchscheinend, hat H. = 2,5 und specif. Gewicht = 2,138 und ergab 40,95 Schwefelsäure, 20,50 Eisenoxyd, 4,12 Eisenoxydul, 3,59 Magnesia und 30,82 Wasser. Dieselbe giebt mit Wasser eine bräunlich violette Lösung, deren Farbe bei Zusatz von Schwefelsäure verschwindet. Beim Kochen scheidet sich ein gelber Niederschlag aus. Kt.

Rösserit nannte G. J. Brush⁷⁾ ein zur Olivengruppe gehöriges Mineral, welches bei Stirling Hill, Sussex County in New-Jersey mit Willemitt, Franklinit, Jeffersonit und Spinell, bei Franklin Fournace mit Automolit vorkommt, rhombisch und isomorph mit Olivin krystallisirt. Er ist dunkelgrün bis schwarz, in dünnen Splittern blassgelb durchscheinend, auf den Spaltungsflächen nach OP und $\infty P\alpha$ glasartig glänzend mit Neigung in Diamantglanz, hat gelben bis röthlichgrauen Strich, H. = 5,5 bis 6,0 und spec. Gew. = 3,95 bis 4,08 und ist schwach magnetisch. W. T. Rösser⁸⁾ fand im Mittel 30,51 Kieselsäure, 34,69 Eisenoxydul,

1) Dess. Syst. of min. 5. edit. p. 744. — 2) Jahrb. geol. Reichsanst. 8, S. 759; Wien. Acad. Ber. 28, S. 272. — 3) Wien. Acad. Ber. 87, Abth. I, S. 141. — 4) Zeitschr. ges. Naturw. 53, S. 419. — 5) Geol. Reichsanst. 8, S. 759. — 6) Wien. Acad. Ber. 87, 1. Abth., S. 141. — 7) Am. J. sc. [2] 50, p. 35; Jahrb. Min. 1870, S. 892. — 8) Ebend.

16,97 Manganoxydul, 10,37 Zinkoxyd, 6,44 Magnesia und 1,53 Rückstand (Spinell), entsprechend der Formel $2\text{RO} \cdot \text{SiO}_2$, worin FeO etwa die Hälfte von RO beträgt. Vor dem Löthrobre ist er schwierig in dünnen Splittern zu schwarzer Schlacke schmelzbar, reagirt mit Flüssen auf Fe , Mn und SiO_2 , giebt mit Soda auf Kohle-Zinkbeschlag und ist in Säuren leicht und vollständig auflöslich, Kieselgallerte abscheidend und als geringen Rückstand Spinell hinterlassend. *Kt.*

Röschgewächs, Trivialname des ungarischen Stephanit.

Rösslerit nannte R. Blum¹⁾ ein mit Pharmakolith und Erythrin im Kupferletten bei Bieber in Hessen vorkommendes Mineral, welches krystallinische Parthien, dünne, plattenförmige Massen mit stengeliger bis faseriger Absonderung und krystallinische Efflorescenzen bildet und in einer Richtung spaltbar ist. Es ist farblos bis weiss, glasglänzend bis matt, durchscheinend bis undurchsichtig, hat $H. = 2$, bis 2,5 in frischem Zustande und wird durch Verlust von Wasser verwittert weicher und undurchsichtig. Es giebt im Kolben viel Wasser, schmilzt vor dem Löthrobre zu weissem Email, ist in Chlorwasserstoffsäure löslich und enthält nach Delffs 40,16 Arsensäure, 14,22 Magnesia und 45,6 Wasser nebst Spuren von Kalkerde. — G. Tschermak²⁾ fand an einer Stufe von Joachimsthal in Böhmen ein monoklines, verwitterndes Mineral, welches 49,1 Arsensäure, 17,0 Magnesia und 34,7 Wasser ergab, und A. Schrauf³⁾ für eine durch Wasseraufnahme entstandene Pseudomorphose des Wapplerit hält. *Kt.*

Rösten, Röstung heisst feste Körper einer angemessenen, nicht bis zum Schmelzen gesteigerter Hitze auszusetzen, um gewisse chemische Veränderungen, Oxydation, Chlorirung, Reduction, Verflüchtigung, hervorzubringen. Am häufigsten angewandt wird die oxydirende Röstung, z. B. um aus schwefel- und arsenhaltigen Erzen diese Elemente auszutreiben, und die Erze für die Gewinnung der Metalle vorzubereiten. Eine chlorirende Röstung findet statt, wenn z. B. Silbererze in einem Chlor- oder Salzsäurestrom oder unter Kochsalzzusatz erhitzt werden. Das Rösten der Erze und Hüttenproducte wird am einfachsten, aber auch am unvollkommensten in Haufen, Gruben oder Stadeln vorgenommen. Vielfach dienen jedoch auch besondere Oefen (s. d. Art.). Auch bei organischen Körpern wendet man häufig das Rösten an, z. B. um Stärkmehl in Dextrin zu verwandeln. *C. H.*

Röthel, erdiger Hämatit.

Röttisit nannte A. Breithaupt⁴⁾ ein bei Röttis im sächsischen Voigtlande vorkommendes derbes und eingesprengtes, amorphes Mineral mit muscheligen bis erdigem Bruche. Es ist amaragd- bis apfelgrün, schimmernd bis matt, durchscheinend bis undurchsichtig, wenig spröde, leicht zersprengbar, hat apfelgrünen Strich, $H. = 2,0$ bis 2,5 und spec. Gew. = 2,356 bis 2,370. Der Röttisit überdeckt den Konarit und enthält kleine Körner und Krystalle des letzteren eingewachsen, welche wahrscheinlich monoklin und in einer Richtung spaltbar sind. Das von A. Breithaupt⁵⁾ Konarit genannte Mineral ist gelblich- bis pistaziengrün, auch zeisiggrün, glasglänzend, auf den Spaltungsflächen perlmutterglänzend, kautendurchscheinend, milde, hat $H. = 2,5$ bis 3,0 und spec. Gew. = 2,539 bis 2,619. Die Spaltungsblättchen sind nach E. Bertrand⁶⁾ stark negativ doppelbrechend.

Nach den Analysen von Cl. Winkler⁷⁾ enthält der Röttisit 35,871 Nickeloxydul, 0,677 Kobaltoxydul, 0,407 Kupferoxyd, 0,811 Eisenoxyd, 4,684 Thonerde, 43,699 Kieselsäure, 2,702 Phosphorsäure, 0,307 Arsensäure, Spur Schwefelsäure und 11,178 Wasser; der Konarit 36,129 Nickel- und Kobaltoxydul, 0,040 Kupferoxyd, 4,494 Eisenoxyd, 1,911 Thonerde, 43,369 Kieselsäure, 1,856 Phosphorsäure, 0,713 Arsensäure, Spur Schwefelsäure und 10,563 Wasser. Beide als wesentliches wasserhaltiges Nickelsilicat sind wohl dasselbe, nur der Röttisit amorph, der Konarit krystallinisch. *Kt.*

Rogenstein s. Calcit.

Rogersit bildet traubige Rinden auf Euxenit oder Samarskit in Nord-Carolina, welche nach L. Smith⁸⁾ bei $H. = 3,5$ und spec. Gew. = 3,313 18,0 Niobsäure, 60,12 Yttererde und 17,41 Wasser enthalten. *Kt.*

¹⁾ Welterauer Ges. 1861, S. 32. — ²⁾ Wien, Acad. Ber. 56, Abth. I. S. 828. — ³⁾ Jahrb. Min. 1881, S. 16 Ref. — ⁴⁾ Berg- u. hüttenm. Ztg. 18, S. 1. — ⁵⁾ Ebend. 24, S. 335. — ⁶⁾ Bull. soc. min. de France 5, p. 75. — ⁷⁾ Kennigott's Uebers. d. Result. min. Forschungen. 1862 bis 1865, S. 47, 107. — ⁸⁾ Compt. rend. 84, Nr. 19.

Roggen. Diese besonders in sandigen Gegenden viel angebaute Kornfrucht ist der Samen von *Secale cereale* L., Familie der Gramineen; sie enthält die gewöhnlichen Bestandtheile der Getreidearten, Stärkmehl, Proteinsubstanzen, Holzfaser und eine kiesel- und phosphorsäurereiche Asche.

Die Eiweissstoffe¹⁾ bestehen theils aus löslichem Pflanzenalbumin, theils aus unlöslichem Kleber (Glutencasein, Glutenfibrin und Mucedin). Durch Erhitzen mit gespannten Wasserdämpfen wird das Eiweiss in Peptone, zum Theil auch in Amidverbindungen übergeführt, doch liegt die Grenze des Druckes und der Temperatur, bei welcher die Bildung von Amidverbindungen beginnt, beim Roggen-eiweiss zweifellos höher, als z. B. beim Lupineneiweiss²⁾. Das Fett enthält Oelsäure und Palmitinsäure, nach König⁴⁾ auch Stearinsäure, was jedoch Ritthausen³⁾ bestreitet, theils im freien Zustande, theils als Glycerid. Den Lecithingehalt berechnen Schulze und Staiger⁶⁾ zu 0,57 Proc. Ausser Stärkmehl findet sich im Roggen, besonders in dem noch unentwickelten Korn, auch Levulin (Synanthrose). Zur Zeit der Reife sind etwa noch 5 Proc. davon vorhanden⁶⁾. An diesem Gehalt an Levulin soll sich das Roggenmehl von dem Mehle anderer Getreidearten unterscheiden. Die Holzfaser der Roggenkörner ist von König und Krauch⁷⁾ näher untersucht worden.

Ueber die Zusammensetzung der Roggenkörner und des daraus dargestellten Mehles giebt folgende Zusammenstellung näheren Aufschluss⁸⁾:

	Anzahl der Analysen	In der ursprünglichen Substanz						In der Trocken- substanz		
		Wasser	Stickstoffhaltige Substanz	Rohfett	Stickstofffreie Extractivstoffe	Rohfaser	Asche	Stickstoffhaltige Substanz	Stickstofffreie Extractivstoffe	Stickstoff
Winterroggen.										
aus Norddeutschland . . .	27	13,37	11,01	1,70	69,78	2,17	1,97	12,71	80,55	2,03
aus Süddeutschland . . .	36	13,37	12,04	1,98	67,97	2,73	1,91	13,88	78,49	2,22
Mittel aus deutschem Roggen	63	13,37	11,52	1,84	68,88	2,45	1,94	13,30	79,51	2,13
Mittel aus deutschem und ausländischem Roggen	Min.	6,85	7,27	0,21	60,68	1,05	0,53	8,39	70,04	1,34
	Max.	18,68	19,71	3,01	63,71	5,10	4,18	22,75	85,09	3,64
Gesamtmittel	173	13,37	10,81	1,77	70,21	1,78	2,06	12,48	81,04	2,00
Sommerroggen . .	11	13,37	12,90	1,98	68,11	1,71	1,93	14,89	78,62	2,38
Roggenmehl . . .	16	13,71	11,57	2,08	69,61	1,59	1,44	13,41	80,67	2,14

Der Einfluss der Düngung⁹⁾ auf die Zusammensetzung der Roggenkörner ist von Siegert, Zöllner, König, Heiden und Voigt untersucht worden. Die Zusammensetzung des Roggensamens und dessen Abhängigkeit von der Bodenbeschaffenheit ist von Richardson¹⁰⁾ durch zahlreiche Analysen festgestellt.

Roggen: 1) Ritthausen, Die Eiweisskörper, Bonn 1872 — 2) Gabriel, Chem. Centr. 1888, S. 1124. — 3) Ritthausen, Landw. Versuchsst. 20, S. 412; JB. 1878, S. 962. — 4) König, JB. Agriculturchem. 1873-1874, S. 254. — 5) Schulze u. Steiger, Chem. Centr. 1889, S. 526. — 6) Müntz, Compt. rend. 87, p. 679; JB. 1878, S. 946. — 7) König u. Krauch, Landw. Versuchsst. 25, S. 221; JB. 1880, S. 1375. — 8) König, Zusammensetzung der menschlichen Nahrungs- und Genussmittel, Berlin 1889, S. 484 bis 492. — 9) Ebend. S. 492. — 10) Ebend. S. 801. — 11) Ebend. S. 637. — 12) Way u. Ogston, JB. 1850, S. 661. — 13) Schulz-Fleeth, Ann. Phys. [1] 92, S. 419; JB. 1854, S. 668. — 14) Kassner, Chem. Centr. 1888, S. 1068. — 15) Richardson, Am. Chem. J. 6, p. 302; Chem. Centr. 1885, S. 330. — 16) W. Mayer, Ann. Chem. 101, S. 129; JB. 1857, S. 636. — 17) Rubnoff, JB. 1878, S. 961. — 18) Wolff, J. pr. Chem. [1] 52, S. 65; JB. 1851, S. 707. — 19) Nachbaur, Monatsh. Chem. 3,

Die Asche der Roggenkörner enthält nach Way und Ogston¹³⁾:

	Kali	Natron	Kalk	Magnesia	Eisenoxyd
I . . .	16,57	19,91	11,25	13,01	—
	Thonerde	Schwefels.	Phosphors.	Kiesels.	Chlornatrium
	—	0,51	33,51	3,62	1,62
II . . .	9,43	16,13	15,30	10,10	2,16
	Thonerde	Schwefels.	Phosphors.	Kiesels.	Chlornatrium
	0,50	2,61	25,07	14,61	4,10

Kassner¹⁴⁾ hat in der Asche des Roggenmehles eine kleine Menge Nickel aufgefunden.

Schulz-Fleeth¹⁵⁾ hat die unorganischen Bestandtheile des Roggens in verschiedenen Vegetationsperioden ermittelt:

	I	II	III A	III B	IV A	IV B	V
Asche	7,15	11,26	4,93	6,38	4,90	11,71	1,93
K ₂ O	43,14	44,45	39,33	31,91	20,92	6,10	34,50
KCl	14,50	10,58	7,59	5,28	4,33	0,31	?
NaCl	1,96	Spur	0,75	0,76	1,01	0,61	0,90
Fe ₂ O ₃	1,56	0,37	0,34	0,50	0,28	0,23	0,20
CaO	3,53	9,39	8,35	7,54	10,10	4,19	2,75
MgO	4,32	3,33	3,29	4,78	2,60	1,37	11,38
P ₂ O ₅	20,78	18,05	14,03	20,35	7,78	6,71	47,52
SO ₃	3,14	2,88	1,16	4,02	2,74	0,15	Spur
SiO ₂	7,07	12,94	25,17	24,88	50,36	80,33	2,75

I. Junge Roggenpflanze mit Wurzeln, Mitte Januar ausgezogen. II. Junge Roggenpflanze ohne Wurzeln, in der Mitte Mai gesammelt. III. Roggenpflanze zur Zeit der Blüthe: A Halme ohne Aehren und Wurzeln; B Aehren. IV Reife Pflanze: A Halme ohne Aehren und Wurzeln; B Aehren. V Reife Roggenkörner.

W. Mayer¹⁶⁾ hat das Verhältniss der Phosphorsäure zum Stickstoff in dem Roggenkorn bestimmt. In 11 Sorten (1 Winterroggen und 10 Sommerroggen) wurden 11,77 bis 14,37 Proc. Wasser in der lufttrocknen Substanz, 0,903 bis 1,086 Proc. P₂O₅ und 1,91 bis 2,38 Proc. N in der getrockneten Substanz gefunden. Nach Rubnoff¹⁷⁾ ist das Verhältniss der Phosphorsäure zum Stickstoff wie 1 : 2,099 bis 2,296.

100 Thle. Roggenkörner geben ungefähr 76 Thle. Mehl und 24 Thle. Kleie. Ueber Zusammensetzung des Roggenmehls vergl. die Tabelle auf S. 1261. Nach K. Nachbaur¹⁸⁾ enthalten die durch den Process des Abspitzens beim Mahlen erhaltenen Embryonen von ungekeimtem Roggen 9,58 Proc. Wasser, 12,05 Fett, 42,12 Eiweiss, 45,11 lösliche Stoffe, 4,44 Asche. Ihr specif. Gewicht ist 1,13; ein diastatisches Ferment ist darin nicht nachzuweisen.

Durch „Mälzen“ erleidet der Roggen eine ähnliche Veränderung wie die Gerste. Nach Schneider¹⁹⁾ enthalten 100 Thle. Trockensubstanz:

	Lösl. Eiweiss	Unlösl. Eiweiss	Stärk- mehl	Dextrin	Fett	Holz- faser	Asche
vor dem Mälzen . . .	1,04	12,31	67,49	6,87	2,41	7,15	2,73
nach dem Mälzen . . .	1,41	11,32	64,19	6,92	1,91	6,54	2,31

Aus 100 Thln. Korntrockensubstanz entstehen 94,60 Thle. Malztrockensubstanz; der durch den Mälzungsprocess erlittene Verlust beträgt somit 5,40 Thle. In 100 Thln. Asche sind enthalten¹⁰⁾:

S. 673; Chem. Centr. 1882, S. 641. — ²⁰⁾ Petermann, Ann. ch. phys. [5] 19, p. 243; JB. 1880, S. 1065. — ²¹⁾ Berthold, JB. 1883, S. 1746. — ²²⁾ Kjærskov, Zeitschr. anal. Chem. 1884, S. 564. — ²³⁾ Wittmack, Ebend. 1885, S. 463. — ²⁴⁾ Poehl, Ber. 1883, S. 1975. — ²⁵⁾ C. Krauch, Ber. 1878, S. 277.

	Kali	Natron	Kalk	Magnesia	Eisenoxyd
des Roggenkorns . . .	13,4	5,7	3,2	6,4	0,7
	Schwefel- säure	Phosphor- säure	Kieselsäure lös.	unlös.	Chlor
	1,4	37,8	22,3	7,8	1,3
des Roggenmalzes . . .	12,5	4,9	5,8	8,3	1,5
	Schwefel- säure	Phosphor- säure	Kieselsäure lös.	unlös.	Chlor
	1,2	33,1	21,3	9,4	1,8

Nach A. Petermann²⁰⁾ ist das Roggenmehl häufig mit dem Mehl von *Lichnis githago* verunreinigt, was wegen des Saponingehaltes der letzteren Pflanze nicht unbedenklich ist.

Zum Nachweis von Weizenmehl im Roggenmehl und umgekehrt auf mikroskopischem Wege lässt sich nur die Form der Kleberkörner, die Querzellen und die Fruchthaare verwenden²¹⁾. Ueber Unterscheidung von Roggen- und Weizenmehl vergl. auch Kjærsk²²⁾ und Wittmack²³⁾.

Gebranntes Roggenmehl dient häufig zur Verfälschung des Caffees, was sich durch Ueberführung der Stärke in Zucker leicht nachweisen lässt²⁴⁾.

Ueber die Zusammensetzung einiger aus Roggenmehl dargestellten Lebensmittel giebt die folgende Tabelle Aufschluss¹⁰⁾.

	Anzahl der Analysen	Ursprüngliche Substanz							Trockensubstanz		
		Wasser	Stickstoffhaltige Substanz	Fett	Zucker	Stärke	Holz- faser, Gummi und Dextrin	Asche	Stickstoffhaltige Substanz	Stickstofffreie Extractivstoffe	Stickstoff
Roggenbrod	16	42,27	6,11	0,43	2,31	46,94	0,49	1,46	10,23	85,31	1,64
Roggenzwieback . . (schwedischer)	7	11,62	9,31	0,96	3,65	67,66	4,73	2,09	10,56	80,68	1,69
Pumpnickel (Brod aus ganzem Roggenkorn)	3	43,43	7,59	1,51	3,25	41,87	0,94	1,42	10,44	79,74	1,67

Die Asche des Roggenstrohs enthält nach Wolff¹⁸⁾ in 100 Thln:

	Kali	Kalk	Magnesia	Schwefel- säure	Kiesel- säure	Kohlen- säure	Phosphor- säure
I.	18,95	6,93	2,18	1,68	52,28	12,85	49,01
II.	21,30	8,77	2,62	2,61	43,48	14,92	13,40
III.	20,49	7,31	2,33	2,18	49,01	6,80	5,28

Im Roggensamen tritt wie auch im Weizen und anderen Gräsern ein kleiner Kernpilz (*Claviceps purpurea*) auf, welcher Veranlassung zur Bildung des Mutterkornes (s. d. Art.) giebt. Das Mutterkorn bedingt eine Beschleunigung des Fäulnissprocesses im Mehl und damit das Auftreten von Fäulnissalkaloiden²⁵⁾. C. H.

Rohrzucker, Saccharose s. unter Zucker.

Rohwand syn. Ankerit.

Romanzowit ist brauner Kalkthongranat aus Finnland.

Romëin nannte A. Damour*) ein Mineral von St. Marcel in Piemont, welches mit Feldspath, Quarz, Piemontit und Greenovit vorkommt, kleine

*) Ann. min. [3] 20, p. 247; Pogg. Ann. 54, S. 124.

quadratische Pyramiden mit den Endkanten = $106^{\circ} 46'$ und den Seitenkanten = $110^{\circ} 50'$ bildend, die von derber, körniger Masse umgeben sind. Er ist hyazinthroth bis honiggelb, ritzt Glas, hat spec. Gew. = 4,7, schmilzt vor dem Löthrohre zu einer schwärzlichen Schlacke, ist in Borax oder Phosphorsalz langsam löslich, in der Reductionsflamme ein klares, in der Oxydationsflamme violettes Glas ergebend. Beim Schmelzen mit Soda auf Kohle scheiden sich Antimonkügelchen aus. In Säuren ist er unlöslich.

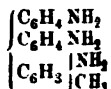
Damour fand 79,31 antimonige Säure, 16,67 Kalkerde, 2,60 Manganoxydul, 1,20 Eisenoxydul und 0,64 Kieselsäure, später¹⁾ 15,82 Sauerstoff, 62,18 Antimon, 1,31 Eisen, 1,21 Manganoxydul, 16,29 Kalkerde, 0,96 lösliche und 1,90 unlösliche Kieselsäure. Nach E. Bertrand²⁾ sind die Krystalle auf Grund optischer Untersuchung aus acht Rhomboëdern von 90° bestehende Achtlinge. Zu erwähnen ist hier das von A. E. Nordenskiöld³⁾ Atopit genannte Mineral, welches in Hedaphan von Laangban in Schweden eingewachsene reguläre Krystalle $O. \infty O \infty . x 0$ bildet. Dasselbe ist gelb bis braun, wachsglänzend, halbdurchsichtig bis durchscheinend, hat H. = 5,5 bis 6,0 und spec. Gew. = 5,03. Ist vor dem Löthrohre in der Oxydationsflamme unveränderlich, giebt auf der Kohle Antimonbeschlag und nach der Verflüchtigung der Antimonsäure einen schlackigen, unschmelzbaren Rückstand. Mit Phosphorsalz geschmolzen ist die Perle heiss gelb, kalt farblos. In Säuren ist es unlöslich. Die Analyse gab 72,61 Antimonsäure, 17,85 Kalkerde, 2,79 Eisenoxydul, 1,53 Magnesia, 4,40 Natron und 0,86 Kali. Kf.

Romit ist ein neuer, von Sjöberg⁴⁾ erfundener Sprengstoff, welcher weder Nitroglycerin, noch Schiessbaumwolle enthalten und bei der Behandlung ganz ungefährlich sein soll. Ueber die Bestandtheile liegen keine näheren Angaben vor.

Rosa. Die Hunderte von Rosenformen stammen von einigen wenigen Dutzend Arten ab, welche ursprünglich vorzugsweise den gemäßigten Ländern der alten Welt angehören. Aeltere chemische Arbeiten über Rosen finden sich angegeben in Gmelin's Handbuch der organischen Chemie, Fortsetzung von Lehmann und Rochleder, Bd. V (Heidelberg 1858) S. 16.

In dem in manchen Gegenden als Zuspeise beliebten Muse der Hagebutten¹⁾, der Früchte von *Rosa canina* L., fand Biltz²⁾ neben Zucker und Citronensäure auch Aepfelsäure. F. A. F.

Rosanilin $C_{20}H_{21}N_3O$ = Triamidodiphenyl-o-tolylcarbinol $C(OH)$



In Form seines salzsauren Salzes Hauptbestandtheil des technischen Fuchsin, wie es im Grossen durch gemeinsame Oxydation von annähernd gleichen Molekülen von o- und p-Toluidin und Anilin, oder durch Einwirkung von Nitrobenzol und Nitrotoluol auf Anilin und Toluidin gewonnen wird.

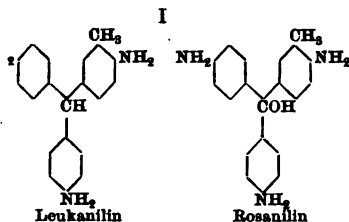
Constitution. Auf die grundlegenden Arbeiten von A. W. Hofmann (vergl. Handwb. I, S. 620) über die Zusammensetzung des Rosanilins folgten zahlreiche Untersuchungen und Discussionen über seine Constitution von A. Kekulé¹⁾, Baumhauer²⁾, Zulkowsky³⁾, Zincke⁴⁾, Liebermann⁵⁾, Caro⁶⁾, Caro und

¹⁾ Ann. min. [5] 3, S. 179. — ²⁾ Bull. soc. min. de France 4, p. 240. — ³⁾ Jahrb. Min. 1878, S. 206. — ⁴⁾ Chem. Centr. 1885, S. 763.

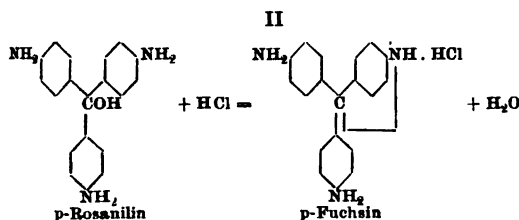
Rosa: ¹⁾ Flückiger und Hanbury, Pharmakographia, London 1879, p. 268. — ²⁾ Arch. d. Apotheker-Vereins im nördlichen Teutschland 13 (1825) S. 193; aus Trommsdorff's N. J. d. Pharm. 8, S. 63.

Rosanilin: ¹⁾ A. Kekulé, Lehrb. d. org. Chem. 2, S. 672. — ²⁾ Baumhauer, Ber. 4, S. 547. — ³⁾ A. Zulkowsky, Ber. 9, S. 1073; 10, S. 1202. — ⁴⁾ A. Zincke, Ber. 6, S. 122. — ⁵⁾ C. Liebermann, Ber. 5, S. 146. — ⁶⁾ H. Caro, Zeitschr. Chem. 2, S. 563. — ⁷⁾ H. Caro u. Wanklyn, Proc. Roy. Soc. 13, p. 210; J. pr. Chem. 100, S. 49. — ⁸⁾ H. Caro u. C. Gräbe, Ann. Chem. 179, S. 184; Ber. 11, S. 1117. — ⁹⁾ Dale u. Schorlemmer, Ber. 11, S. 708. — ¹⁰⁾ E. u. O. Fischer, Ann. Chem. 194, S. 242; Ber. 11, S. 70, 195, 473, 612, 1079, 1598. — ¹¹⁾ E. u. O. Fischer, Ber. 13, S. 2204. — ¹²⁾ V. Richter, Ber. 21, S. 2477. — ¹³⁾ R. Nietzki, Chemie d. organ. Farbstoffe 1889, S. 87. — ¹⁴⁾ O. Fischer, D. R. P. Nr. 18710; Ber. 13, S. 669. — ¹⁵⁾ A. W. Hofmann, Compt. rend. 47, p. 492. — ¹⁶⁾ Basset, J. Chem. Soc. 3, p. 151. — ¹⁷⁾ H. Caro, Zeitschr. Chem. 1866, S. 563. — ¹⁸⁾ Schmidt u. Baldensperger, Bull. soc. industr. de Mulhouse 1879, I, p. 402. — ¹⁹⁾ Lange, Ber. 18, S. 1918. — ²⁰⁾ Ph. Greiff, D. R. P. Nr. 15120. — ²¹⁾ O. Fischer, D. R. P. 16750. — ²²⁾ Farwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning, D. R. P. Nr. 24152. — ²³⁾ J. Zimmer-

Wanklyn⁷⁾, Caro und Gräbe⁸⁾, Dale und Schorlemmer⁹⁾, auf welche hier nur hingewiesen sei, da sie zu keinem entscheidenden Resultat führten. Dasselbe wurde erst durch die Arbeiten von E. u. O. Fischer¹⁰⁾ erreicht, denen es gelang, den dem Rosanilin zu Grunde liegenden Kohlenwasserstoff zu gewinnen. Durch



Ueberführen des Leukanilins in seine Hexazoverbindung und Zersetzen derselben mit Alkohol erhielten sie Diphenyltolylmethan, bei gleicher Behandlung des p-Leukanilins (s. unten) Triphenylmethan, aus dem sich rückwärts durch Ueberführen in eine Trinitroverbindung, Oxydation zu Trinitrotriphenylcarbinol und Reduction wieder p-Rosanilin darstellen liess (s. Bd. V, S. 150, 151). Hiernach ist das Leukanilin als Triamidodiphenyltolylmethan, das Rosanilin als



Die Farbstoffbildung beruht hiernach bei den Salzen des Rosanilins (sowie auch dessen Substitutionsproducten) auf einer Bindung des Methankohlenstoffatoms mit dem fünfwerthigen Stickstoffatom einer in der Parastellung befindlichen Amidogruppe des Triphenylmethans¹⁰⁾. Eine andere bemerkenswerthe Auffassung vertrat R. Nietzki, wonach die Rosanilinfarbstoffe als substituierte Chinonimid-derivate zu betrachten wären¹³⁾ [Fuchsin = $(C_6H_4NH_2)_2C=C_6H_4=NH_2Cl$], eine dritte von Richter¹²⁾ [Fuchsin = $(C_6H_4NH_2)_3CCl$].

Synthesen. Nach E. und O. Fischer¹⁰⁾ verläuft der Process der Fuchsinbildung bei Einwirkung von Arsensäure oder anderen Oxydationsmitteln auf ein Gemenge von Anilin, o- und p-Toluidin in der Weise, dass sich aus p-Toluidin durch Oxydation zunächst p-Amidobenzaldehyd bildet, welcher sich mit 2 Mol. Anilin resp. 1 Mol. Anilin und 1 Mol. o-Toluidin zu p-Leukanilin resp. Leukanilin vereinigt. Die Leukobasen werden dann direct zu p-Rosanilin resp. Rosanilin oxydirt. In der That bildet sich p-Leukanilin¹⁴⁾ in glatter Weise durch Condensation

mann u. A. Müller, Ber. 17, S. 2936; 18, S. 996. — ²⁴⁾ E. Erlenmeyer, D. R. P. Nr. 30357. — ²⁵⁾ H. Baum, D. R. P. Nr. 41929. — ²⁶⁾ Dale u. Schorlemmer, Ber. 10, S. 1016, 1123, 1602. — ²⁷⁾ Zulkowsky, JB. 1881, S. 570. — ²⁸⁾ O. Mühlhäuser, Dingl. pol. J. 266, S. 455 ff.; vergl. ferner die Specialwerke von K. Heumann, Die Anilinfarben und ihre Fabrikation. 1, S. 178; O. Mühlhäuser, Die Technik der Rosanilinfarbstoffe, S. 191; G. Schultz, Die Chemie des Steinkohlentheers, 2. Aufl. 2, S. 405 ff. — ²⁹⁾ Schoop, Dingl. pol. J. 259, S. 327. — ³⁰⁾ G. Schultz, Chemie des Steinkohlentheers. 2. Aufl. 2, S. 414. — ³¹⁾ Dove, Ber. 3, S. 661. — ³²⁾ L. Liebermann, Zeitschr. anal. Chem. 1879, S. 497. — ³³⁾ Ketteler u. Pulfrich, Ann. Phys. 12, S. 481; 15, S. 337. — ³⁴⁾ C. Liebermann, Ber. 6, S. 951; 11, S. 1435; 16, S. 1927. — ³⁵⁾ C. Wichelhaus, Ber. 19, S. 110. — ³⁶⁾ E. u. O. Fischer, Ann. Chem. 194, S. 275. — ³⁷⁾ H. Schiff, Ann. Chem. 140, S. 92. — ³⁸⁾ J. G. Schmidt, Ber. 14, S. 1848. — ³⁹⁾ V. Merz u. W. Weith, Ber. 16, S. 2876. — ⁴⁰⁾ R. S. Dale u. Schorlemmer, Ann. Chem. 217, S. 287. — ⁴¹⁾ J. H. Ziegler, Ber. 20, S. 1557. — ⁴²⁾ O. Fischer u. J. Ziegler, Ber. 13, S. 671. — ⁴³⁾ E. u. O. Fischer, Ber. 12, S. 802. — ⁴⁴⁾ Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co., D. R. P. Nr. 37067. — ⁴⁵⁾ E. Renouf, Ber. 16, S. 1301. — ⁴⁶⁾ O. Fischer u. G. Körner, Ber. 17, S. 208. — ⁴⁷⁾ O. Fischer u. C. Schmidt, Ber. 17, S. 1889. — ⁴⁸⁾ Follenius, Mont. scient. 1, p. 678. — ⁴⁹⁾ E. Renouf, Ber. 16, S. 1308. — ⁵⁰⁾ R. Hirsch, Chem. Ztg. 1888, S. 1725. — ⁵¹⁾ O. Fischer u. Ph. Greiff, Ber. 15, S. 678. — ⁵²⁾ C. Gräbe, Ber. 12, S. 2241.

von p-Amidobenzaldehyd mit salzsaurem Anilin bei Gegenwart von Chlorzink. Nach demselben Schema erhält man es durch Reduction des aus p-Nitrobenzaldehyd und Anilin entstehenden p-Nitrodiamidotriphenylmethans. Die Oxydation des Leukanilins zu Rosanilin erfolgt nicht glatt wegen der leichten Angreifbarkeit der Amidogruppen; im Kleinen am besten durch schnelles Erhitzen des salzsauren Salzes auf Platinblech oder Papier an der Luft¹⁰⁾ (s. weiter unten). p-Rosanilin bildet sich ferner analog der Entstehung aus Tetrachlorkohlenstoff¹⁵⁾, auch aus Anilin und Chlorpikrin¹⁶⁾ und Jodoform¹⁷⁾, aus Anilinöl beim Erhitzen mit Nitrobenzol resp. Nitrotoluol, Eisen und Salzsäure (Coupier'scher oder Nitrobenzolprocess), wobei noch nicht ausgemacht ist, ob die Nitrokörper nur die Rolle eines Oxydationsmittels spielen — da auch auf Zusatz von Pikrinsäure und Nitronaphtalin aus Anilinöl etwas Rosanilin entsteht¹⁸⁾ — oder selbst an dem Aufbau des Triphenylmethanmoleküls theilnehmen¹⁹⁾; aus Anilin oder Toluidinsulfat durch Erhitzen mit p-Nitrobenzylchlorid und Eisenchlorid auf 170° bis 180°²⁰⁾, aus p-Nitrodiamidotriphenylmethan durch Erhitzen mit Eisenchlorür oder Zinnchlorür²¹⁾, aus Anilin und p-Nitrobenzalchlorid²²⁾ oder p-Nitrobenzalbromid²³⁾, aus Anilin, Dimethylanilin und Arsensäure resp. Nitrobenzol und Eisenchlorür²⁴⁾, aus Anilin, p-Nitrobenzylanilin und Eisenchlorür²⁵⁾. Endlich bildet sich p-Rosanilin aus Aurin durch Erhitzen mit Ammoniak²⁶⁾. [Ueber die Bildung eines isomeren Rosanilins auf demselben Wege aus Methyllaurin vergl. 27)].

Bezüglich der zahlreichen Synthesen von am Stickstoff substituirten Rosanilinderivaten s. Substitutionsproducte, II.

Darstellung. Zur technischen Gewinnung des Rosanilins resp. des Fuchsin dient der sogenannte Arsensäureprocess (vgl. Bd. I, S. 619), über dessen Ausführung im Grossen in neuerer Zeit detaillirte Angaben von O. Mühlhäuser²⁸⁾ und Schoop²⁹⁾ vorliegen, sowie der von Coupier herrührende Nitrobenzolprocess (s. oben), welcher hinsichtlich der Ausbeute (38 bis 40 Proc. Fuchsin) dem ersteren nicht nachsteht und denselben jetzt in den meisten grösseren Fabriken verdrängt hat. Nähere Angaben bezüglich der hierbei zur Anwendung kommenden Verhältnisse von Anilin, Toluidin, Nitrobenzol und Nitrotoluol sind bisher nicht veröffentlicht. Bei beiden Processen bildet sich vorwiegend p-Rosanilin $C_{19}H_{19}N_3O$, wenn ein Gemenge von p-Toluidin und Anilin resp. p-Nitrotoluol, Nitrobenzol, Anilin und p-Toluidin verarbeitet wird.

Von den zahlreichen synthetischen Darstellungsmethoden, von denen die Condensation des Nitrobenzaldehyds mit Anilin zu Nitrodiamidotriphenylmethan, Reduction desselben zu Leukanilin und Oxydation zu Rosanilin¹⁴⁾ noch die meiste Aussicht auf technischen Erfolg besitzt, hat sich keine in der Grossindustrie einzubürgern vermocht.

Eigenschaften. Auf die wichtigsten Eigenschaften des Rosanilins ist schon Bd. I, S. 621 näher eingegangen. Das p-Rosanilin verhält sich in physikalischer Hinsicht, Löslichkeit, Farbe und Löslichkeit seiner Salze etc. dem Rosanilin so ähnlich, dass alles von diesem Gesagte auch für sein niederes Homologe gilt. Von den Salzen des Rosanilins ist Folgendes nachzutragen.

Salzsaures Rosanilin. Die grossen treppenförmig abgesetzten Krystalle des Handels (Diamantfuchsin) enthalten 4 Mol. Krystallwasser, die bei 120° bis 130° entweichen³⁰⁾. Die metallischgrüne Oberflächenfarbe dieser Krystalle ist complementär³¹⁾, der ihrer wässrigen Lösung, welche noch in einer Verdünnung von 1 : 500 000³²⁾ ein charakteristisches Absorptionsspectrum³³⁾ (schwarzer Streifen zwischen D und E) zeigt.

Chromsaures Rosanilin fällt als ziegelrother, beim Kochen mit Wasser grün und krystallinisch werdender Niederschlag auf Zusatz von Kaliumchromat zu einer Lösung von Rosanilinacetat.

Salpetersaures Rosanilin $C_{20}H_{20}N_3NO_3$. Grüngoldene Prismen.

Hydrocyan-p-rosanilin $C_{20}H_{18}N_4 = (C_6H_4NH_2)_2 = C.CNC_6H_4NH_2$. Krystallisirt aus Alkohol in farblosen, schiefen Prismen (vergl. Bd. I, S. 628). Das salzsaure Salz $C_{20}H_{18}N_4 \cdot 3HCl$ zerfällt bei 180° bis 190° in Blausäure, Salzsäure und p-Fuchsin³⁶⁾. Salpetrige Säure führt es in seine Tridiazoverbindung über, die sich aus Alkohol in feinen, farblosen Nadeln von der Zusammensetzung $C_{20}H_{12}N_6Cl_3 \cdot 2H_2O$ abscheidet. Beim Kochen mit Wasser entsteht Hydrocyanrosolsäure.

Fuchsinchweflige Säure. Rosanilin färbt sich, mit schwerflüchtiger Säure befeuchtet, schön grün³⁷⁾. Beim Einleiten von Schwefeldioxyd in wässrige Fuchsinlösung tritt fast völlige Entfärbung ein, die schwach gelbliche Lösung von neutralem „Rosanilinsulfat“ färbt sich durch Oxydationsmittel wieder tiefroth. Beim Schütteln mit fetten oder aromatischen Aldehyden, in geringerem Grade auch mit Aceton tritt eine intensive violettrothe Färbung auf. (Empfindliches Reagens auf freie Aldehydgruppen³⁸⁾).

Rosanilinaurin. Beim Erhitzen von Rosanilin mit Aurin in weingeistiger Lösung bildet sich ein Seide fuchsinroth färbender Körper, welcher sich in Weingeist leichter löst als beide Componenten ⁴⁰⁾.

Die Diazoverbindung des Rosanilins (vergl. Bd. I, S. 622) vereinigt sich ³⁶⁾ mit Goldchlorid zu $C_{20}H_{15}N_6OCl_3 + 3 AuCl_3$ (hellgelber, flockig krystallinischer Niederschlag), mit Platinchlorid zu $(C_{20}H_{15}N_6OCl_3)_2 + 3 PtCl_4 + 6 H_2O$; auf Zusatz von saurem Zinnchlorür zur concentrirten Lösung fällt ein Salz des Roshydrazins $(C_6H_4NHNH_2)_3C.OH(?)$ in grünen, schimmernden Krystallen aus, die sich leicht in Wasser mit etwas blauerer Farbe als Fuchsin lösen und mit Aldehyden gefärbte Condensationsproducte liefern ⁴¹⁾.

Zersetzungen. Wasser spaltet Rosanilin beim Erhitzen auf 270° im Rohr vollständig; es entsteht neben Phenol und Ammoniak Dioxybenzophenon, Amido-oxyhomobenzophenon und Diamidobenzophenon ³⁴⁾. Bei längerem Kochen mit Salzsäure entsteht o-Toluidin und Diamidodiphenylketon ³⁵⁾.

Bei durchgreifender Chlorirung (Erhitzen mit Antimonpentachlorid bis 350°) entstehen aus Fuchsin neben wenig Perchlormethan schwarzbraune stickstoffhaltige Schmierer ³⁹⁾.

Isomere des Rosanilins.

Pseudorosanilin ⁴²⁾. Das Reductionsproduct dieser Verbindung, das Pseudo-leukanilin, wurde durch Reduction von m-Nitrodi-paradiamidotriphenylmethan (aus m-Nitrobenzaldehyd und Anilin) dargestellt. Es krystallisirt aus Benzol mit 1 Mol. C_6H_6 in weissen Nadeln und schmilzt benzolfrei bei 150°. Sein Platinsalz $2(C_{19}H_{15}N_3 \cdot 3 HCl) + 3 PtCl_4$ ist in Wasser leicht, in Alkohol und Aether schwer löslich. Durch Oxydation entsteht ein rein violetter, in Wasser und Alkohol löslicher Farbstoff. Ein tetramethylirtes Pseudorosanilin ⁴³⁾ entsteht auf analogem Wege aus m-Nitrobenzaldehyd und Dimethylanilin durch Reduction von m-Nitro-bittermandelölgrün. Seine Salze färben grün. Die Leukobase krystallisirt aus Ligroin in farblosen Nadelchen vom Schmelzpt. 130°. Beim Behandeln desselben wie auch der vorigen Leukobase mit Jodmethyl im Ueberschuss bildet sich das in Wasser leicht lösliche Jodid eines neunfach-methylirten Pseudorosanilins. Durch Behandeln des Tetramethylpseudorosanilins mit Benzylchlorid, Sulfuriren und Oxydation der entstandenen Sulfosäuren mit Bleisuperoxyd entstehen blaugrüne, alkalilösliche Farbstoffe (Säuregrün) ⁴⁴⁾. o-Nitrobenzaldehyd mit Anilin condensirt ⁴⁵⁾ und reducirt liefert ein isomeres Leukanilin, Orthodiparatriamidotriphenylmethan, schwach bräunliche Kryställchen vom Schmelzpunkt 165°, das bei der Oxydation mit Arsensäure bei 180° bis 200° Chrysanilin liefert ⁴⁵⁾. Dagegen liefert die Leukobase des in derselben Weise aus o-Nitrobenzaldehyd und Dimethylanilin darstellbaren o-Amidobittermandelölgrüns — farblose Krystalle vom Schmelzpt. 134° bis 135° — nach Ueberführung in die bei 186° schmelzende Acetylverbindung in saurer Lösung mit Bleisuperoxyd oxydirt in normaler Weise einen schön blaugrünen Farbstoff, Orthoamidobittermandelölgrün, unter gleichzeitiger Eliminirung der Acetylgruppe ⁴⁷⁾.

Leukanilin vergl. Bd. I, S. 623. Nachzutragen ist das Oxalat, welches sich als farbloser, in kaltem Wasser schwer löslicher, schlecht krystallisirender Niederschlag beim Vermischen alkoholischer Leukanilin- und Oxalsäurelösungen abscheidet ⁴⁸⁾. Bei Einwirkung von Essigsäureanhydrid entsteht bei 168° schmelzendes Triacetylleukanilin, schwach rosa gefärbte, büschelförmig gruppirte Nadeln, die mit Kaliumbichromat und Eisessig in der Wärme Tetraacetylrosanilin liefern ⁴⁹⁾. Anilin und Benzoësäure ist beim Kochen ohne Wirkung ⁵⁰⁾. Salpetrige Säure führt in Diazoleukanilin über, dessen schwer lösliche Goldchloridverbindung die Zusammensetzung $C_{20}H_{15}N_6OCl_3 + 3 AuCl_3 + H_2O$ besitzt ³⁶⁾. Beim Kochen mit Alkohol entsteht daraus Diphenyltolylmethan.

Paraleukanilin $(C_6H_4NH_2)_3CH$. Bildet sich bei der Reduction von Pararosanilin, von Trinitrotriphenylmethan ³⁶⁾, von p-Nitrodiamidotriphenylmethan ⁵¹⁾ oder Condensation von p-Amidobenzaldehyd mit Anilin ¹⁴⁾. Es löst sich leicht in Alkohol und Benzol, schwer in Wasser, aus dem es in grossen, farblosen Blättern vom Schmelzpunkt 148° (180° Gräbe ⁵²⁾) krystallisirt, die sich beim Liegen an der Luft rosaroth färben. Oxydationsmittel, wie Arsensäure, Chloranil u. a., führen es partiell in p-Rosanilin über. Beim Behandeln mit salpetriger Säure entsteht eine Diazoverbindung ³⁶⁾, die durch Kochen mit Alkohol in Triphenylmethan übergeführt wird.

Salzsaures p-Leukanilin $C_{19}H_{13}N_3 \cdot 3 HCl + H_2O$. Kurze Prismen, leicht löslich in Wasser, schwer in Salzsäure und Kochsalzlösung; beim Erhitzen auf 120° bis 125° verliert es HCl und färbt sich unter Fuchsinbildung roth. Das

Platindoppelsalz krystallisirt aus lauwarmem Wasser in dicken, rosettenförmigen Nadeln.

Schwefelsaures p-Leukanilin⁴⁹⁾. In Wasser leicht, in Alkohol und Aether schwer lösliche, kurze Prismen.

Salpetersaures p-Leukanilin⁵²⁾ $C_{19}H_{19}N_3 \cdot 3HNO_3$. Leicht löslich in Wasser, schwer in Salpetersäure.

Triacetylleukanilin⁴⁹⁾ $C_{19}H_{16}N_3(C_2H_3O)_3$. Schwach rosa gefärbte, dünne Tafeln vom Schmelzpunkt 177° (aus Essigsäure).

Benzoylleukanilin⁴⁹⁾. Farblose, bei 149° schmelzende Nadelchen, ziemlich leicht löslich in heissem Alkohol. Sehr beständig.

Derivate des Rosanilins.

I. Im Benzolkern substituirte Rosanilinderivate.

Homologe des Rosanilins. Auf das Vorhandensein von homologen Rosanilinen in der Fuchsin-schmelze wurde zuerst von A. Rosenstiehl (Bd. I, S. 621) hingewiesen. Spätere Untersuchungen stellten fest, aus welchen aromatischen Basen eine Bildung rosanilinartiger Farbstoffe erfolgen kann, wobei sich Folgendes ergab (M. Lange¹⁹⁾). Alle paramethylirten Aniline: p-Toluidin, α-Metaxylydin, α-Orthoxylydin, Mesidin, Pseudocumidin, Isocumidin, Cumidin von Nölting und Forel, Isoduridin, Prehnidin, Pentamethylamidobenzol, geben mit 2 Mol. Anilin Orthotoluidin oder v-Metaxylydin zusammen oxydirt, homologe Rosaniline; sie liefern jedoch kein Fuchsin, wenn man sie mit parafreien, aber metamethylirten Anilinen: Metatoluidin, Paraxylydin, v-Orthoxylydin, s-Metaxylydin, Cumidin von Edler (1, 2, 3, 5), Cumidin von Mayer (1, 2, 3, 6), krystallisirtes Duridin, zusammen oxydirt. Hiernach ist die Bildung von 52 verschiedenen homologen und isomeren Rosanilinen möglich und auch nachgewiesen. Warum bisher zweifach-metamethylirte Rosaniline nicht erhalten wurden, ist nicht klar. Paramethylirte Aniline allein liefern bei der Oxydation keine Rosaniline.

Eingehender untersucht sind die Homologen des Rosanilins, welche im wesentlichen die charakteristischen Eigenschaften der Muttersubstanz theilen, bisher nur mit wenigen Ausnahmen.

Methylrosanilin (Diorthorosanilin) $C_{21}H_{23}N_3O$ ¹⁰⁾. Besitzt in seinen Salzen eine etwas bläulichere Nuance als Rosanilin. Seine aus verdünntem Alkohol in langen Nadeln krystallisirende Leukobase wurde durch Reduction von p-Nitrodiamidoditolylphenylmethan (aus p-Nitrobenzaldehyd und Orthotoluidin) erhalten. Ein isomeres Methylrosanilin bildet sich beim Nitriren, Oxydiren und nachherigem Reduciren des Diphenyl-p-xylylmethans (aus Benzhydrol, aus p-Xylol). Ein Dimethylrosanilin erhielt A. W. Hofmann¹²⁾ bei der Oxydation von Cumidin und Anilin mit Quecksilberchlorid, vergl. ferner die Arbeiten von Rosenstiehl u. Gerber¹³⁾.

Dimethoxy-p-roosanilin¹⁰⁾ $C_{19}H_{19}(OCH_3)_2N_3O$ (Rosanisidin). Das saure Salz löst sich in Wasser und Alkohol mit rothvioletter Farbe und stark bläulicher Fluorescenz. Die entsprechende Leukobase (Leukanisidin) entsteht durch Condensation von p-Nitrobenzaldehyd mit o-Anisidin und Reduction. Farblose Täfelchen (aus absolutem Alkohol) vom Schmelzpunkt 182° bis 183°. Ein in analoger Weise aus m-Anisidin dargestellter isomerer Farbstoff färbt blauviolett¹⁴⁾.

Hexamethoxy-p-roosanilin¹⁵⁾ $C_{19}H_{15}(OCH_3)_6N_3O$. Bildet sich glatt aus Eupittonsäure (Hexamethoxyrosolsäure) und alkolischem Ammoniak bei 150° bis 170° (die umgekehrte Reaction findet beim Erhitzen mit Wasser auf 250° statt¹⁶⁾). Farblose, in Alkohol schwer lösliche Nadeln, die von verdünnten Säuren mit rein blauer, von concentrirten mit gelbrother Farbe gelöst werden.

Dichlorrosanilin $C_6H_3ClNH_2)_2C(OH)C_6H_4NH_2$ ¹⁾. Durch Oxydation von o-Chloranilin (p- und m-Chloranilin geben keine Rosanilinderivate) mit p-Toluidin. Röthliche Flocken, unlöslich in Wasser, schwer löslich in Aether, die einsäurigen Salze besitzen eine bläuer Nuance als die Rosanilinsalze, zeigen aber ein ähnliches

Derivate des Rosanilins: 1) Heumann u. Heidelberg, Ber. 19, S. 1989. —

2) C. Gräbe u. H. Caro, Ann. Chem. 179, S. 203. — 3) Kalle & Co., D. R. P. Nr. 19721.

— 4) Meister, Lucius u. Brüning, D. R. P. Nr. 46397. — 5) Kalle & Co., D. R. P.

Nr. 19715. — 6) Badische Anilin- u. Sodafabrik, D. R. P. Nr. 2096. — 7) E. Jacobsen,

D. R. P. Nr. 8764. — 8) K. Oehler, D. R. P. Nr. 19847. — 9) E. Nölting, Ber. 22,

S. 2573. — 10) O. Fischer, Ber. 15, S. 697. — 11) Hemilian, Ber. 16, S. 2360. —

12) A. W. Hofmann, Ber. 8, S. 61. — 13) A. Rosenstiehl u. Gerber, Compt. rend.

94, p. 1319. — 14) E. Kock, Ber. 20, S. 1565. — 15) A. W. Hofmann, Ber. 11, S. 1459.

— 16) A. W. Hofmann, Ber. 12, S. 2216.

Absorptionsspectrum, durch Reduction entsteht die entsprechende Leukobase; röthliche, krystallinische Masse.

Tetrabromrosanilin $C_{20}H_{11}Br_4N_3O^2$). Durch Einwirkung von Brom auf Rosanilinsalzlösungen. Die freie Base krystallisirt aus Benzol in Säulen und ist in Alkohol schwer löslich, in Wasser unlöslich. Die Salze sind ebenfalls in Wasser unlöslich, in Alkohol mit violetter Farbe löslich.

Rosanilinsulfosäuren. Concentrirte Schwefelsäure wirkt auf Rosanilin erst bei höherer Temperatur ein, wobei ein grosser Theil durch Oxydation unter Entwicklung von SO_2 zerstört wird. Bei Zusatz von geschmolzener Metaphosphorsäure³⁾ oder Natriumpyrosulfat⁴⁾ erfolgt schon bei 120° bis 130° Bildung einer in Wasser schwer löslichen, zum Färben untauglichen Disulfosäure, die auch beim Erhitzen von saurem Rosanilinsulfat auf 180° bis 200° zu entstehen scheint⁵⁾. Eine in Wasser leicht lösliche Trisulfosäure wurde zuerst von H. Caro⁶⁾ durch Erwärmen von Fuchsin mit circa der berechneten Menge rauchender Schwefelsäure auf 150° bis 170° erhalten. An Stelle der rauchenden Schwefelsäure lässt sich auch Schwefelsäurechlorhydrin⁷⁾ oder Aethionsäureanhydrid⁸⁾ etc. verwenden.

Das Natriumsalz dieser Säure kommt als wichtiger Wollfarbstoff unter der Bezeichnung „Fuchsin S, Säurefuchsin etc.“ in den Handel. Leicht löslich in Wasser mit intensiv rother Farbe, die durch überschüssige Natronlauge verschwindet, durch nicht zu viel Säure aber nicht weiter verändert wird.

Die Sulfosäuren des Rosanilins sind wissenschaftlich nicht näher untersucht.

II. In den Amidogruppen substituirte Derivate des Rosanilins.

Monoacetylrosanilin (?) bildet sich bei der Einwirkung von Acetamid auf Rosanilin bei 180° bis 185° unter Ammoniakentwicklung. Die braunrothe freie Base löst sich in Alkohol mit rother, ihr salzsaures Salz mit violetter Farbe. Das Reductionsproduct löst sich in Salzsäure und Alkohol himmelblau (?)¹⁾.

Triacetylrosanilin (?) vergl. ³²⁾.

Tetraacetylrosanilin²⁾ $(C_6H_4NH.COCH_3)_2C_6H_4CH_2NH(COCH_3).CO.COCH_3$. Entsteht bei mehrstündigem Kochen von Rosanilin mit 5 Thln. Essigsäureanhydrid am Rückflusskühler, oder bei der Oxydation von Triacetylrosanilin in Eisessig. Amorphes, röthliches Pulver vom Schmelzpunkt 153° bis 155° , das durch Kochen mit Salzsäure in Fuchsin übergeführt wird.

Ueber die Condensationsproducte von Aldehyden mit Rosanilin vgl. Bd. I, S. 624, 631. Ueber das Absorptionsspectrum des Aldehydgrüns liegen Angaben von H. Vögel³⁾ vor.

Alkylderivate des Rosanilins.

Nach den Untersuchungen von E. und O. Fischer ist es wahrscheinlich, wenngleich noch nicht überall experimentell bewiesen, dass den von A. W. Hofmann entdeckten und (Bd. I, S. 624 ff.) beschriebenen äthylirten und methylirten Rosanilinen eine etwas abweichende Formel zukommt. Rosanilin besitzt nicht drei, sondern sechs substituierbare Amidwasserstoffatome. Erst wenn diese sämmtlich ersetzt sind, findet bei weiterer Einwirkung von Halogenalkylen Bildung von Ammoniumbasen statt, deren Salze im Gegensatz zu den violett bis blau gefärbten Alkylosanilinen eine grüne Färbung zeigen (Jodgrün Bd. I, S. 624 daher vermuthlich nicht das Additionsproduct eines Tri-, sondern eines Hexamethylrosanilins). Derselbe Farbumschlag tritt bei den violetten Rosanilinderivaten auch ein, wenn die Basicität einer Amidgruppe durch Eintritt von Säureradicalen (Acetyl) aufgehoben wird.

Die Bildung dieser alkylierten Rosaniline kann nach zwei verschiedenen Methoden erfolgen: durch Alkylierung fertig gebildeten Rosanilins oder durch Conden-

Substitutionsproducte: ¹⁾ Beckerhiu's J. 1870, S. 768. — ²⁾ E. Renouf, Ber. 16, S. 1303. — ³⁾ H. W. Vogel, Ber. 11, S. 1367. — ⁴⁾ O. Fischer, D. R. P. Nr. 16710. — ⁵⁾ Meister, Lucius & Brüning, D. R. P. Nr. 23784. — ⁶⁾ Girard u. Willm, Bull. soc. chim. 25, p. 200, 290. — ⁷⁾ E. u. O. Fischer, 12, S. 801; 11, S. 2526. — ⁸⁾ O. Fischer u. G. Körner, Ber. 16, S. 2904. — ⁹⁾ O. Fischer u. L. German, Ber. 16, S. 708. — ¹⁰⁾ Brunner u. Brandenburg, Ber. 10, S. 1844; 11, S. 697. — ¹¹⁾ Badische Anilin- u. Sodafabrik, D. R. P. Nr. 26016. — ¹²⁾ Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., D. R. P. Nr. 32829. — ¹³⁾ Kern & Sandoz, D. R. P. Nr. 37730. — ¹⁴⁾ Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning, D. R. P. Nr. 34607. — ¹⁵⁾ Bad. Anilin- u. Sodafabrik, D. R. P. Nr. 27789, 29943, 29962. —

sation tertiärer oder secundärer aromatischer Aminbasen und deren Derivate. Namentlich auf letzterem synthetischen Wege ist eine grosse Anzahl neuer, auch technisch wichtiger Rosanilinderivate erhalten worden, die indessen zum Theil wissenschaftlich nicht untersucht wurden, sondern sich nur in Patenten als darstellbar erwähnt finden. Bei diesen ist dann im Folgenden nur auf die betreffende Patentnummer verwiesen. (Die hierher gehörigen deutschen Patente finden sich zusammengestellt bei: G. Schultz, Chemie des Steinkohlentheers, 2. Aufl. 1889; P. Friedländer, Fortschritte der Theerfarbenindustrie; K. Heumann, Die Anilinfarben und ihre Fabrikation.

Dimethylrosanilin. Kann durch Oxydation von Dimethyleukanilin [aus p-Amidobenzaldehyd und Monomethylanilin⁴⁾ oder p-Nitrobenzalchlorid und Monomethylanilin⁵⁾ dargestellt] erhalten werden. Seine Salze färben rothstichig violett.

Trimethylrosanilin. Entsteht angeblich bei der Oxydation eines Gemenges von Mono- und Dimethylanilin mit Kupferchlorid⁶⁾.

Tetramethyl-p-rosanilin $C_6H_4NH_2[C_6H_4N(CH_3)_2]_2COH$. Bildet sich bei vorsichtiger Reduction von p-Nitrobittermandelölgrün⁷⁾ oder durch Oxydation von Acetyltetramethyleukanilin mit Braunstein und Abspalten der Acetylgruppe durch Kochen mit Salzsäure⁸⁾. Die freie Base krystallisirt aus Aether in farblosen, gut ausgebildeten Kryställchen. Die Salze sind violett gefärbt, wogegen die Salze der Acetylverbindung eine grüne Farbe besitzen. Das Tetramethyl-p-leukanilin wurde durch erschöpfende Reduction von p-Nitrobittermandelölgrün erhalten. Es scheidet sich aus Alkohol in diamantglänzenden Krystallen vom Schmelzpunkt 151° bis 152°, die sich an der Luft roth färben⁷⁾. Bei Einwirkung von Essigsäureanhydrid erhält man büschelförmige Nadeln vom Schmelzpunkt 108° von Acetyltetramethyl-p-leukanilin⁹⁾.

Ein Bromsubstitutionsproduct dieses (?) Tetramethylrosanilins $C_{20}H_{14}Br(CH_3)_4N_2 \cdot 3HBr$ soll sich bei der Einwirkung von Brom auf Dimethylanilin bei 120° bilden¹⁰⁾.

Pentamethyl-p-rosanilin⁸⁾. Hauptbestandtheil des sogenannten Methylviolett, welches beim Kochen mit Essigsäureanhydrid und essigsaurem Natron in ein Gemenge von Hexamethyl-p-rosanilin und Diacetylpentamethyl-p-rosanilin übergeführt wird, die aus salzsaurer Lösung durch partielles Ausfällen mit Kochsalz getrennt werden können; aus der grünen Lösung des letzteren fällt Alkali die freie Acetylverbindung, Schmelzpunkt 223° bis 225° [$C_6H_4N(CH_3)_2]_2(C_6H_4NCOCH_3 \cdot CH_3)CO \cdot OCOCH_3$, welche beim Kochen mit Salzsäure Essigsäure abspaltet und in Pentamethyl-p-rosanilin übergeht. Seine Salze färben blauviolett und konnten nicht krystallisirt erhalten werden. Durch Reduction der Diacetylverbindung mit Zinkstaub und Eisessig entsteht Acetylpentamethyl-p-leukanilin, concentrirch gruppirte Nadeln vom Schmelzpunkt 142° bis 143°, das durch Kochen mit Salzsäure in Pentamethyl-p-leukanilin übergeführt wird. Farblose Spiesse vom Schmelzpunkt 115° bis 116° aus Benzol.

Hexamethyl-p-rosanilin. Als salzsaures Salz im Methylviolett enthalten, aus dem es durch Ueberführen in die krystallisierende Leukobase und Oxydation derselben gewonnen werden kann. Es bildet sich ferner glatt durch Oxydation des Hexamethyleukanilins und direct durch Einwirkung von Chlorkohlenoxyd auf Dimethylanilin bei Gegenwart von Condensationsmitteln, wie Chloraluminium, Chlorzink etc.¹¹⁾, aus Perchlormethylmercaptan¹²⁾, oder Thiophosgen¹³⁾ oder Perchloraureisensäurechlormethylester¹⁴⁾¹⁶⁾, Chlorzink und Dimethylanilin, sowie aus Tetramethyldiamidobenzophenon¹⁵⁾ resp. dessen Chlorid, oder Tetramethyldiamido-

¹⁶⁾ A. W. Hofmann, Ber. 18, S. 767. — ¹⁷⁾ Ph. Greiff, Ber. 16, S. 12, 1610. —

¹⁸⁾ Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning, D. R. P. Nr. 8251, 11811. —

¹⁹⁾ H. Wichelhaus, Ber. 17, S. 2005. — ²⁰⁾ O. Fischer u. G. Körner, Ber. 17,

S. 98. — ²¹⁾ Verein chemischer Fabriken, D. R. P. Nr. 29964. — ²²⁾ K. Heumann

u. Wiernick, Ber. 20, S. 2421. — ²³⁾ Börsneck, Ber. 19, S. 366. — ²⁴⁾ Bad. Anilin-

und Sodafabrik, D. R. P. Nr. 27032. — ²⁵⁾ A. W. Hofmann, Ber. 6, S. 352. —

²⁶⁾ O. Mühlhäuser, Die Technik der Rosanilinfarbstoffe, S. 159. — ²⁷⁾ R. Nietzki,

Chem. d. organ. Farbstoffe, S. 98. — ²⁸⁾ E. u. O. Fischer, Ann. Chem. 194, S. 274. —

²⁹⁾ O. Mühlhäuser, Dingl. pol. J. 264, S. 37. — ³⁰⁾ Dahl & Co., D. R. P. Nr. 37931.

— ³¹⁾ Bad. Anilin- u. Sodafabrik, D. R. P. Nr. 2096. — ³²⁾ Schützenberger, Matière

color. 1, p. 506 (1867). — ³³⁾ E. u. O. Fischer, Ber. 12, S. 2352. — ³⁴⁾ Monnet u.

Reverdin, Compt. rend. 85, p. 1181. — ³⁵⁾ Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brü-

ning, D. R. P. Nr. 38789. — ³⁶⁾ Wurtz, Progrès de l'industrie, p. 91. — ³⁷⁾ Diazl.

pol. J. 230, S. 164. — ³⁸⁾ Heumann u. Heidelberg, Ber. 19, S. 1992. —

³⁹⁾ E. Nütling u. Collin, Ber. 17, S. 258. — ⁴⁰⁾ Ballo, Ber. 3, S. 289, 676. —

⁴¹⁾ Meldola, Ber. 16, S. 964.

thiobenzophenon¹⁸⁾ und Dimethylanilin. Es ist in dem durch Einwirkung von Chloranil^{17) 18)} auf Dimethylanilin entstehenden Violett enthalten¹⁹⁾ und kann aus Methylgrün durch Erhitzen auf 120° erhalten werden⁸⁾. Die freie Base krystallisiert aus Aether in farblosen Krystallen vom Schmelzpunkt 190°. Das salzsaure Salz $C_{19}H_{12}(CH_3)_6N_3Cl$ scheidet sich aus heiss gesättigter Lösung in vorzüglich ausgebildeten, grünlichbraun schimmernden Krystallen des hexagonalen Systems¹⁶⁾ ($a:c = 1:0,4915$); das Platindoppelsalz $[C_{19}H_{12}(CH_3)_6N_3Cl]_2(PtCl_4)_3$ ist ein ziegelrother, krystallinischer Niederschlag.

Hexamethyl-p-rosanilin wird gegenwärtig aus Chlorkohlenoxyd und Dimethylanilin technisch gewonnen und kommt als salzsaures oder Chlorzinkdoppelsalz unter der Bezeichnung „Krystallviolett“ in den Handel. Seine Salze färben Wolle und Seide rein violettblau. Durch Reduktionsmittel wird es in Hexamethyl-p-Leukanilin übergeführt, das sich direct auch bei der Condensation von Orthoameisensäureäther²⁰⁾, Ameisensäure (amyl)äther²¹⁾, ameisensauren Salzen²¹⁾, Aethylenglycol²²⁾, p-Dimethylamidobenzaldehyd²³⁾, Tetramethyldiamidobenzhydrol²⁴⁾ mit Dimethylanilin bildet. Es krystallisiert in farblosen, in Alkohol ziemlich schwer löslichen Nadeln vom Schmelzp. 173°¹⁸⁾. Bei Einwirkung von Halogenalkylen (Chlormethyl, Bromäthyl etc.) auf Hexamethyl-p-rosanilin findet Addition statt unter Bildung grün gefärbter Ammoniumchloride, -bromide etc. (vergl. Jodgrün Bd. I, S. 624), die beim Erhitzen auf 110° bis 120° wieder Hexamethylrosanilin regenerieren²⁵⁾. Das im Handel vorkommende Methylgrün und Aethylgrün³⁴⁾ besitzt vermuthlich die Zusammensetzung $C_{19}H_{12}(CH_3)_6N_3Cl \cdot CH_3Cl$ resp. $C_{19}H_{12}(CH_3)_6N_3Cl \cdot C_2H_5Br$. Ueber ihre Darstellung vergl. ^{26) 27)}. Durch Einwirkung von Silberoxyd erhält man in Wasser leicht lösliche Ammoniumbasen²⁸⁾.

Methylviolett (vergl. Anilinviolett Bd. I, S. 632). Unter dieser Bezeichnung kommt seit einiger Zeit ein Farbstoff in den Handel, welcher sich durch Einwirkung gelinder, schwach saurer Oxydationsmittel namentlich von Kupferoxydsalzen und Essigsäure oder Phenol auf Dimethylanilin, unter Zutritt von Luft bei circa 60° bis 100° bildet. Nach den Untersuchungen von E. und O. Fischer und Anderen^{8) 9)} besteht derselbe aus wechselnden Gemengen der salzsauren Salze von Tetra-, Penta- und Hexamethyl-p-rosanilin, welche vermuthlich durch Condensation methylierter Aniline mit intermediär aus einer Methylgruppe des Dimethylanilins gebildeten Ameisensäure entstehen²⁸⁾. Ueber die technische Darstellung dieses wichtigen Farbstoffes, der die Bd. I, S. 624 beschriebenen methylierten Rosanilinderivate vollständig verdrängt hat, machte O. Mühlhäuser²⁹⁾ nähere Angaben, vergl. auch ²⁶⁾. Bei Einwirkung von Benzylchlorid und Alkali auf Methylviolett bildet sich das sogenannte Benzylviolett, indem Amidwasserstoffatome im Tetra- und Pentamethyl-p-rosanilin durch Benzylgruppen ersetzt werden, während Hexamethyl-p-rosanilin unverändert bleibt^{8) 9)}. Durch Behandeln mit rauchender Schwefelsäure geht das Benzylviolett glatter als das Methylviolett³⁰⁾ in alkalilösliche Sulfosäuren über (Säureviolett). Methylierte Rosanilinsulfosäuren können auch durch Methylieren von Rosanilin erhalten werden³¹⁾. Auch die Mono- und Disulfosäuren des Tetramethyl- (resp. äthyl-) diamidobenzophenons scheinen sich durch Condensation mit Dimethylanilin in „Säureviolett“ umwandeln zu lassen³⁶⁾.

Diäthyl-p-rosanilin⁴⁾. Kann durch Oxydation des aus p-Amidobenzaldehyd und Monoäthylanilin darstellbaren Diäthyl-p-leukanilins erhalten werden.

Tetraäthyl-p-rosanilin⁴⁾. In derselben Weise aus p-Amidobenzaldehyd und Diäthylanilin zu gewinnen.

Hexaäthyl-p-rosanilin kann auf synthetischem Wege nach den Methoden zur Darstellung des Hexamethylderivats gewonnen werden, und wird fabrikmässig aus Chlorkohlenoxyd und Diäthylanilin hergestellt¹⁵⁾. Sein salzsaures Salz kommt unter der Bezeichnung „Aethylviolett 6 B“ in kleinen, grünen Krystallen in den Handel. Es besitzt eine bläulere Nuance, als das entsprechende Methylderivat.

Benzylrosaniline bilden sich bei Einwirkung von Benzylchlorid auf Rosanilin mit oder ohne Zusatz eines Alkalis bei höherer Temperatur. Es scheinen sich auf diesem Wege nur 3 Wasserstoffatome durch Benzyl ersetzen zu lassen. Die salzsauren Salze derselben sind wasserunlöslich, dagegen alkohollöslich³⁸⁾. Durch Behandeln mit rauchender Schwefelsäure gehen sie in wasserlösliche, violett färbende Sulfosäuren über³¹⁾. Durch Einwirkung von Jodmethyl und Benzylchlorid auf Rosanilin in Methylalkohol auf dem Wasserbade bilden sich grünlänzende Nadeln von Tribenzylrosanilinjodmethylat $C_{20}H_{16}(CH_2C_6H_5)_3N_3 \cdot CH_3J$ (?), unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol.

Phenylrosaniline. Bezüglich näherer Angaben über die technische Gewinnung dieser Bd. I, S. 626 beschriebenen Derivate aus Anilin und Rosanilin vergl. ³⁷⁾. Trichlortriphenylrosanilin bildet sich in analoger Weise aus Rosanilin beim Erhitzen mit o-Chloranilin und Benzoësäure³⁸⁾. Das dunkelblaue

wasserunlösliche Salz löst sich in Alkohol schön blau. Toluylosaniline³⁹⁾ entstehen beim Erhitzen von Rosanilin mit o-, m- und p-Toluidin; α - und β -Naphtylosaniline aus Rosanilin und α - und β -Naphtylamin⁴⁰⁾ ⁴¹⁾ oder Bromphthalin⁴²⁾; Chlordinitrobenzol, Chlortrinitrobenzol und Chlordinitronaphthalin liefern mit Rosanilin violette und kastanienbraune Farbstoffe, welche vermuthlich Salze eines Dinitro-, Trinitrophenyl- oder Dinitronaphtylosanilins sind⁴³⁾.

Auf synthetischem Wege, namentlich mit Hülfe der Chlorkohlenoxydsynthesen, sind ferner noch eine grosse Anzahl alkylirter Phenyl-p-rosaniline darstellbar (vergl. ⁴⁵⁾), und zum Theil auch technisch dargestellt, die aber nicht weiter untersucht wurden. Vergl. darüber die angegebene Patentliteratur. Frd.

Rosanisdin s. unter Rosanilin, S. 1268.

Rosaurin syn. Rosolsäure s. d. Art.

Rosaurin. Unter dieser Bezeichnung erscheinen mehrere rothe Baumwollfarbstoffe im Handel, welche sich direct und ohne Zuhilfenahme von Beizmitteln auf der vegetabilischen Faser fixiren, und zur Gruppe der Benzidin- und Tolidinfarbstoffe gehören.

Das die Marke *B* tragende Product wird durch Combination von 1 Mol. Tetrazoditolychlorid mit 2 Mol. Methyl- β -naphtylamin- δ -sulfosäure, das unter der Marke *G* im Handel befindliche durch Combination von 1 Mol. derselben Tetrazoverbindung mit 1 Mol. Methyl- β -Naphtylamin- δ -sulfosäure und 1 Mol. β -Naphtylaminsulfosäure nach dem Verfahren der Farbenfabriken, vormals Fr. Bayer & Cie. Elberfeld¹⁾, gewonnen, und bildet braunrothe Pulver, deren wässrige Lösung gegen Alkalien beständig ist, während sie durch Salzsäure gefällt wird. Die Ausfärbungen zeichnen sich besonders durch Schönheit und Beständigkeit gegen Seife aus. Der durch Zusammenbringen einer diazotirten Lösung von Benzidinsulfon mit Naphtionsäure entstehende Farbstoff²⁾, welcher das Rosaurin *BB* bildete, scheint nicht mehr Gegenstand der fabrikmässigen Gewinnung zu sein, wie auch das durch Einwirkung von 1 Mol. diazotirtem Dianisidin auf 2 Mol. β -Naphtylaminsulfosäure sich bildende Rosaurin³⁾ in Folge seiner hohen Herstellungskosten kaum noch im Gebrauch sein dürfte. C. Horn.

Roscoelith nach J. Blake¹⁾ in Spalten von Felsitporphyr bei Granit-Creek, Colorado County, am westlichen Gehänge der Sierra Nevada in Californien vorkommend und Krystalle und sternförmige Gruppen von phyllitischem Charakter mit vollkommener Spaltbarkeit nach den Basisflächen bildend. Nach A. Des Oloizeaux²⁾ ist er optisch geprüft optisch zweiaxig. Er ist dunkelgrün bis grünlichbraun und graulichgrün, hat metallisirenden Perlmutterglanz, H. = 1, spec. Gew. = 2,901 bis 2,938, schmilzt vor dem Löthrohre leicht zu schwarzem Glase, giebt mit Phosphorsalz dunkelgelbe Perle und wird wenig von Säuren angegriffen. F. A. Genth fand 47,69 Kieselsäure, 14,10 Thonerde, 2,0 Magnesia, 1,67 Eisenoxydul, 7,59 Kali, 0,19 Natron, 22,02 Vanadinsäure, Spur Kalk, 0,85 Unlösliches und 4,86 Glühverlust. F. A. Genth³⁾ nimmt V_2O_5 als Stellvertreter für Al_2O_3 , an und rechnet zu Roscoelith ein ähnliches grünes Mineral aus der Keystone und Mountain Lion Grube im Magnolia District, Boulder County in Colorado, welches den Quarz färbt und dünne Krusten auf Calaverit bildet. Er fand darin im Mittel 56,74 Kieselsäure, 19,62 Thonerde, 7,78 Vanadinoxid, Spur Manganoxydul, 3,84 Eisenoxydul, 2,63 Magnesia, 8,11 Kali, 0,94 Natron und Spur Lithion. Das Wasser wurde nicht bestimmt.

H. E. Roscoe⁴⁾ dagegen fand im Roscoelith im Mittel 41,25 Kieselsäure, 28,60 Vanadinsäure, 14,14 Thonerde, 1,13 Eisenoxyd, 1,15 Manganoxyd, 0,61 Kalkerde, 2,01 Magnesia, 8,56 Kali, 0,82 Natron, 1,08 gebundenes und 2,27 hygroskopisches Wasser. Kf.

Rosein syn. Rosanilin (s. Bd. I, S. 618 u. Bd. V, S. 1264).

Roselith nannte Lévy¹⁾ ein rhombisch krystallisirtes rothes Mineral von Schneeberg in Sachsen, welches nach Children ein wasserhaltiges Arseniat von Kobalt mit Kalk und Magnesia ist. W. Haidinger²⁾ bestimmte die Krystalle als monokline. Erst die neuesten Funde dieses Minerals von der Grube Daniel und

Rosaurin: ¹⁾ D. R. P. Nr. 41761 vom 21. Decbr. 1886; Nr. 43196 vom 23. Novbr. 1887; Nr. 43204 vom 7. Juni 1887. — ²⁾ Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Cie. Elberfeld. D. R. P. 33088 v. 20. Jan. 1885. — ³⁾ D. R. P. 38802 vom 19. Novbr. 1885.

Roscoelith: ¹⁾ Am. J. sc. [3] 12, p. 31; Jahrb. Min. 1876, S. 932. — ²⁾ Bull. soc. min. de France 1, p. 31; 4, p. 56. — ³⁾ Am. ph. soc. Philadelphia 17, p. 119; Zeitschr. Kryst. 2, S. 8. — ⁴⁾ Proc. Roy. Soc. 25, p. 109.

Roselith: ¹⁾ Ann. of ph. 1824, p. 439; Edinb. J. sc. 2, p. 77. — ²⁾ Dessen Treat.

Rappold zu Schneeberg, beschrieben von A. Weisbach³⁾, A. Schrauf⁴⁾ und analysirt von Cl. Winkler⁵⁾ und A. Schrauf⁶⁾, ergaben, dass das Mineral triklin krystallisirt, kleine, flächenreiche Krystalle, einzelne und Zwillinge bildet und kugelige Gruppen. Es ist spaltbar parallel den Querflächen, dunkel bis hell rosenroth, glasglänzend, durchscheinend, hat $H. = 3,5$ und spec. Gew. $= 3,46$ bis $3,56$, und enthält als wasserhaltiges Arseniat von CaO, MgO und $CoO \cdot 3RO$ auf $1As_2O_5$ und $2H_2O$. Es wird beim Erhitzen lasurblau, nach dem Erkalten lavendelblau, schmilzt leicht vor dem Löthrohre und ist in Chlorwasserstoffsäure löslich, eine blaue, beim Verdünnen rothe Lösung ergebend. Kt.

Rosellan syn. Rosit.

Rosenholz. Verschiedene wohlriechende Holzarten sind mit diesem Namen belegt worden. So besonders die armdicken Stämme des canarischen *Convolvulus scoparius* L., welche früher als *Lignum rhodium* in den europäischen Apotheken gehalten wurden¹⁾. Das ätherische Oel dieses Holzes ist nach Gladstone²⁾ stark linksdrehend und besteht hauptsächlich aus einem sehr wohlriechenden, bei 249^0 siedenden Kohlenwasserstoffe $C_{10}H_{16}$. Nach Schimmel & Co. in Leipzig³⁾ krystallisirt das Rosenholzöl bei 12^0 .

Auch schön roth gefärbte Holzarten werden bisweilen unter dem Namen Rosenholz verstanden. Aus dem östlichen Brasilien z. B. gelangt ein solches zur Ausfuhr; es soll von einer Dolbergia stammen⁴⁾.

Rosenit syn. Zinckenit.

Rosenöl¹⁾. Zur Gewinnung von Rosenöl wird in der Umgebung von Kazanlik, am südlichen Ausgange des Schipkapasses in Bulgarien, eine Rose gezogen, welche mit *Rosa damascena* Miller übereinstimmt. Die Systematiker zählen letztere zu den Bastarden von *Rosa gallica*, auch weicht jene bulgarische Rosa wenig ab von *R. centifolia* L. und *R. turbinata* Aiton. Seit 1884 wird die Rose von Kazanlik in der Umgebung von Leipzig auf Veranlassung des dortigen Hauses Schimmel & Co. angehaut und von letzterem verarbeitet.

In Bulgarien wird das Oel der Rosen in einfachster Weise aus kleinen kupfernen Blasen destillirt und wohl immer mit anderen Oelen von einigermaßen ähnlichem Geruche vermischt. Reines Rosenöl wird nunmehr von dem genannten Hause in Leipzig in den Handel gebracht. — Ob auch andere Rosen ein gleiches Oel liefern, ist nicht ermittelt.

Dasjenige aus Leipzig, wie übrigens auch das bulgarische, ist ein Gemenge eines flüssigen, sauerstoffhaltigen, noch nicht untersuchten Oeles und eines in der Wärme darin aufgelösten, krystallisirbaren Kohlenwasserstoffs ohne Geruch.

Die Abscheidung dieses Rosenparaffins oder Rosencamphers erfolgt, wenn man 1 Thl. Rosenöl mit 5 Thln. Chloroform verdünnt und in starker Kälte mit 20 Thln. Weingeist (0,83 sp. Gew.) mischt. Die nicht gut ausgebildeten Krystalle, wie es scheint dem hexagonalen System angehörig, schmelzen bei $32,5^0$ und entsprechen der Formel $C_{16}H_{34}$; durch Behandlung mit Salpetersäure erhielt Ref. aus dem Rosenparaffin riechende Fettsäuren, Oxalsäure und Bernsteinsäure. Ein unverfälschtes Rosenöl aus Kazanlik gab 9,2 Proc. Paraffin, ein in Leipzig destillirtes Oel 28,8 Proc.; noch viel mehr Paraffin enthielt ein in London aus frischen Rosen gewonnenes Oel. Von der Menge des ersteren hängt es ab, ob das Oel in höherer oder niedrigerer Temperatur krystallinisches Aussehen erhält; ein Oel von mittlerer Beschaffenheit zeigt sich bei ungefähr 12^0 von reichlichen Krystallen durchsetzt. Dem Paraffin geht ein Rotationsvermögen ab und der flüssige Theil des Rosenöls lenkt die Polarisationsebene nur sehr wenig nach rechts ab.

Das Rosenöl des Alterthums war Olivenöl, welches aus den damit zusammengestellten Rosen den Wohlgeruch aufgenommen hatte. Von ätherischem Rosenöl ist erst seit dem Ende des 16. Jahrhunderts die Rede und seit Anfang des 17. Jahrhunderts wird das Oel in deutschen Apotheken gehalten. F. A. F.

ou Min. of Mobs 3, p. 147. — ³⁾ Dessen min. Notizen S. 4; Jahrb. Min. 1874, S. 46, 871. — ⁴⁾ Tschermak min. Mitth. 1847, S. 137. — ⁵⁾ J. pr. Chem. [2] 10, S. 191; 16, S. 86. — ⁶⁾ A. a. O.

Rosenholz: ¹⁾ Vergl. darüber Guibourt, Histoire naturelle des Drogues simples 2 (1869) S. 397, 538; 3, S. 348, 349; auch Martiny, Rohwaarenkunde 2 (1854) S. 323. — ²⁾ JB. 1863, S. 546, 549. — ³⁾ Handelsbericht, April 1887, S. 28. — ⁴⁾ Pharm. J. Trans. 16 (London 1886) p. 723. — Vgl. auch Flückiger, Arch. Pharm. 214 (1879) S. 111 und Wiesner, Rohstoffe des Pflanzenreichs 1873, S. 536, 539, 545.

⁵⁾ Vergl. Flückiger, Pharmakognosie 1883, S. 153 bis 161, wo auch sämtliche Literaturangaben.

Rosenquarz s. Quarz.

Rosenspath syn. Rhodochrosit.

Rosenwasser. Das ätherische Oel der Rosen ist, wie die ätherischen Oele überhaupt, sehr wenig in Wasser löslich, ertheilt aber letzterem seinen Geruch. daher das Rosenwasser zu cosmetischen und medicinischen Zwecken, auch wohl in der Küche, in grossen Mengen schon seit dem Alterthum verbraucht wird. Zu allen Zeiten war namentlich Südpersien wegen dieses Ausfuhrartikels berühmt ¹⁾; Südfrankreich ²⁾. Mitcham bei London, neuerdings auch Leipzig (s. bei Rosenöl) liefern beträchtliche Mengen Rosenwasser.

F. A. F.

Roseochrom-, **Roseokobalt**-, **Roseorhodiumamine** nennt man die wasserhaltigen Ammoniakverbindungen der genannten Metalle von der Form: $(M_2, 10 NH_3, 2 H_2O) R_6$ (s. Bd. III, S. 1012 u. Bd. V, S. 1236). C. H.

Rose's Metall ist die aus 2 Thln. Wismuth, 1 Thl. Zinn und 1 Thl. Blei bestehende, schon bei 93° bis 94° schmelzende Legirung.

Roshydrazin s. unter Rosolsäure, Bd. V, S. 1267.

Rosige Säure nannte Proust die häufig aus Harn als roth gefärbter Niederschlag sich ausscheidende rohe Harnsäure.

Rosindenoxyd syn. Indin s. unter Isatin (Bd. III, S. 830).

Rosindole nennen E. Fischer und Wagner ³⁾ eine Gruppe von dem Rosanilin nahestehenden Farbkörpern, welche sich von der vermuthlich aus Indol und Benzoylchlorid entstehenden Base $C_{23}H_{16}N_2$, dem einfachsten Rosindol, ableiten und deren einziger genauer bekannter Repräsentant das Dimethylrosindol (siehe Bd. V, S. 1061) ist. Eine Bedeutung für die Technik hat dieser dem Fuchsin in seinem äusseren Ansehen und Verhalten ähnliche Farbstoff bis jetzt nicht erlangt.

C. Harn.

Rosinduline nennen O. Fischer und E. Hepp ⁴⁾ eine Gruppe von rothen basischen Farbstoffen, welche bei der Einwirkung von Nitrosoäthyl- und Nitrosophenyl- α -naphtylamin auf primäre Amine, wie Anilin, p-Toluidin etc., bei Gegenwart von Salzsäure entstehen.

Das allein genauer beschriebene Rosindulin $C_{28}H_{19}N_3$ wird sowohl beim Erhitzen der genannten Nitrosokörper mit salzsaurem Anilin in einer Lösung von freiem Anilin als auch durch Erwärmen der Chlorhydrate der Nitrosobasen mit in Eisessig gelöstem Anilin auf Temperaturen von 90° bis 120° gewonnen, wobei man zunächst eine rothe Schmelze erhält, welche man mit verdünnter Salzsäure behandelt. Das hierbei zurückbleibende, in Wasser schwer lösliche salzsaure Rosindulin wird in verdünntem Alkohol aufgenommen und aus der von etwas Harz abfiltrirten Lösung durch Zusatz von Ammoniak die freie Base gefällt. Nach einem Patent der Firma Kalle & Cie. in Biebrich a. Rh. vom 18. September 1888 ermöglicht die Anwendung der dialkylirten Nitroso- α -naphtylamine an Stelle der monoalkylirten in dem von O. Fischer und Hepp angegebenen Verfahren, die Herstellung der Rosinduline auf industriellem Wege. In sehr nahem Zusammenhang mit dem auf diese Weise erhältlichen Rosindulin steht der durch Erhitzen von Anilidonaphtochinonanilin mit salzsaurem und freiem Anilin gewonnene Farbstoff Azocarmin, dessen Erzeugung der Bad. Anilin- und Sodafabrik durch Patent Nr. 45370 vom 6. Mai 1888 geschützt ist.

In glatterer Weise bildet sich Rosindulin durch Oxydation des Trianilidonaphtalins ⁵⁾.

Nach dem Umkrystallisiren aus Benzolalkohol schmilzt es bei 235°, ist in Alkohol schwer, leichter in Benzol und in Wasser so gut wie gar nicht löslich. Es bildet einsäurige rothe und zweisäurige grüne Salze, von welchen die letzteren schon durch Wasser zersetzt werden.

Das Chlorhydrat $C_{28}H_{19}N_3HCl + 1\frac{1}{2} aq.$ scheidet sich aus Alkohol in Form rothbrauner Prismen mit goldglänzender Oberfläche ab und bildet mit Platinchlorid ein wasserfreies Doppelsalz.

Saures Sulfat $C_{28}H_{19}N_3H_2SO_4$. Bronzeglänzende Prismen, welche im lufttrocknen Zustande 1 Mol. H_2O enthalten, welches beim Trocknen entweicht. Leicht löslich in Wasser.

¹⁾ Siehe weiter Flückiger, Pharmakognosie 1883, S. 158. — ²⁾ Flückiger, Arch. Pharm. 222 (1884) S. 478. — ³⁾ Ber. 20, S. 815. — ⁴⁾ Ber. 21, S. 2621. — ⁵⁾ Ber. 22, S. 355.

Nitrat. Bronze glänzende Nadeln oder Prismen, die bei 231° unter Zersetzung schmelzen und sich ziemlich schwer in Wasser lösen.

Pikrat. Goldglänzende, in Alkohol sehr schwer, in Wasser unlösliche Plättchen.

Durch Behandeln mit Zink in saurer oder alkalischer Lösung geht das Rosindulin in eine Leukobase über, welche sich an der Luft rasch wieder roth färbt. Längeres Kochen der salzsauren Lösung mit Zink oder Zinn bewirkt dagegen eine tiefer gehende Zersetzung, in Folge welcher Naphthalin und Anilin abgespalten werden. Jodwasserstoff bewirkt bei hoher Temperatur die Bildung von jodwasserstoffsäurem Anilin und Hydronaphthalinen (?).

Ueber den Zusammenhang des Rosindulins mit den verwandten Farbstoffgruppen und die Constitution desselben s. den Art. Safranin.

Die Farbstoffe der Rosindulingruppe, von denen theilweise Sulfosäuren hergestellt werden, sind durch Schönheit und insbesondere durch Echtheit ausgezeichnet und stehen auch hierin den Indulinen sehr nahe. C. Horn.

Rosit nannte Svanberg ¹⁾ ein Mineral von Aker in Södermanland in Schweden, welches in weissem, körnigem Kalk eingewachsene, unregelmässig gestaltete Körner bildet und in einer Richtung deutlich spaltbar ist, sonst splitterigen Bruch zeigt. Es ist blass rosenroth, violett bis bräunlichroth, durchscheinend bis halbdurchsichtig, hat auf den Spaltungsflächen wachsartigen Glasglanz, H. = 2,5 und spec. Gew. = 2,72. Vor dem Löthrohre schmelzen dünne Splitter zu weisser Schlacke, das Boraxglas ist farblos und die Analyse ergab: 44,901 Kieselsäure, 34,506 Thonerde, 0,688 Eisenoxyd, 0,191 Manganoxyd, 6,628 Kali, 3,592 Kalkerde, 2,448 Magnesia und 6,533 Wasser. Kt.

Rosmarin. Der den Mittelmeerländern angehörige Rosmarinstrauch, *Rosmarinus officinalis* L., ist auf der Unterseite seiner schmalen, starren Blätter mit grossen, kurz gestielten Drüsen versehen, so dass die Blätter bei der Destillation 1 Proc. ätherisches Oel liefern. F. A. F.

Rosmarinöl. Die grössten Mengen dieses Oeles werden in der Umgebung von Grasse in der Provence ²⁾, weniger auf der dalmatischen Insel Lesina gewonnen ³⁾. Es besteht der Hauptsache nach aus linksdrehendem, nach Bruylants ⁴⁾ zwischen 157° und 160° siedendem Terpen, welchem Ref. einen höher siedenden, rechtsdrehenden Antheil beigemischt fand. In diesem erkannte Weber ⁵⁾ Cineol $C_{10}H_{18}O$. Bei starker Abkühlung krystallisirt aus dem von Terpen¹ befreiten Oele nach Montgolfier ⁶⁾ rechtsdrehender und linksdrehender Campher $C_{10}H_{16}O$, nach Bruylants auch Borneol.

Das Rosmarinöl wurde schon im 14. Jahrhundert beobachtet; es hiess in der älteren Pharmacie *Oleum Anthos*. F. A. F.

Rosocyanin s. unter Curcumin (Bd. II, S. 856).

Rosolen nennt Serrant ⁷⁾ den zwischen 280° bis 315° übergehenden Antheil des Harzöls (Retinol) s. unter Harz (Bd. III, S. 628) und unter Colophon (Bd. II, S. 775).

Rosolsäure $C_{20}H_{18}O_3 = \begin{matrix} HO \cdot H_4C_6 \\ HO \cdot H_4C_6 \end{matrix} > C < \begin{matrix} C_6H_5 (CH_3) \\ O \end{matrix}$ ¹⁾. Der Name Rosolsäure wurde 1834 von Runge ²⁾ einem rothen Farbstoffe beigelegt, den er aus einem ihm unbekannten Körper des Steinkohlentheeröls erhielt. Wie sich durch spätere Untersuchungen herausstellte, war dieser unbekannte Körper das Phenol, aus dem bei Gegenwart eines Gliedes der Fettsäurereihe durch die verschiedensten oxydierenden Mittel eben dieser Farbstoff erzielt wird, dem von verschiedenen Forschern die Namen Rosolsäure, Aurin, Corallin (s. Bd. II, S. 800) beigelegt wurden.

Ueber die Zusammensetzung dieses Körpers war man lange im Unklaren, da verschiedene Forscher (s. bei Corallin) darin Körper von anderer Zusammensetzung vorfanden. Jetzt steht es jedoch hauptsächlich durch die Untersuchungen von Dale und Schorlemmer ³⁾ fest, dass der diesem Farbstoff zu Grunde liegende Körper das Aurin $C_{19}H_{14}O_3$ ist, dessen Constitution nach Caro und

Graebe ⁴⁾ und gleichzeitig von E. und O. Fischer ⁵⁾ auf $\begin{matrix} (OH)C_6H_4 \\ (OH)C_6H_4 \end{matrix} > C < \begin{matrix} C_6H_4 \\ O \end{matrix}$

¹⁾ Kongl. Ves. Acad. Handl. 1840, S. 159; Pogg. Ann. 54, S. 268; 57, S. 170. —

²⁾ Flückiger, Arch. Pharm. 222 (1884) S. 475. — ³⁾ Flückiger, Pharmakognosie 1883, S. 699. — ⁴⁾ J. pharm. 29 (1879) p. 508; JB. 1879, S. 944. — ⁵⁾ Liebig's Ann. 238 (1887) S. 97; Brühl, Ber. 1888, S. 460. — ⁶⁾ Ber. 1876, S. 195. — ⁷⁾ Compt. rend. 101, p. 953; Chem. Centr. 1886, S. 12.

Rosolsäure: ¹⁾ E. u. O. Fischer, Ber. 11, S. 200; Ann. Chem. 194, S. 301. —

²⁾ Pogg. Ann. 31, S. 70. — ³⁾ Ann. Chem. 166, S. 279; 196, S. 79; J. pr. Chem. 5,

festgestellt wurde, und dass der Name Rosolsäure erst dem später von Caro und Wanklyn⁶⁾ aus Rosanilin dargestellten Farbstoffe zukommt. Derselbe steht allerdings dem Aurin sehr nahe und kann als ein Aurin betrachtet werden, in welchem ein Wasserstoffatom durch Methyl ersetzt ist.

Bildung. Rosolsäure bildet sich durch Zerlegen der aus dem Rosanilin dargestellten Diazoverbindung mit Wasser als eine stickstofffreie Säure von der Formel $C_{20}H_{16}O_8$, welche damals⁷⁾ als identisch mit dem von Kolbe u. Schmidt aus dem Phenol durch Erhitzen mit Oxalsäure und Schwefelsäure erhaltenen Farbstoff betrachtet wurde.

Darstellung. Nach Graebe und Caro⁸⁾ werden 500 g Rosanilin (oder die entsprechende Menge eines Rosanilinsalzes) in einem Gemenge von 1500 ccm concentrirter Salzsäure und 1500 ccm Wasser gelöst und die entstandene braungebe Lösung nach dem Filtriren mit ungefähr 150 Liter kaltem Wasser verdünnt. Unter stetem Umrühren wird sodann langsam eine verdünnte Lösung von salpetrigsaurem Natron oder Kali hinzugesetzt, bis das Rosanilin nahezu aber nicht vollständig verschwunden ist. Um dies zu constatiren, wird von Zeit zu Zeit eine Probe des Gemenges auf Filtrirpapier gebracht und die äusserste Zone des sich ausbreitenden Tropfens beobachtet. So lange noch Rosanilin vorhanden, tritt eine rothe Umrandung auf; man fährt mit dem Zusatz der salpetrigen Säure fort, bis diese Reaction nur noch sehr schwach, aber immerhin deutlich auftritt. Dann wird die Flüssigkeit allmählig zum Sieden erhitzt und nach Beendigung der bald eintretenden stürmischen Stickgasentwicklung schnell filtrirt. Beim Erkalten scheidet sich dann eine ziemlich reine Rosolsäure in prächtig glänzenden, braungrünen Krystallen aus. Zur Reinigung werden dieselben in Aetznatron gelöst und die Lösung mit schwefliger Säure übersättigt. Bald entfärbt sich die intensiv rothe Farbstofflösung, die Verunreinigungen scheiden sich als dunkelrothe Flocken aus, und aus dem nahezu farblosen Filtrate lässt sich durch Zusatz einer Mineralsäure und nachheriges gelindes Erwärmen die Rosolsäure im Zustande grosser Reinheit abscheiden. Durch mehrmalige Wiederholung dieses Verfahrens erzielt man völlig farblose Lösungen von saurem, schwefligsaurem Natron und Rosolsäure. Immer sich hartnäckig anheftende Beimengung anorganischer Salze beseitigt man schliesslich am besten durch Auflösen in Alkohol und Fällen mit heissem Wasser.

Eigenschaften. Wird nach Graebe und Caro (l. c.) erhalten in Form von rubinrothen Krystallen (beim langsamen Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol) oder in metallisch glänzenden, grünlichen Blättchen (durch Versetzen einer heiss gesättigten alkoholischen Lösung mit kochendem Wasser). Aus heisser alkalischer Lösung wird sie in Form von metallisch grünen, zusammengeschmolzenen Harztröpfchen durch Salzsäure ausgefällt, die erst langsam erstarren und nie (wie bei Aurin) in Nadeln übergehen⁹⁾.

Sie löst sich sehr leicht in heissem Alkohol, etwas weniger in kaltem Alkohol, ist auch in Eisessig und Aether ziemlich gut, dagegen in Benzol und Schwefelkohlenstoff unlöslich. Wasser löst sie kaum, Säuren etwas reichlicher, wobei die Lösungen eine gelblichrothe Farbe besitzen. In Alkalien löst sie sich mit rother Farbe, welche in ganz dünnen Schichten einen bläulichrothen, in dicken einen gelbrothen Ton hat. Das Absorptionsspectrum besteht bei ziemlich intensiv gefärbter Lösung nur aus einem hellen Bande von 30 bis 50 der Scala in den Kirchhoff-Bunsen'schen Apparaten. Beim Verdünnen der Lösung beobachtet man das Hinzutreten eines violetten Streifens; bei noch stärkerer Verdünnung verbreiten sich die hellen Streifen und tritt schliesslich nur ein breites dunkles Band auf, dessen Mitte bei 64 bis 65 liegt, doch war das Grün bis 95 stark geschwächt. Sie schmilzt bei 270° noch nicht, bei stärkerem Erhitzen bildet sich eine voluminöse Kohle und es tritt Phenol und Wasser auf.

Die Rosolsäure besitzt den Charakter einer sehr schwachen Säure, es lassen sich daher nur schwierig gut charakterisirte Salze darstellen. Leitet man in die alkoholische Lösung Ammoniak, so scheidet sich das Ammoniaksalz in Form von stahlblauen Nadeln aus. Dasselbe ist in Alkohol schwer löslich, löst sich aber leicht in Wasser und verliert beim Liegen an der Luft, sowie beim Auswaschen nach und nach das Ammoniak. Ebenso zersetzen sich die Barium- und Bleilacke leicht beim Auswaschen.

S. 184. — ⁴⁾ Ber. 11, S. 1117. — ⁵⁾ Ann. Chem. 194, S. 301. — ⁶⁾ J. pr. Chem. 1866, S. 584 u. Zeitschr. Chem. 1866, S. 511. — ⁷⁾ Caro u. Wanklyn, J. pr. Chem. 100, S. 50. — ⁸⁾ Ann. Chem. 179, S. 191. — ⁹⁾ Caro u. Graebe, Ber. 11, S. 1117. — ¹⁰⁾ Ann. Chem. 196, S. 91. — ¹¹⁾ J. pr. Chem. 100, S. 50 u. Zeitschr. Chem. 1866, S. 511. — ¹²⁾ Zeitschr. anal. Chem. 24, S. 238. — ¹³⁾ Ber. 1884, S. 1624. — ¹⁴⁾ Ann. Chem. 194, S. 132; 202, S. 184. — ¹⁵⁾ J. pr. Chem. 25, S. 275.

Nach Dale und Schorlemmer¹⁰⁾ soll sie mit Säuren schön krystallisierende Salze bilden.

In Cyankalium löst sich die Rosolsäure beim Erwärmen, wobei die Hydrocyanrosolsäure entsteht, die durch Säuren ausgefällt werden kann.

Reine Rosolsäure darf durch Kaliumeiseneyanid in alkalischer Lösung nicht dunkler gefärbt werden¹¹⁾. Von sauren, schwefligsauren Alkalien wird reine Rosolsäure vollständig farblos gelöst und kann man dieses Verhalten benutzen, um die Rosolsäure auf ihre Reinheit zu prüfen, da bei Gegenwart von Nitroderivaten die Lösung immer gefärbt ist. Die so entstehenden Salze sind leicht löslich und daher schwer zu isoliren.

Durch reducirende Substanzen, wie Natriumamalgam oder Natronlauge und Zinkstaub, wird die Rosolsäure leicht in Hydrosolsäure verwandelt. Dagegen bewirkt schweflige Säure selbst bei 200° noch keine Reduction.

Durch Oxydationsmittel (Eisenchlorid, übermangansaures Kali, Chlorsäure) wird Rosolsäure leicht oxydirt, und es entstehen Körper, die sich in Alkalien mit ähnlicher Farbe lösen wie Rosolsäure und aus denselben mit mennigrother Farbe ausgeschieden werden, aber schwer krystallisirt zu erhalten sind, dieselben sind sauerstoffreicher und haben vielleicht folgende Formel $C_{20}H_{14}O_6$.

Beim Erhitzen mit Wasser auf 220° bis 250° bildet sich neben bräunlich gefärbten Zersetzungsproducten und neben phenolhaltigen Körpern eine farblose, in Wasser leicht lösliche Verbindung, die sich durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser rein erhalten lässt und deren Zusammensetzung $C_{20}H_{16}O_4$ ist.

Rosolsäure und Essigsäureanhydrid in zugeschmolzenen Röhren auf 150° bis 200° erhitzt, liefern keine Acetylverbindungen, sondern verschiedene farblose Verbindungen, unter denen sich Triacetylleucorosolsäure befindet.

Die Rosolsäure ist nach Wieland¹²⁾ als Indicator ebenso empfindlich wie die Pararosolsäure, da bei beiden 0,6 ccm eines $\frac{1}{100}$ Normal-Alkali bei 50 ccm Flüssigkeit zur Erzielung eines Ueberganges erforderlich sind; der Uebergang von Alkali mit Säure erfolgt aus Blauroth in Roth, während derselbe bei der Pararosolsäure von Roth in Gelb erfolgt.

Derivate nach Graebe und Caro (l. c.)

Leucorosolsäure $C_{20}H_{18}O_3$ entsteht beim Erwärmen einer alkalischen Lösung von Rosolsäure mit Zinkstaub, bis die Lösung farblos geworden.

Die Leucorosolsäure scheidet sich aus dem Filtrate in Form farbloser, seidglänzender Krystalle aus. Durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol bildet sie säulenförmige Krystalle oder Nadeln, welche meist etwas bräunlich gefärbt erscheinen. In Alkohol und Aether ist sie besonders beim Erwärmen leicht, in Wasser kaum löslich. In Alkalien löst sie sich farblos auf. Durch Ferricyankalium erhält die Lösung die Farbe der Rosolsäure; doch bildet sich nicht Rosolsäure, sondern eine sauerstoffreichere Substanz. Eisenchlorid oxydirt sie in derselben Weise.

Triacetylleucorosolsäure $C_{20}H_{15}O_5$ (C_2H_3O)₃ bildet sich beim Erhitzen von Leucorosolsäure mit Essigsäureanhydrid oder Chloracetyl auf 130° bis 150°. Nach dem Erkalten scheiden sich in dem Bohre lange Nadeln aus. Das Reactionproduct wird mit Wasser zersetzt, ausgewaschen und aus heissem Alkohol krystallisirt, wobei die Triacetylleucorosolsäure beim Erkalten gleichfalls in langen Nadeln erhalten wird.

Löst sich nicht in Wasser, wenig in kaltem und ziemlich reichlich in heissem Alkohol. Sie schmilzt bei 148° bis 149° und erstarrt zu einer glasartigen Masse, die erst nach längerer Zeit krystallinisch wird. Beim Kochen mit Natronlauge zeigt sie sich ziemlich beständig, erst nach und nach wird sie gelöst, wobei die Flüssigkeit sich roth färbt.

Hydrocyanrosolsäure $C_{21}H_{17}O_3N$. Fügt man Cyankalium zu der wässrigen Lösung eines rosolsauren Alkalisalzes, so entfärbt sich dieselbe langsam in der Kälte, schneller beim Erwärmen, jedoch gelingt es nur bei einem grossen Ueberschuss von Cyankalium, eine vollständig farblose Flüssigkeit zu erhalten. In der Regel behält die Lösung eine bräunliche Färbung, was aber für die Darstellung der Hydrocyanrosolsäure nicht von Einfluss ist. Säuren fällen dieselbe aus obiger Lösung nach dem Erkalten in Form von krystallinischen, weissen Flocken. War die Lösung noch heiss, so ballt sich die Hydrocyanrosolsäure zu einer harzigen, etwas bräunlich gefärbten Masse zusammen, welche beim Abkühlen nach und nach fest und krystallinisch wird. Man reinigt sie am besten durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol. Beim Erkalten heiss gesättigter Lösungen scheidet sie sich zuerst in Oeltropfen aus, die beim Stehen nach und nach krystallinisch werden, wozu bisweilen mehrere Tage erforderlich sind. Auch aus Aether scheidet sie sich beim Verdunsten in Oeltropfen aus. Sehr leicht lös-

lich in Alkohol, Aether und Benzol, in Wasser nur sehr wenig. Von Alkalien wird sie leicht zu farblosen Flüssigkeiten gelöst, welche bei längerem Kochen sich schwach röthlich färben. Ein Schmelzpunkt ist nicht zu beobachten; bei 200° ist sie noch nicht geschmolzen und höher erhitzt, zersetzt sie sich. In concentrirter Schwefelsäure löst sie sich in der Kälte langsam, beim gelinden Erwärmen rasch mit blauvioletter Farbe, welche bei stärkerem Erhitzen röther und schliesslich beim Kochen der Schwefelsäure braun wird.

* Triacetylhydrocyanrosolsäure $C_{21}H_{14}O_5N(C_2H_5O)_3$ entsteht beim Erhitzen der vorigen mit Essigsäureanhydrid auf 140° bis 150°. Dieselbe ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Essigsäure und Alkohol. Sie krystallisirt in kleinen, farblosen Säulen, welche bei 143° schmelzen. Mit concentrirter Schwefelsäure färbt sie sich wie die Hydrocyanrosolsäure.

Tetrabromrosolsäure $C_{20}H_{12}Br_4O_3$. Zu einer Auflösung von Rosolsäure in erwärmtem Eisessig lässt man durch eine dünne Trichterröhre einen Ueberschuss von Brom zutropfen. Es scheiden sich sofort bräunlichgrüne, metallisch glänzende Blättchen aus. Man lässt einige Zeit stehen und erwärmt, um die Reaction zu vollenden und um den entstandenen Bromwasserstoff, sowie überschüssiges Brom zu verjagen. Durch Auskochen mit Alkohol kann man die Krystalle von etwa noch beigemengter Rosolsäure befreien, doch ist derselben gewöhnlich noch etwas einer bromärmeren Substanz beigemengt. Durch Umkrystallisiren aus Eisessig wird die Tetrabromrosolsäure dann ganz rein oder nur mit wenig bromärmerer Verbindung erhalten. Sie krystallisirt aus Eisessig, in dem sie in der Kälte schwer, reichlicher beim Erwärmen löslich ist, in glänzenden, grünen Blättchen. Durch Wasser aus dieser Lösung gefällt oder durch eine Säure aus den Lösungen in Alkalien abgeschieden, bildet sie rothe, mikroskopische Krystalle.

Ist in Wasser nicht, in Alkohol und Aether sehr schwer löslich. In Alkalien und Ammoniak löst sie sich mit schön violetter Farbe. Das Absorptionsspectrum zeigt daher auch bei einer ziemlich intensiv gefärbten, ammoniakalischen Lösung neben einem hellen Bande, welches ungefähr von 30 bis 45 (Kirchhoff-Bunsen-Skala) reicht, ein zweites, doch etwas weniger starkes, von ungefähr 110 bis 125. Bei verdünnten Lösungen erscheint ein schwach dunkles Band zwischen 50 und 60, während der den obigen hellen Streifen entsprechende Theil des Spectrum am intensivsten erscheint. Reductionsmittel verwandeln sie in die entsprechende Leucosäure, Cyankalium bildet ein Hydrocyanderivat, und mit den schwefligsauren Alkalien entstehen farblose Lösungen, aus denen sie sich durch Mineralsäuren in Form rother Flocken ausscheiden lässt. Nach Ackermann¹³⁾ liefert Tetrabromrosolsäure in ammoniakalischer Lösung mit Silbernitrat einen dunkelvioletten Niederschlag, dessen Zusammensetzung der Formel $C_{20}H_{10}Br_4O_3Ag_2$ entspricht. Mit Jodäthyl behandelt bei 100° ergibt das Salz den in Alkohol, Aether und Benzol löslichen Diäthyläther $C_{20}H_{10}Br_4O_3(C_2H_5)_2$, welcher zwischen 110° bis 115° schmilzt und von Wasser, sowie kohlensauren Alkalien nicht aufgenommen wird.

Tetrabromleucorosolsäure wird durch Erwärmen mit Zinkstaub und Natronlauge wie die Leucorosolsäure erhalten. Ist in Alkohol leicht löslich und krystallisirt aus verdünntem Alkohol in Blättchen.

Hydrocyantetrabromrosolsäure wird wie die entsprechende bromfreie Verbindung erhalten. Krystallisirt in farblosen Tafeln, löst sich nicht in Wasser, leicht in Alkohol und Aether. In concentrirter Schwefelsäure löst sie sich bei gelindem Erwärmen mit rein blauer Farbe. Es ist also auch hier durch den Eintritt von Brom in derselben Weise der Farbenton geändert wie bei der Rosolsäure und der Tetrabromrosolsäure; der Farbenton ist aber blauer geworden.

Methylaurin.

Ebenfalls würde hier zu betrachten sein der von Zulkowsky¹⁴⁾ Methylaurin benannte Körper, dessen Zusammensetzung ebenfalls $C_{20}H_{16}O_3$ allerdings mit 1 Mol. H_2O Krystallwasser ist, obgleich er in verschiedenen Reactionen sich von der Rosolsäure unterscheidet.

Bildung. Bei der Behandlung von Phenol mit Schwefelsäure und Oxalsäure. Darstellung. 1 Thl. Phenol wird mit $\frac{1}{2}$ Thl. Schwefelsäure von 66° K. gemischt und 0,6 bis 0,7 Thl. entwässerte Oxalsäure zugesetzt und dann so lange auf 120° bis 130° erhitzt, bis der Kolbeninhalt in eine beim Erkalten zähe Masse übergeht und die Gasentwicklung entschieden schwächer geworden ist. Es sind hierzu ungefähr 24 Stunden erforderlich. Das durch Anwärmen dünnflüssige Product wird in eine mit Wasser gefüllte Schale unter Umrühren gegossen, wobei sich das Corallin als ein harztiger, metallglänzender Körper niederschlägt. Die Wassermenge muss so gross sein, dass durch einen weiteren Zusatz keine Fällung mehr entsteht. Dann wird die Flüssigkeit abgessen und das Corallin, ca. 70 Proc.

der angewendeten Substanz, nach dem Pulvern in Wasser vertheilt und durch Aetznatron in Lösung gebracht. Nach der Abkühlung wird schweflige Säure durchgeleitet, wobei die Flüssigkeit entfärbt wird und ein flockiger Niederschlag entsteht. Wenn die Flüssigkeit stark nach schwefliger Säure riecht, wird Wasser zugesetzt, bis kein weisslicher Niederschlag mehr entsteht, und darauf 4 bis 5 Tage stehen gelassen, da dieser harzartige Niederschlag noch immer nicht ganz ausgefallen ist; alsdann wird filtrirt, ohne das Harz auf das Filter zu bringen. Das Filtrat wird auf 60° bis 70° erwärmt und die in Natriumbisulfid löslichen krystallinischen Stoffe durch Salzsäure gefällt. Sie scheiden sich in prachtvoll mennigrothen Massen ab, die häufig vom noch beigemischtem Harz zusammenbacken. Salzsäure wird zugesetzt, bis beim Erhitzen nichts mehr ausfällt, die Flüssigkeit wird noch einige Tage weiter erhitzt, damit sich die schweflige Säure verflüchtigt. Jetzt wird die Flüssigkeit abgehebert, das ausgefällte (ca. 30 Proc. des Rohcorallins) zu einem groben Pulver zerdrückt und mit Wasser gewaschen, bis keine Chlorreaction im Waschwasser zu finden, alsdann getrocknet bei 120° bis 130°, bis kein Geruch von SO_2 mehr auftritt. Der so bereite Rückstand wird in 60 proc. Alkohol (1 kg auf 6,5 Liter) gelöst zu einer braungelb gefärbten Flüssigkeit. Diese wird in grossen Schalen zum Krystallisiren gestellt, wobei mit Filtrirpapier bedeckt wird. Wenn sich mennigrothe Adern an der Flüssigkeitsoberfläche zeigen, wird abgehebert und die unten liegenden Krystalle auf Platinconus abgesaugt und mit 50 proc. Alkohol gewaschen. Diese erste Fraction betrug ca. 21,5 Proc. des in Alkohol gelösten und besteht aus zwei verschiedenen Producten, deren eines eine Rosolsäure ist, welche in Nadeln krystallisirt und einen lebhaft grünen Metallglanz besitzt.

Diese Masse wird in Alkohol von 60 Volumproc. 3 bis 5 Stunden gekocht und dann zum Krystallisiren gestellt, wobei jeden Tag nachgesehen wird, ob die krystallisirten Ausscheidungen gleich sind. Das so erhaltene metallgrüne Product wird durch weitere Krystallisationen in demselben Medium gereinigt.

Eigenschaften. Büschelförmige, ziegelrothe Krystalle des monoklinen oder triklinen Systems, im durchgelassenen Licht von dunkel rosenrother Farbe, im polarisirten von hyacinthrother Farbe, im reflectirten Licht von prachtvoll metallgrüner Farbe.

In Weingeist löslich zu einer gelbrothen Flüssigkeit, die, mit Alkalien versetzt, eine reine Carminfarbe annimmt. Die lufttrocknen Krystalle enthalten Krystallwasser, das sie bei 100° vollständig verlieren, bei 200° tritt keine Gewichtsveränderung und kein Schmelzen ein. Die Krystalle haben die Zusammensetzung $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$. Zulkowsky erhielt ein Salz des Methylaurin mit Salzsäure durch Einleiten von Salzsäure in 60 proc. alkoholische Lösung als grosse, wohl ausgebildete, oft sternförmig angeordnete, säulenförmige Krystalle von hellrother Farbe und himmelblauem Flächenschimmer; werden die Krystalle zerrieben, so entsteht ein lichtiges Pulver, das an kochendes Wasser Salzsäure abgibt. Die Krystalle sind wasserfrei. Die Salzsäureverbindung entspricht der Formel $\text{C}_{23}\text{H}_{25}\text{ClO}_4$, und ist nach dem Auslaugen nicht ein Körper von der Zusammensetzung des Methylaurin erhalten worden, sondern erst nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol.

Durch Einleiten von schwefliger Säure in alkoholische Lösung von Methylaurin entsteht ein carminrother Satz, der beim Trocknen bei 100° Wasser und schweflige Säure wieder abgibt; beim Behandeln mit Natriumbisulfid in alkalischer Methylaurinlösung und nachherigem Fällen mit Salzsäure entsteht ein flockiger, amorpher, orangegelber, metallisch grüner Niederschlag von wechselnder Zusammensetzung.

Bei der Oxydation mit mangansaurem Kali erhielt Zulkowsky einmal wunderschöne Krystalle, die anderen Male jedoch keine Krystallisation. Es wurden 30 g Methylaurin in Kalilauge gelöst und so viel mangansaures Kali zugesetzt, als 35 g Permanganat entsprechen, dann vom Manganoxyd abfiltrirt und das Filtrat mit Schwefelsäure versetzt, wobei ein prachtvoll carminrother, flockiger Niederschlag entsteht, der, nach dem Filtriren in 60 procentigem Alkohol in der Wärme gelöst, beim Erkalten rothe Flocken abschied. Schliesslich entstand ein rother, aus mikroskopischen Stengeln bestehender Satz, der als ein krystallinisch metallisch-grünes Pulver erschien. Beim Umkrystallisiren aus Eisessig entstanden beim Abkühlen die herrlichsten Krystalle, welche mikroskopisch aus blutrothen, sehr schön ausgebildeten, dreiseitigen, metallglänzenden Prismen bestanden, deren Zusammensetzung $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_3$ war. Bei nachherigen Versuchen ist dieser Körper nicht wieder entstanden.

Das Leucoproduct $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{O}_3$ wurde durch Reduction mit Zinkstaub und Essigsäure in alkoholischer Lösung, nach dem Verdünnen mit dem gleichen Volumen Wasser und Krystallisiren unter dem Recipienten einer Luftpumpe als grosse,

nadelförmige Krystalle von rhombischer Gestalt erhalten, die im durchgelassenen Lichte lichthoniggelb erscheinen und ohne metallischen Schimmer sind.

Beim Behandeln von Methyllaurin mit Essigsäureanhydrid in der Kälte wurden nur Harze erhalten und mikroskopisch nachweisbare viereckige Tafeln, die Zulkowsky für das Diacetylderivat hält.

Beim Behandeln mit Essigsäureanhydrid in der Siedehitze entstand auf Wasserzusatz ein grauweißer, harzartiger Körper, der, aus Alkohol umkrystallisiert, farblose, schön ausgebildete Prismen ergab, deren Zusammensetzung bei jedesmaligem Umkrystallisiren sich änderte.

Das Leucoproduct mit Essigsäureanhydrid in der Kälte einige Zeit stehen gelassen, scheidet beim Versetzen mit Wasser nichts aus, aber beim Stehen über Kalk und Schwefelsäure im Vacuum scheiden sich Krystalle und darauf harzartige Massen ab. Die Krystalle haben die Zusammensetzung von Leukaurin $C_{19}H_{16}O_3$; beim Erhitzen des Leucoproductes mit Essigsäureanhydrid ca. $\frac{1}{4}$ Stunde lang schied sich auf Wasserzusatz ein Harz aus, das mit Alkohol befeuchtet als krystallinisches Pulver zerfiel. Die weingeistige Lösung schied grobe, spießige Krystalle aus, deren Zusammensetzung auf das Monoacetylderivat schliessen lässt.

Kresolaurin.

Zu der Gruppe der Rosolsäure gehört noch das Kresolaurin; dasselbe kann man als eine Rosolsäure betrachten, in der noch zwei weitere Wasserstoffatome durch die Methylgruppe ersetzt sind. Es wurde von Nencki¹⁵⁾ dargestellt. Die

Zusammensetzung ist $C_{22}H_{20}O_3 = \begin{matrix} C_6H_5(CH_3)OH \\ C_6H_5(CH_3)OH \end{matrix} > C < \begin{matrix} C_6H_5(CH_3) \\ O \end{matrix}$.

Darstellung. Man erhitzt 1 Thl. Ameisensäure mit 2 Thln. Kresol (Schmelzpunkt 200°) und 2,5 Thln. Chlorzink in einem Kölbchen auf 105° bis 110° und zwar bei Anwendung von 20 g Kresol ca. 4 Stunden. Die Schmelze wird in Wasser gegossen und durch Destillation im Dampfströme vom Kresol befreit. Das kalt gewordene, harte Harz zeigt ein schwarzes, wenig glänzendes Aussehen. In Alkalien löst es sich mit schön und intensiv rother Farbe, die einen Stich ins Blaue hat. Zur Reinigung wurde das Rohproduct in Natronlauge gelöst, mit saurem, schwefligsaurem Natron entfärbt, wobei ein brauner Körper ungelöst bleibt, und aus dem Filtrat durch Salzsäure gefällt als schön rothe Flocken, die auf dem Filter gesammelt und nochmals so gereinigt wurden. Nach dem Auswaschen und Trocknen bei 110° ergab sich die Substanz als $C_{22}H_{20}O_3$.

Eigenschaften. Lebhaft rothes, amorphes Pulver, das dem Aurin ziemlich ähnlich. Es ist leicht und mit gelber Farbe löslich in Eisessig, weniger in Alkohol und Aether, schwer löslich in verdünnter Essigsäure, absolut unlöslich in Wasser. In den fixen Alkalien löst es sich leicht mit fuchsinrother Farbe mit einem Stich ins Blaue. Durch Zusatz von Säuren wird es in schönen, rothen Flocken unverändert aus der alkalischen Lösung abgeschieden.

Löst sich in englischer Schwefelsäure beim gelinden Erwärmen und wird daraus durch Wasser unverändert gefällt; mit rauchender Schwefelsäure auf 100° erhitzt, bildet sich eine Sulfonsäure, die mit Kali und Natron krystallinische Salze giebt, die in Wasser und Alkohol mit rother Farbe löslich sind. Durch Zusatz von Brom zu einer Lösung des Kresolaurin in Alkohol und Eisessig entsteht ein Bromproduct, das durch Wasser als braunes, amorphes Pulver abgeschieden werden kann. Dasselbe giebt mit Natron und Kali krystallinische Verbindungen von grünem Metallglanz, die sich in Alkohol und Wasser mit höchst intensiver rother Farbe lösen.

Der ursprüngliche Farbstoff wie die Sulfonsäure und das Bromproduct werden durch Erwärmen mit Natronlauge nicht zerstört.

Ist als Farbstoff nicht brauchbar, da derselbe zu empfindlich mit Säuren und Alkalien und die etwas bräunliche Nuance keineswegs so günstig ist, dass er eine Concurrenz mit den gebräuchlichen Farbstoffen aushalten könnte. *Frd.*

Rosskastanie s. unter Aesculus (Bd. I, S. 93).

Rossschwefel nennt man den hie und da in der Thierheilkunde noch angewandten, beim Umschmelzen des Schwefels bleibenden Rückstand, aus einem Gemenge von erdigen Substanzen mit mehr oder weniger Schwefel bestehend.

Rosten heisst die an der Oberfläche der Metalle besonders des Eisens vor sich gehende Oxydation. Dieselbe ist bedingt durch gleichzeitige Gegenwart von Feuchtigkeit in der Luft, und wird befördert durch einen Ammoniak- und Kohlen säuregehalt der letzteren. Auch manche Salze, namentlich Salmiak, Chlornatrium.

befördern das Rosten. Auch die Oberfläche der Metalle, ob glatt oder rissig, ob hart oder weich, ist von wesentlichem Einfluss, besonders auf die Schnelligkeit dieser Oxydation. Die Mittel, um das Rosten zu hindern, sind verschiedene. Häufig genügt schon das Fernhalten von Feuchtigkeit (Hineinstellen von Kalkstücken oder Chlorcalcium in die Räume, in welchen Eisengegenstände aufbewahrt werden). Gewöhnlich versieht man jedoch die leicht rostenden Metalle mit einem Schutzüberzug widerstandsfähigerer Metalle) Vernickeln, Verzinnen, Verzinken, Galvanisiren des Eisens) oder mit Anstrichen von Oel- oder Harzfrnissen, oder man sucht auf ihrer Oberfläche eine zusammenhängende Oxydschicht hervorzurufen, oder ein Email aufzuschmelzen, welches das darunter befindliche Metall vor der weiteren Veränderung schützt (Bruniren der Stahlwaaren, Anlassen derselben). In neuerer Zeit hat namentlich das Bower-Barff'sche Verfahren, durch oxydirendes und hierauf reducirendes Erhitzen einen Ueberzug von Eisenoxyduloxyd hervorzurufen, vielfach Eingang in die Praxis gefunden. Auch das Aufschmelzen von Email auf eiserne Gegenstände (emailirte Eisenwaaren, Oefen) findet eine immer weiter gehende Bedeutung.

C. H.

Rosterit von Elba, eine rosenrothe, kurzprismatische bis tafelige Beryllvarietät, welche aber optisch zweiaxig ist und nach G. Grattarola¹⁾ etwas abweichende Verhältnisse der Bestandtheile gegenüber dem Beryll zeigt. Der typische Rosterit ergab bei spec. Gew. = 2,75 61,34 Kieselsäure, 23,20 Thonerde, 8,81 Beryllerde, 0,50 Magnesia, 2,19 Kalkerde, 1,0 Kali und Natron und 2,03 Wasser.

Kt.

Rosthornit, nach H. Höfer²⁾ ein neues Harz aus der Eocänkohle des Sonnbirgess unweit Althofen in Kärnten, bis 6 Zoll breite und 1 Zoll dicke Linsen bildend. Es ist braun, granatroth schimmernd, in Splintern weingelb durchscheinend, wachsglänzend, spröde, hat lichtbraunen bis orangegelben Strich, H. = 1 und spec. Gew. = 1,076. Es entwickelt beim Erhitzen weisse, aromatisch riechende Dämpfe, verbrennt angezündet mit gelber, russender Flamme ohne Rückstand. Bei 96° schmelzbar wird es braunroth, bei 225° dunkelpurpurroth und dünnflüssig, bleibt in verdünnter Salpetersäure, Kalilauge oder Alkohol unverändert; in Aether bildet sich ein weisser aufgequollener Rückstand und der Aether wird weingelb; es ist löslich in heissem Terpentinöl, theilweise in Petroleum, mit Benzin giebt es eine weingelbe Lösung und einen geringen schwarzen Rückstand. Mitterberger fand im Mittel 88,42 Kohlenstoff, 11,01 Wasserstoff und 4,57 Sauerstoff, entsprechend der Formel $C_{24}H_{40}O$.

Kt.

Rostoluidin (para). Eine durch Oxydation des Leukotoluidins (s. d. Art. Toluidin) mittelst Luft oder Ferridcyankalium erhaltliche Base³⁾, welche bei 150° schmilzt, und sich bei höherer Temperatur unter Bildung von Ammoniak und Toluidin zersetzt. Sie bildet rothbraune Blättchen, welche sich in Alkohol, Aether und Benzol lösen. Concentrirte Schwefelsäure nimmt das Rostoluidin mit purpurrother Farbe auf.

Die Constitution dieser nach der Formel $C_{22}H_{25}NO$ zusammengesetzten Verbindung ist noch nicht aufgeklärt, und ist es sehr zweifelhaft, ob sie der Klasse der Triphenylmethanderivate nahe steht.

C. Horn.

Rostseworit, ein stengeliges, strahliges, grasgrünes, dem Epidot oder Vesuvian ähnliches Mineral von Rostsewor in Irland.

Kt.

Rothbeize werden die namentlich in der Baumwolldruckerei gebräuchlichen Lösungen von essigsaurer Thonerde genannt, welche durch wechselseitige Umsetzung von schwefelsaurer Thonerde oder Alaun mit essigsaurem Kalk oder Bleioxyd in wechselnden Verhältnissen erhalten werden und deren Wirkung auf der Bildung von rothen Thonerdelacken mit dem Farbstoff (z. B. Alizarin) auf der Faser beruht.

C. Horn.

Rothbleiers syn. Krokott.

Rothbraunsteins syn. Rhodonit und Rhodochrosit.

Rothe Farben, Erkennung s. unter Farben (Bd. III, S. 197).

Rotheiseners, **Rotheisenoher**, **Rotheisenrahm**, **Rotheisenstein** s. Hämatit.

Rothfärberei s. unter Färberei (Bd. III, S. 192) und unter Krapp (Bd. III, S. 1138).

¹⁾ Rivista scientif. industr. di Firenze 1880, Nr. 19, p. 1. — ²⁾ Jahrb. Min. 1871, S. 561. — ³⁾ Ber. 17, S. 2448.

Rothgiltigerz, dunkles syn. Pyrargyrit.

Rothgiltigerz, fahles von Andreasberg am Harz, nach A. Weisbach¹⁾ zu Miargyrit gehörig. Kl.

Rothgiltigerz, lichtetes syn. Proustit.

Rothglaskopf, kugelige, radialfaseriger Hämatit.

Rothgülden syn. Pyrargyrit und Proustit.

Rothgültigerz syn. Pyrargyrit und Proustit.

Rothhoffit ist brauner, manganhaltiger Kalkeisengranat von Langbanshytta in Wernland in Schweden. Kl.

Rothholz, Brasilienholz, Fernambukholz. Das Kernholz der in den Urwäldern des mittleren und nördlichen Brasiliens wachsenden *Caesalpinia echinata* Lamarck²⁾. Die frische Fläche des harten, schweren, aber leicht spaltbaren Holzes ist hell gelblichbraun, nach längerer Zeit dunkler braun. Der frische wässerige Auszug des Holzes ist rötlich und wird durch Kalkwasser entschiedener roth³⁾. Die gleiche Farbe zeigen auch Niederschläge, welche in dem Auszuge entstehen, wenn man Alaun, Bleizucker, Eisenvitriol zusetzt.

Aus dem Extracte des Fernambukholzes schiessen Krystalle von Brasilin (Bd. II, S. 174) an.

Noch andere südamerikanische und südasiatische Caesalpinien besitzen Holz von ähnlichem chemischen Verhalten, so besonders die z. B. in Hinterindien einheimische *C. Sapan* L.⁴⁾, deren Holz im Mittelalter unter den Namen Brasile, Breillum, Bersi, Verzino, von den italienischen Handelsrepubliken eingeführt wurde⁵⁾, und allgemein zum Rothfärben diente (s. Sapanholz). Als die Portugiesen um das Jahr 1540 in Südamerika das Fernambukholz auffanden, wurde es als „Brasil“ erkannt und dieser Name auf das neue Land übertragen⁶⁾. Schon 1556 verwendete Cardonius⁷⁾ „Brasilium“ mit Alaun und Gummi zur Bereitung von rother Tinte. F. A. F.

Rothinsäure, **Rothsäure** s. unter Juglaus (Bd. III, S. 900).

Rothkupfererz syn. Cuprit.

Rothkupfererz, **faseriges** syn. Chalkotrichit.

Rothkupferglas syn. Cuprit.

Rothmanganerz syn. Rhodochrosit.

Rothnickelkies syn. Nickelin.

Rothsalz, **Rosirsalz**. Eine hie und da in der Cochenille- und Türkisch-rothfärberei für Zinnchlorür angewandte Bezeichnung.

Rothschiefer ist schieferiger Röthel.

Rothspiessglanzerz, **Rothspiessglaserz** syn. Pyrantimonit.

Rothstein syn. Röthel.

Rothsinkerz syn. Zinkit.

Rotoin nannte Langgaard⁸⁾ ein in der japanischen Belladonnawurzel (*Scopolia japonica*) neben Scopoletin vorkommendes angebliches Alkaloid, welches nach Schmidt⁹⁾ aus dem Alkalisalze einer stickstofffreien Säure bestehen soll (s. unter Scopolia). C. H.

Rottlera, **Rottlerin** s. Kamala (Bd. III, S. 940).

Rotulae syn. Pastillen s. Bd. IV, S. 1160.

Rouge français ist nach W. v. Miller¹⁰⁾ ein Gemenge von β -Naphtholorange (s. Bd. IV, S. 663) mit Echthroth (s. Bd. IV, S. 665).

Roussin'sches Salz s. unter Eisenstickoxydsulfurete (Bd. II, S. 1129).

¹⁾ Zeitschr. Kryst. 2, S. 62. — ²⁾ Eine gute Abbildung des Baumes giebt es nicht. —

³⁾ Flückiger, Grundriss der Pharmakognosie 1884, S. 155. — ⁴⁾ Abbildung: Baillon, Botanique médicale, Paris 1883, p. 588, hg. 2133. — ⁵⁾ Yule, The book of Ser Marco Polo 2 (London 1874) p. 369. — ⁶⁾ Damian a Goes, Pro Hispania adversus Münsterum etc. Coloniae 1574, p. 653. Thevet, Les singularitez de la France antarctique. Paris 1558 (nouvelle édition 1878) p. 307. — ⁷⁾ Le livre de la Subtilité, Paris 1558, p. 176. — ⁸⁾ Arch. Pharm. [3] 18, S. 135. — ⁹⁾ Chem. Centr. 1887, S. 1376. — ¹⁰⁾ Ber. 13, S. 268.

Rove, eine in Frankreich verwendete neue Gallenart, welche bis zu 27 Proc. Tannin enthalten soll¹⁾.

R-salz heisst in der Farbenindustrie das in Alkohol unlösliche Natriumsalz derjenigen β -Naphtholdisulfosäure, welche sich in überwiegender Menge beim weiteren Sulfuriren der Schäffer'schen β -Naphtholmonosulfosäure bildet und deren Combination zu Azofarbstoffen meistens eine rothe Nuance bedingt (s. Bd. IV, S. 656).

C. Hsrn.

Rubazonsäure s. unter Pyrazol (Bd. V, S. 912).

Rubeanwasserstoff syn. Zweifach-Schwefelwasserstoffcyan s. Bd. II, S. 858.

Rubellan ist mehr oder weniger durch Verwitterung veränderter Biotit.

Rubellit ist rother Turmalin.

Rubeosin. Ein heute nicht mehr gebräuchlicher rother Farbstoff, welcher durch Behandeln einer alkalischen Lösung von Fluorescein mit Chlorkalk und nachheriges Erwärmen derselben mit verdünnter Salpetersäure entsteht²⁾ und wahrscheinlich ein Chlornitrofluorescein ist.

C. Hsrn.

Ruberin nannte T. L. Phipson³⁾ den in dem giftigen *Agaricus ruber* enthaltenen rothen Farbstoff. Das Ruberin ist in Wasser und Alkohol löslich; concentrirte Lösungen absorbiren alles Licht, verdünnte zeigen nur zwei dunkle Absorptionsbänder im Grün. Farbe und Fluorescenz gleichen den Palmellinlösungen (s. Bd. IV, S. 1117).

Die giftigen Eigenschaften des Pilzes sind auf das Vorhandensein eines amorphen, gelblichweissen Alkaloids, Agarythrin, zurückzuführen, welches durch gelinde Oxydation in das rothe Ruberin überzugehen scheint.

C. H.

Ruberit syn. Cuprit.

Ruberythrinsäure $C_{26}H_{28}O_{14}$ ist das Alizarin gebende Glucosid des Krapps (s. d. Art. Bd. III, S. 1135), und wurde zuerst von Schunck amorph (Rubian, bezw. Rubiansäure), dann von Rochleder rein und krystallisirt daraus dargestellt. Man zieht die zerkleinerte Krappwurzel mit Wasser aus, fällt den wässrigen Auszug erst mit Bleizucker, dann mit Bleiessig, der zweite Niederschlag enthält die Ruberythrinsäure, er wird mit Schwefelwasserstoff zerlegt, das Schwefelblei mit Alkohol ausgezogen, der Alkohol bis auf $\frac{1}{3}$ abdestillirt und der Rückstand mit verdünntem Barytwasser versetzt, wobei zunächst ein weisser Niederschlag, dann der ruberythrinsäure Baryt ausfällt, der in verdünnter Essigsäure gelöst und nach dem Versetzen mit Ammoniak bis nahezu zur Neutralisation mit Bleiessig gefällt wird. Das entstehende zinnoberrothe Salz wird mit Alkohol angerührt, mit Schwefelwasserstoff zersetzt, und die Flüssigkeit mit dem suspendirten Schwefelblei zum Sieden erhitzt und heiss filtrirt. Aus der goldgelben Lösung scheiden sich beim Erkalten hellgelbe Krystalle von Ruberythrinsäure ab. Durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser erhält man seideglänzende, gelbe Prismen, welche sich schwierig in kaltem, leicht in heissem Wasser, sowie in Alkohol und Aether lösen. In Alkalien löst sie sich mit dunkelrother Farbe, die beim Erwärmen in die der alkalischen Alizarinlösung übergeht. Beim Erhitzen mit Salzsäure wird sie in Alizarin und Zucker gespalten⁴⁾ ⁵⁾: $C_{26}H_{28}O_{14} + 2 H_2O = C_{14}H_8O_4 + C_8H_{12}O_6$. Dieselbe Spaltung erleidet sie auch durch ein in der Krappwurzel vorkommendes Ferment, Erythrozym⁴⁾, so dass in dem gelagerten Krapp schon ein Theil des Alizarins im freien Zustande vorhanden ist. Nach Schunck⁴⁾ ist in der frischen Krappwurzel gar nicht Ruberythrinsäure, sondern amorphes Rubian enthalten, aus welchem erst in alkalischer Lösung durch den Sauerstoff der Luft Rubiansäure oder Ruberythrinsäure gebildet wird. Auch das Purpurin ist in der Krappwurzel als Glucosid enthalten; es ist aber unbeständiger als die Ruberythrinsäure, und zerfällt z. B. schon beim Erwärmen mit schwefliger Säure auf 50° bis 60°, während Ruberythrinsäure erst bei 100° gespalten wird⁷⁾.

Von Salzen sind von Schunck⁴⁾ das Kaliumsalz $C_{26}H_{27}O_{14}K$ und Bariumsalz $(C_{26}H_{27}O_{14})_2 \cdot H_2OBa$, von Rochleder ein basisches Bleisalz, letzteres als zinnoberrother Niederschlag dargestellt und analysirt worden.

C. H.

¹⁾ Monit. scientif. [3] 12, p. 181; JB. 1882, S. 1471. — ²⁾ Willm, Bouchardat & Girard, D. R. P. Nr. 2618 vom 4. Aug. 1877. (Erlösch.) Ber. 11, S. 1950. —

³⁾ Chem. News 46, p. 199; JB. 1882, S. 1115. — ⁴⁾ Schunck, Ann. Chem. 66, S. 175; 81, S. 336; 87, S. 344; JB. 1855, S. 665. — ⁵⁾ Rochleder, Ann. Chem. 80, S. 324. —

⁶⁾ Gräbe u. Liebermann, Ann. Chem. Suppl. 7, S. 296. — ⁷⁾ E. Kopp, JB. 1861, S. 938.

**Rubiacin, Rubiacinsäure, Rubiadin, Rubiadin, Rubiafin, Rubia-
gin, Rubiretin** nannte Schunck eine Reihe von Derivaten seines Rubians
(unreine Ruberythrinaure), deren Existenz als chemische Individuen sehr zweifel-
haft ist (s. unter Krapp). C. H.

Rubian soll nach Schunck in der frischen Krappwurzel als der Alizarin
liefernde Stoff enthalten sein und durch Oxydation an der Luft in Rubiansäure
i. e. Ruberythrinaure übergehen. Es ist jedoch wahrscheinlicher, dass das Rubian
nichts anderes als unreine Ruberythrinaure ist (s. unter Krapp, Bd. III, S. 1135
und unter Ruberythrinaure). C. H.

Rubicell ist gelblichrother Spinell.

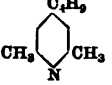
Rubichlorsäure, identisch mit Schunck's ²⁾ Chlorogenin, nicht zu ver-
wechseln mit Hesse's Chlorogenin oder Alstonin, findet sich in der Wurzel ¹⁾,
sowie auch in den Blättern von *Rubia tinctorum* ³⁾, im Kraut von *Asperula odo-
rata* ⁴⁾, von *Galium verum* und *G. aparine* ⁴⁾. Amorphe, farblose, fade schmeckende
Substanz, löst sich leicht in Wasser und Alkohol, nicht in Aether. Ihre Lösungen
färben sich beim Eindampfen auf dem Wasserbade braungelb und hinterlassen
eine klebrige Masse. Beim Erwärmen mit Salzsäure entsteht Ameisensäure und
ein dunkelgrünes, in Alkalien mit blutrother Farbe lösliches Pulver, *Chlororubin*.
Die Rubichlorsäure wird nicht durch Bleiacetat oder Barytwasser gefällt, erst
mit Bleiessig entsteht ein weisser, voluminöser Niederschlag. C. H.

Rubidin, eine Pyridinbase von der Zusammensetzung $C_{11}H_{17}N$, wurde von
Thenius ¹⁾ aus den basischen Bestandtheilen des Steinkohlentheers durch fraction-
nirte Destillation neben niederen und höheren Homologen abgeschieden und wegen
der Eigenschaft ihrer meisten Salze, sich an der Luft röthlich zu färben, mit obigem
Namen belegt. Es wurde von Bong ²⁾ auch in dem Theer aus bituminösen
Schiefern von Autun gefunden.

Das Rubidin stellt eine farblose, ölige Flüssigkeit von schwachem Geruche dar,
die schwer in Wasser, aber in allen Verhältnissen in Alkohol, Aether und äther-
ischen Oelen löslich ist. Sie siedet bei 230°, erstarrt noch nicht bei 17°, sondern
verdickt sich bloss; ihr spec. Gew. beträgt 1,017 bei 22°. Mit Chlorkalk erzeugt
die Base eine rothe Färbung, die auf Zusatz von Säuren nicht vollständig ver-
schwindet, und fällt Aluminium-, Chrom- und Eisensalze, jedoch nicht die Lösun-
gen der alkalischen Erden.

Mit Säuren bildet das Rubidin lösliche, krystallisirbare Salze; die salzsaure
Lösung giebt mit Goldchlorid ein gelbrothes, in Wasser schwer lösliches Gold-
chloriddoppelsalz, das Platindoppelsalz ($C_{11}H_{17}N \cdot HCl$)₂PtCl₄ stellt ein
röthlich krystallinisches, in Wasser, Alkohol und Aether unlösliches Pulver dar,
das Quecksilberchloriddoppelsalz krystallisirt aus kochendem Wasser in
Nadeln und schmilzt bei 32°.

Ein isomeres Rubidin ist von Engelmann ³⁾ nach der Hantzsch'schen Synthese
mittels Acetessigäther dargestellt worden, es stellt seiner Constitution nach ein

$\alpha\alpha'$ -Dimethyl- γ -isobutylpyridin  dar. Es ist in Form seines

Dihydrodicarbonsäureäthers $C_5N \left\{ \begin{array}{l} C_4H_9 \\ (CH_3)_2, H_2 \\ (COOC_2H_5)_2 \end{array} \right.$ durch mehrstündiges Erhitzen

von 2 Mol. Acetessigäther, 1 Mol. Valeral und 1 Mol. alkoholischem Ammoniak
erhalten worden; die Reaktionsmasse wird unter Zusatz von etwas Salzsäure in das
doppelte Volumen Wasser eingetragen; nach dem Umkrystallisiren aus Petroleum-
äther bildet der Dihydrorubidindicarbonsäureäther lange, flächenreiche, bei 100°
schmelzende Prismen, die vollkommen unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol,
Aether, Benzol, Chloroform, Eisessig und heissem Petroläther sind. Durch Ein-
wirkung von salpetriger Säure, Verseifung des so entstehenden Rubidindicarbon-
säureäthers und Destillation des dicarbonsauren Kaliumsalzes mit Kalk erhält man
dann die Base selbst.

Rubichlorsäure: ¹⁾ Rochleder, JB. 1851, S. 547. — ²⁾ Schunck, Ebend. 1851,
S. 535. — ³⁾ Willigk, Ebend. 1852, S. 680. — ⁴⁾ Schwarz, Ebend. 1851, S. 417;
1852, S. 680.

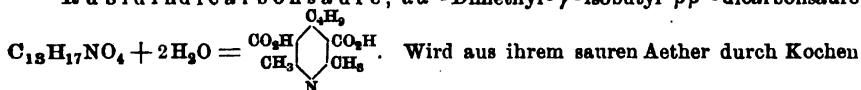
Rubidin: ¹⁾ Thenius, Inauguraldiss. Göttingen 1861. — ²⁾ Bong, Bull. soc. chim.
34, p. 147; Ber. 1880, S. 2000. — ³⁾ Engelmann, Ann. Chem. 231, S. 37. — ⁴⁾ Jäckle,
Ann. Chem. 246, S. 32.

Das synthetische Rubidin bildet eine farblose Flüssigkeit von veichenartigem Geruch und intensiv bitterem Geschmack, welche den Siedepunkt 210° bis 213° und bei 18° das spec. Gew. 0,8961 besitzt. In kaltem Wasser ist es leichter löslich als in heissem; mit Metallsalzen giebt es keine charakteristischen Niederschläge, sondern meist nur schwache Trübungen, mit Mineralsäuren leicht zerfliessliche Verbindungen.

Bei der Reduction ⁴⁾ mit Natrium in alkoholischer Lösung entsteht ein Isobutyllopeptidin $C_{11}H_{23}N$, welches eine entfernt piperidinartig riechende Flüssigkeit vom Siedepunkt 196° bis 198° bei 720 mm Druck bildet.

Das Dichromat $(C_{11}H_{17}N)_2H_2Cr_2O_7$ entsteht auf Zusatz von Chromsäure zur wässerigen Lösung der Base und bildet gelbe, leicht in siedendem Wasser lösliche Blättchen. — Das Pikrat stellt schöne, gelbe, in heissem Wasser leicht lösliche Nadeln vom Schmelzpunkt 114° bis 115° dar. — Platindoppelsalz $(C_{11}H_{17}N.HCl)_2PtCl_4$; gelber, krystallinischer, bei 208° bis 209° unter Aufschäumen schmelzender Niederschlag.

Rubidindicarbonsäure, $\alpha\alpha'$ -Dimethyl- γ -isobutyl- $\beta\beta'$ -dicarbonsäure



mit concentrirter Kalilauge erhalten und vermittelt des Mercurosalzes gereinigt. Sie krystallisirt beim langsamen Verdunsten der wässerigen Lösung in grossen, gypartigen Krystallen, die wasserfreie Säure bildet ein weisses, glanzloses Pulver, das bei 273° unter Zersetzung schmilzt, sich ziemlich schwer in kaltem, leichter in heissem Wasser und heissem Alkohol löst. Die neutralisirte Säurelösung giebt nur mit den Salzen der Schwermetalle Niederschläge.

Salze der Rubidindicarbonsäure.

Bariumsalz $C_{13}H_{15}O_4N.Ba + 2H_2O$, aus der freien Säure mit Bariumcarbonat erhalten, ist in Wasser löslich. — Calciumsalz $C_{13}H_{15}O_4N.Ca + 3H_2O$. Bildet, vermittelt des Carbonats dargestellt, in Wasser leicht lösliche, kleine, vierseitige Pyramiden. — Kaliumsalz; weisses, zerfliessliches Krystallmehl. — Quecksilbersalz, aus dem vorigen mit Mercuronitrat erhalten, bildet in Wasser unlösliche, kleine Prismen. — Chlorhydrat $C_{13}H_{15}O_4N.HCl$. Krystallisirt aus der Lösung der Säure in heisser Salzsäure in rhomboöderartigen Krystallen, die in kaltem Wasser ziemlich schwer, leicht in heissem Alkohol löslich sind.

Rubidindicarbonäthersäure $C_{15}H_{21}O_4N = C_{11}H_{15}N \begin{array}{l} \text{COOH} \\ \text{COOC}_2\text{H}_5 \end{array}$. Entsteht aus dem neutralen Aether durch Kochen mit überschüssigem, alkoholischem Kali und wird durch Umwandlung in das Mercurisalz gereinigt; nach dem Zerlegen desselben mit Schwefelwasserstoff wird das Filtrat bei 60° bis 70° eingedampft, worauf die Säure in rosettenartig vereinigten Prismen vom Schmelzpunkt 135° krystallisirt. Sie ist leicht löslich in Wasser und Alkohol, aus letzterem krystallisirt sie in langen Prismen. Bei 230° zersetzt sie sich unter Kohlensäureentwicklung.

Eine Lösung des Kaliumsalzes giebt mit Kupfersulfat einen hellblauen, flockigen, beim Kochen dichter werdenden Niederschlag, mit Bleiacetat eine gelblich-weiße, mit Silbernitrat eine dicke, weisse Fällung, mit Quecksilberchlorid ein schön krystallisirendes Salz. Auf Zusatz von Mercuronitrat entsteht ein weisser, voluminöser Niederschlag, der sich beim Erwärmen löst und in fein verfilzten, langen Nadeln wieder ausfällt; beim Kochen mit Wasser wird er unter Abscheidung von Quecksilber zersetzt.

Bariumsalz $(C_{15}H_{20}O_4N)_2Ba + 5H_2O$ bildet, vermittelt des Carbonats dargestellt, ziemlich leicht in Wasser lösliche Blättchen. — Calciumsalz $(C_{15}H_{20}O_4N)_2Ca + 4H_2O$, ebenso erhalten, stellt zu Krusten vereinigte dünne Blättchen dar. — Chlorhydrat $(C_{15}H_{21}O_4N.HCl + 2H_2O$ scheidet sich aus der Lösung der Säure in heisser Salzsäure in dicken, anscheinend monoklinen Prismen ab, die in Wasser und Alkohol leicht löslich sind.

Rubidindicarbonsäureäther $C_{17}H_{25}O_4N = C_{11}H_{15}N(COOC_2H_5)_2$. Wird durch Einleiten von salpetriger Säure in die Lösung des Dihydroäthers erhalten und aus dem zur Reinigung dargestellten Chlorhydrat mit Natronlauge abgeschieden. Der Aether bildet ein wasserhelles, dickflüssiges Oel von schwachem, nicht unangenehmem Geruch, siedet bei 312° bis 318° vollständig unzersetzt und löst sich nicht in Wasser, leicht in den übrigen Lösungsmitteln. Er zeigt nur schwach basische Eigenschaften, seine meist schwer löslichen Salze mit Mineralsäuren werden durch Wasser theilweise zerlegt.

Chlorhydrat $C_{17}H_{25}O_4N.HCl$. Lange, asbestartige Nadeln. — Platindoppelsalz $(C_{17}H_{25}O_4N.HCl)_2PtCl_4$; vierseitige Prismen, die aus Wasser umkrystallisirt werden können und bei 207^0 bis 208^0 unter Zersetzung schmelzen. *M. Pp.*

Rubidin *), ein aus den Wassermelonen, Paradiesäpfeln, rothen Rüben und anderen Pflanzen isolirter, krystallisirbarer, rother Farbstoff. Er ist in Aether, Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, nicht aber in Wasser und Alkohol löslich, wird durch Ammoniak nicht verändert, geht aber durch Salpetersäure oder Schwefelsäure in Blau über. Die Lösungen geben ein charakteristisches Absorptionsspectrum.

Als Rubidin bezeichnet man auch das gewöhnlich Echthroth, Cerasin, Roccellin genannte Natronsalz des Naphtionsäureazo- β -naphtols. *M. Pp.*

Rubidium, Symbol Rb. Clarke³⁴) berechnet das Atomgewicht zu 85,251 ($H = 1$). Bei der Analyse des reinen Chlorids fand Bunsen¹) 85,36, Godeffroy²) 85,52475; Grandeau³) durch Analyse des Sulfats 85,4. Das Element gehört zu der Gruppe der Alkalimetalle; seinen Namen verdankt es den beiden intensiven rothen Linien jenseits der Frauenhofer'schen Linie A, im äussersten Roth des Sonnenspectrums (*rubidus*, dunkelroth). R. Bunsen¹) entdeckte dasselbe im Jahre 1861 bei seinen, gemeinschaftlich mit G. Kirchhoff ausgeführten Spectraluntersuchungen.

Das Rubidium ist auf der Erde ungemein verbreitet, kommt aber immer nur in sehr kleinen Mengen vor und zwar immer von Kali und Natron, sehr häufig auch von Lithium und Cäsium begleitet. Es findet sich sowohl in secundären, als auch in primären Gesteinen und Mineralen. Nachgewiesen wurde es im sächsischen Lepidolith (Bunsen¹), von Grandeau³) im Petalit von Utö, im finnländischen Triphyllin (s. a. Blake¹²), im Lithionglimmer von Zinnwald; letzterer enthält nach Schrötter⁴) 0,69 Proc. Rb. Im Lepidolith von Hebron wies Allen¹¹) ebenfalls Rubidium nach. Erdmann⁸) fand es im Orthoklas von Karlsbad und im Carnallit von Stassfurt, Schramm³⁸) im Carnallit von Kalusz. Dieulafoy⁴²) fand es im Ohlusalpeter, Cossa³¹) in dem aus dem trachytischen Felsen und der Lava auf der Insel Vulcano durch Zersetzung mittelst Schwefelsäure entstandenen Alaun. Nach Laspeyres¹⁷) enthalten die Melaphyre der Oberpfalz ebenfalls Rubidium, und zwar scheint es in diesen das Kali des Labradors und Diallags zu vertreten. Auch der Basalt von Annorod bei Giessen erwies sich rubidiumhaltig (Engelbach¹⁶). Die meisten Soolquellen und nicht alkalischen, heissen Mineralwässer enthalten Salze dieses Metalles. Bunsen¹) entdeckte das Metall im Dürkheimer Wasser, Grandeau³) fand es in den Wässern von Bourbonne les Bains, Vichy, Villefranche, Schrötter⁴) in der Saline von Aussee, Redtenbacher⁵) in derjenigen von Ebensee und im Wasser von Hall in Oberösterreich (s. a. Pfeiffer²⁶) und Lefebvre⁶). Besonders reich an Rubidium ist nach Böttger¹³) die Naunheimer Sole. Ferner fand sich das Metall in den Quellen von Ems, Kissingen, Homburg, Baden-Baden, Kreuznach, Selters, Soden, Gastein und Wiesbaden. Im Seewasser wurde es von Sonstadt²²) nachgewiesen, ebenso in den Borsäurefumarolen¹⁵). Viele Pflanzen enthalten Rubidium. Grandeau³) wies es nach in der Runkelrübe Nordfrankreichs, im Tabak, Caffee, Thee, in der Colca, im Wein (woraus es in den Weinstein gelangt), Than⁷) im Eichenholz, Sonstadt²²) im Seegrass und im Kelp. Bedingt durch das Vorkommen in der Zuckerrübe ist der hohe Gehalt der Pariser Salpetermineralrückstände an Rubidium, in welchen Grandeau³) ca. 3 Proc. dieses Alkalis fand. Zur Bereitung dieses Salpeters diente aus Rübenasche gewonnene Potasche. Schiaparelli und Peroni³³) fanden Rubidium im normalen Menschenharn, Lockyer²⁹) wies es im Spectrum der Sonne nach.

*) De Negri, Ber. 1879, S. 2369.

Rubidium etc.: ¹) Bunsen, Ann. Phys. 113, S. 337 bis 381; Ann. Chem. 122, S. 347; Ann. Phys. 119, S. 1; Ann. Chem. 125, S. 367. — ²) Longuinine, Ann. Chem. 121, S. 123. — ³) Grandeau, Compt. rend. 53, p. 1100; JB. 1861, S. 161; Compt. rend. 54, p. 450; JB. 1862, S. 117; Ann. ch. phys. [3] 67, p. 155; JB. 1863, S. 182; Instit. 1863, p. 331; JB. 1863, S. 189. — ⁴) Schrötter, J. pr. Chem. 85, S. 458; Wien. Acad. Ber. 50, 1865, S. 268; i. A. J. pr. Chem. 93, S. 275. — ⁵) Redtenbacher, J. pr. Chem. 85, S. 458; Wien. Acad. Ber. 1865, S. 39; i. A. Zeitschr. anal. Chem. 4, S. 97. — ⁶) Lefebvre, Compt. rend. 53, p. 430; JB. 1862, S. 117. — ⁷) Than, Ann. Chem. Suppl. II, S. 84. — ⁸) Erdmann, J. pr. Chem. 86, S. 294. — ⁹) Piccard, Ebend. 86, S. 449. — ¹⁰) Heintz, Ebend. 87, S. 310; Ann. Chem. 134, S. 129. — ¹¹) Allen, i. A. J. pr. Chem. 87, S. 480; 88, S. 82. — ¹²) Blake, i. A. Ebend. 88, S. 192; Compt. rend. 102, p. 128. — ¹³) Böttger, J. pr. Chem. 89, S. 378. — ¹⁴) Reissig,

Das geeignetste Material zur Rubidiumgewinnung ist der Lepidolith, oder auch der Zinnwaldid genannte Lithionglimmer von Zinnwald im Erzgebirge. Die Salzlückstände aus der Lithiumgewinnung aus sächsischem Lepidolith der Struve'schen Fabrik in Leipzig fanden Heintz¹⁰⁾, Erdmann⁸⁾ und Bunsen¹⁾ sehr reich an Rubidium; letzterer fand darin 19,75 Proc. Rubidiumchlorid. Auch der natürliche Alaun der Insel Vulcano ist nach Cossa³¹⁾ ein ausgezeichnetes Rohmaterial zur Rubidiumdarstellung.

Ebenso gross fast als die Zahl der Forscher, welche das Rubidium und seine Verbindungen zum Gegenstand ihrer Untersuchungen gemacht haben, ist die Zahl der zur Reindarstellung seiner Verbindungen angegebenen Verfahrungsweisen. Dieselben lassen sich indess sämmtlich auf zwei Methoden zurückführen. Die erste, ursprünglich von Bunsen¹⁾ bei der Entdeckung des Cäsiums und Rubidiums befolgte Methode gründet sich auf die ungleiche Löslichkeit der schwer löslichen Platinchloriddoppelsalze des Kaliums, Rubidiums und Cäsiums und auf die ungleiche Löslichkeit des Rubidium- und Cäsiumcarbonats in absolutem Alkohol. Mit mannigfachen Abänderungen versehen, wurde dieselbe auch von Lefebvre⁶⁾, Grandeau³⁾, Heintz¹⁰⁾, Piccard⁹⁾, Böttger¹³⁾, Schrötter⁴⁾, Lecoq de Boisbaudran²⁶⁾ und Anderen empfohlen. Ähnlich verfährt Allen¹¹⁾, gründet aber die Trennung des schliesslich erhaltenen Gemenges von Rubidium- und Cäsiumchlorid auf die ungleiche Löslichkeit der sauren Tartrate beider Metalle. Betreffs dieser Methode sei auf die erwähnten Abhandlungen, besonders auf die historisch interessante Bunsen's⁵¹⁾ und auf den Artikel „Cäsium“ verwiesen.

Die zweite Methode, welcher jetzt allgemein der Vorzug gegeben wird, verdanken wir Redtenbacher⁵⁾; dieselbe wurde später von Stolba¹⁹⁾, Godefroy²⁷⁾, Peterson³⁸⁾, Cossa³¹⁾, Setterberg³⁵⁾ und Robinson und Hutchins⁴¹⁾ warm empfohlen. Sie gründet sich auf die der Reihe nach abnehmende Löslichkeit der Alaune des Kaliums, Rubidiums und Cäsiums. Es verhält sich bei 17° die Löslichkeit der Alaune von Kalium : Rubidium : Cäsium = 22 : 4 : 1. Ein Vergleich dieser von Redtenbacher⁵⁾ angegebenen Zahlen spricht entschieden für seine Methode, zu Gunsten welcher noch die von Setterberg³⁵⁾ gemachte Beobachtung sehr ins Gewicht fällt, dass jeder Alaun in einer gesättigten Lösung des leichter löslichen Alauns völlig unlöslich ist.

Zur Darstellung von Rubidium aus Lepidolith schliesst man denselben nach Pisani¹⁶⁾ durch Erhitzen mit Schwefelsäure und Kaliumfluorid auf, während Stolba¹⁹⁾ zweckmässiger das letztere durch Flussspath ersetzt. Nach dem

Ann. Chem. 127, S. 33. — ¹⁶⁾ A. W. Hofmann, Techn. JB. 1863, S. 354. — ¹⁶⁾ Pisani, Compt. rend. 58, p. 714; Ann. Chem. 132, S. 31. — ¹⁷⁾ Laspeyres, Ann. Chem. 134, S. 349; 138, S. 126. — ¹⁸⁾ Engelbach, Ebend. 135, S. 123. — ¹⁹⁾ Stolba, J. pr. Chem. 99, S. 49; Dingl. pol. J. 197, S. 340; Prag. Ges. d. Wiss. 1877, S. 275; JB. 1877, S. 242; Prag. Ges. d. Wiss. 1878, S. 333; JB. 1878, S. 1057. — ²⁰⁾ Debray, Bull. soc. chim. [2] 5, p. 404; Zeitschr. anal. Chem. 5, S. 380. — ²¹⁾ Delafontaine, N. Arch. ph. nat. 30, p. 232; JB. 1867, S. 233. — ²²⁾ Sonstadt, Chem. News 22, p. 25, 44; JB. 1870, S. 307. — ²³⁾ Charples, Sil. Am. J. [2] 47, p. 178; JB. 1869, S. 282. — ²⁴⁾ Seely, Chem. News 23, p. 169; JB. 1871, S. 231. — ²⁵⁾ Pfeiffer, Arch. Pharm. [2] 150, S. 97; JB. 1872, S. 234. — ²⁶⁾ Lecoq de Boisbaudran, Bull. soc. chim. [2] 17, p. 551; JB. 1872, S. 235. — ²⁷⁾ Godefroy, Ber. 1875, S. 9; 1876, S. 1365; Ann. Chem. 181, S. 176; Arch. Pharm. [3] 9, S. 343; JB. 1876, S. 227; Arch. Pharm. [3] 12, S. 47; JB. 1878, S. 237. — ^{27a)} Pettersson, Ber. 9 (1876), S. 1561. — ²⁸⁾ Peterson, Dingl. pol. J. 224, S. 176. — ²⁹⁾ Lockyer, Lond. R. Soc. Proc. 27, p. 279; JB. 1878, S. 185. — ³⁰⁾ Löw, JB. 1878, S. 950. — ³¹⁾ Cossa, i. A. Zeitschr. Kryst. 2, S. 509; JB. 1878, S. 1225; Ber. 11, S. 811. — ³²⁾ Groth, Zeitschr. Kryst. 4, S. 492; JB. 1880, S. 364. — ³³⁾ Schiaparelli u. Peroni, Gazz. chim. ital. 10, p. 390; JB. 1880, S. 1114. — ³⁴⁾ Clarke, Phil. Mag. [5] 12, p. 101; JB. 1881, S. 7. — ³⁵⁾ Setterberg, Ann. Chem. 211, S. 100. — ³⁶⁾ Pavel, Ber. 1882, S. 2602. — ³⁷⁾ Parmentier, Compt. rend. 94, p. 214; JB. 1882, S. 327. — ³⁸⁾ Schramm, Ann. Chem. 219, S. 376. — ³⁹⁾ Tilden, JB. 1884, S. 177. — ⁴⁰⁾ Kanonnikow, i. A. Ber. 1884, S. 157. — ⁴¹⁾ Robinson u. Hutchins, Chem. News 49, p. 253; JB. 1884, S. 380. — ⁴²⁾ Dieulaufait, Compt. rend. 98, p. 1545; JB. 1884, S. 1773. — ⁴³⁾ Richet, Compt. rend. 101, p. 667, 707; 102, p. 57. — ⁴⁴⁾ Harnack u. Dietrich, Ber. 1886, R. S. 171. — ⁴⁵⁾ Rosenblatt, Ber. 1886, [19] S. 2531. — ⁴⁶⁾ Hampe, Chem. Zeitg. 1887, Nr. 54. — ⁴⁷⁾ Beketow, i. A. Ber. 1888, R. S. 424. — ⁴⁸⁾ Etard, Compt. rend. 106, p. 740. — ⁴⁹⁾ Neumann, Ann. Chem. 244, S. 329. — ⁵⁰⁾ R. Weber, Ber. 1884, S. 2499. — ⁵¹⁾ Pogg. Ann. 113, S. 339.

Abrauchen der Kieselflussssäure zieht man den Retorteninhalt mit heissem Wasser unter Zusatz von Potasche aus und filtrirt. Aus dem Filtrate krystallisiren beim Eindampfen und Erkalten die Alaune des Cäsiums, Rubidiums und Kaliums. Dieser sogenannte Rohalaun wird durch die eben erforderliche Menge siedenden Wassers in Lösung gebracht und die Lösung bei $17\frac{1}{2}^{\circ}$ der fractionirten Krystallisation unterworfen (Godeffroy²⁷). Um übersättigte Lösungen zu vermeiden, muss die Lauge während des Krystallisirens beständig in Bewegung gehalten werden. Man erhält nach öfterem Umkrystallisiren schliesslich sechs verschiedene Krystallisationen: 1) Reinen und 2) Rubidium haltigen Cäsiumalaun; 3) Cäsium haltigen Rubidiumalaun; 4) reinen und 5) Kalium haltigen Rubidiumalaun; 6) Rubidium haltigen Kalialaun (Godeffroy²⁷). Während Stolba¹⁹) die endgültige Trennung von Cäsium und Rubidium auf die zuerst von Charples²³) beobachtete Unlöslichkeit des Cäsiumzinnchlorids Cs_2SnCl_6 in concentrirter Salzsäure gründet und zu diesem Zweck das Gemenge von Cäsium- und Rubidiumalaun in concentrirter Salzsäure löst, bedient sich Godeffroy²⁷) der Unlöslichkeit des entsprechenden Cäsiumantimonosalzes in concentrirter Salzsäure. Zu dem Ende führt er die kalifreien Alaune auf bekannte Weise in Chloride über, löst diese in concentrirter Salzsäure und versetzt die heisse Lösung mit einer heissen Lösung von Antimontrichlorid. Das Cäsium wird, besonders nach dem Erkalten, quantitativ abgeschieden, während alles Rubidiumchlorid in Lösung bleibt. Durch Abdampfen und Glühen des Rückstandes mit Salmiak erhält man reines Rubidiumchlorid. Die Vorzüglichkeit dieser Methode wird von Cossa³¹) völlig bestätigt.

Reines Rubidium erhält man durch Destillation von verkohltem, saurem Rubidiumtartrat [Bunsen¹), Setterberg³⁵)]. Es gelang Bunsen nicht, dasselbe durch Elektrolyse von geschmolzenem Chlorid herzustellen, da das gebildete Metall sofort unter Blaufärbung das noch vorhandene Chlorid zu Subchlorid reducirte. Beketow⁴⁷) erhielt metallisches Rubidium durch Destillation von Rubidiumhydroxyd mit Aluminium: $4\text{RbOH} + \text{Al}_2 = \text{Rb}_2\text{OAl}_2\text{O}_3 + \text{Rb}_2 + 2\text{H}_2$. Auf diese Weise stellte derselbe in $\frac{3}{4}$ Stunden 30 g reines Metall dar. Dasselbe ist glänzend, silberweiss, mit einem Stich ins Gelbe. An der Luft überzieht es sich sofort mit einer blaugrauen Haut von Suboxyd und entzündet sich leichter als Kalium. Es ist nach dem Cäsium das positivste Metall. Bei $38,5^{\circ}$ schmilzt es, ist aber bei -10° noch wachseweich. Unterhalb Glühhitze destillirt es unter Bildung eines blauen Dampfes, welcher einen Stich ins Grüne zeigt. Das specif. Gewicht ist etwa 1,52. Auf Wasser geworfen, verbrennt es mit derselben Flamme wie Kalium, ebenso verbrennt es in Chlor, Jod, Brom, Schwefel und Arsendampf und ruft dieselben Reductionerscheinungen wie das Kalium hervor (Bunsen¹). In flüssigem Ammoniak ist das Metall, nach Seely²⁴), löslich. Die Refractionsgrösse für den Strahl von unendlicher Wellenlänge = $11,60^{40)}$. W. F.

Rubidiumamalgam erhielt Bunsen¹) durch Elektrolyse einer wässrigen, concentrirten Lösung von Rubidiumchlorid, wobei er Quecksilber als negativen Pol benutzte. Es bildet eine silberweisse, feste, krystallinische Masse, welche Wasser bei gewöhnlicher Temperatur zersetzt und aus der Luft Feuchtigkeit und Sauerstoff aufnimmt unter Bildung von Rubidiumhydroxyd. Gegen Kaliumamalgam verhält es sich stark elektropositiv. W. F.

Rubidiumbromid, RbBr . Reissig¹⁴) stellte dies Salz dar durch Sättigen des Carbonats mit Bromwasserstoff. Es krystallisirt im regulären System. $\infty O \infty . O$ wurden beobachtet; spaltbar nach $\infty O \infty$. Das Bromid besitzt salzartigen Geschmack, ist luftbeständig und löst sich unter Temperaturerniedrigung in Wasser. 100 Thle. Wasser lösen bei 5° 98 Thle., bei 16° 104,8 Thle. des Salzes. W. F.

Rubidiumchlorid, RbCl . Eine Lösung dieses Salzes wird erhalten bei der Rubidiumgewinnung nach Bunsen¹), indem man Rubidiumplatinchlorid bei möglichst schwacher Rothgluth im Wasserstoffstrom reducirt und die reducirte Masse mit heissem Wasser auszieht. Aus dieser Lösung krystallisirt das Chlorid beim langsamen Verdunsten in glasglänzenden, leicht zerdrückbaren Würfeln des regulären Systems. Die Krystalle sind luftbeständig und decrepitiren beim Erhitzen. Bei beginnender Glühhitze schmelzen sie. Am Platindrath verdampft das Salz schnell. 100 Thle. Wasser lösen bei 1° 76,38 Thle., bei 7° 82,89 Thle. Nach Hampe⁴⁶) leitet das Chlorid, wie alle Rubidiumhaloidverbindungen, im geschmolzenen Zustande sehr gut die Elektrizität. Folgende Doppelverbindungen mit Metallchloriden sind bekannt: Rubidiumantimonchlorid, SbCl_2 , 6 RbCl , bildet nach Godeffroy²⁷) hexagonale Tafeln 0 P. P. Es entsteht durch Versetzen einer Lösung von Rubidiumchlorid in concentrirter Salzsäure mit Antimontrichlorid

beim Eindampfen als weisse Krystallmasse. Rubidiumcadmiumchloride²⁷⁾ sind drei bekannt: 1) $\text{CdCl}_2 \cdot 2\text{RbCl}$ erhält man als weisse, krystallinische Verbindung durch Eindampfen einer, die Chloride im richtigen Verhältniss enthaltenden Lösung. 2) $(\text{CdCl}_2 \cdot \text{RbCl})_6 + 3\text{H}_2\text{O}$, krystallisirt aus einer, Cadmiumchlorid im Ueberschuss enthaltenden Lösung in langen, seideglänzenden Nadeln. 3) $(\text{CdCl}_2 \cdot \text{RbCl})_4 + \text{H}_2\text{O}$. Um diese Verbindung zu gewinnen, dampft man die Mutterlange von 2) zur Trockne, löst in wenig Wasser auf und überlässt die Lösung dem freiwilligen Verdunsten. Das Salz krystallisirt in Prismen. Rubidiumchromchlorid, $4\text{RbCl} \cdot \text{Cr}_2\text{Cl}_6 + 2\text{H}_2\text{O}$, erhält man durch Erhitzen einer alkoholischen Lösung von Chromchlorid mit Rubidiumchlorid im Chlorwasserstoffstrom am Rückflusskühler. Es bildet ein pfirsichblüthenfarbenes Krystallpulver, welches durch Wasser zersetzt wird (Neumann⁴⁹⁾). Rubidiumselenchloride sind zwei bekannt: 1) Wasserfreies Salz, $\text{Fe}_2\text{Cl}_6 \cdot 6\text{RbCl}$ ²⁷⁾, erhält man durch Eindampfen der vermischten Lösung der Chloride in concentrirter Salzsäure in gelbrothen, rhombischen Krystallen von $\infty P \cdot \infty P\infty$. Dieselben sind luftbeständig, leicht löslich in Wasser, aus dieser Lösung durch concentrirte Salzsäure fällbar, in Alkohol und Aether unlöslich. Die wässrige Lösung wird durch Kochen unter Eisenhydroxydabscheidung theilweise zersetzt. 2) Wasserhaltiges Salz, $4\text{RbCl} \cdot \text{Fe}_2\text{Cl}_6 + 2\text{H}_2\text{O}$, erhielt Neumann⁴⁹⁾ durch Eintragen einer heissen Lösung von Rubidiumchlorid in eine Lösung von Eisenchlorid in rauchender Salzsäure. Beim Erkalten krystallisirt das Salz in gelben, kleinen Rhombendodekaedern. Rubidiumgoldchlorid²⁷⁾, $\text{AuCl}_3 \cdot \text{RbCl}$, erhält man beim Verdunsten der stark salzsauren Lösung der Chloride in goldgelben, salpeterähnlichen, prismatischen Krystallen. Dieselben sind in Wasser, Alkohol und Aether löslich. Beim Erhitzen schmelzen sie und verlieren Chlor. Rubidiumkupferchlorid²⁷⁾, $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{RbCl}$, erhält man als rothe Krystallmasse beim Eindampfen der salzsauren Lösung der Chloride. Rubidiummanganchlorid²⁷⁾, $\text{MnCl}_2 \cdot 2\text{RbCl} + 3\text{H}_2\text{O}$, entsteht in Gestalt von blassrosa Krystallen beim langsamen Verdunsten einer Lösung der Chloride. Das Salz ist leicht löslich in Wasser, unlöslich in Weingeist. Die wässrige Lösung reagirt neutral, concentrirte Salzsäure fällt aus derselben blass rosenrothes, wasserfreies Salz. Das Salz schmilzt beim Erhitzen unzersetzt. Rubidiumselenchlorid²⁷⁾, $\text{NiCl}_2 \cdot 2\text{RbCl}$, wurde beim Eindampfen der stark salzsauren Lösung der Chloride erhalten. Rubidiumplatinchlorid¹⁾, Rb_2PtCl_6 , entsteht als blassgelber, krystallinischer, aus Octaedern bestehender Niederschlag beim Versetzen einer concentrirten Rubidiumchloridlösung mit Platinchlorid- oder Kaliumplatinchloridlösung. 100 Thle. Wasser lösen bei 0° 0,184, bei 10° 0,154, bei 20° 0,141, bei 30° 0,145, bei 40° 0,166, bei 50° 0,203, bei 60° 0,258, bei 70° 0,329, bei 80° 0,417, bei 90° 0,521, bei 100° 0,634 Thle. des Salzes. In Weingeist ist es unlöslich. Im Wasserstoffstrom wird es schon bei gelindem Erhitzen in Platin und Rubidiumchlorid zerlegt. Rubidiumquecksilberchloride sind vier bekannt²⁷⁾: 1) $\text{HgCl}_2 \cdot 2\text{RbCl}$ erhält man beim Eindampfen der im richtigen Verhältniss gemischten Lösungen der Chloride in kleinen, nadelförmigen Krystallen. 2) $\text{HgCl}_2 \cdot 2\text{RbCl} + 2\text{H}_2\text{O}$ entsteht beim freiwilligen Verdunsten der Lösung von 1) in farblosen Prismen. 3) $2\text{HgCl}_2 \cdot \text{RbCl}$ gewinnt man durch Vermischen der concentrirten Lösungen gleicher Gewichtstheile beider Chloride in Gestalt eines aus seideglänzenden Nadeln bestehenden Breies. Das Salz ist in Wasser leicht, in Weingeist nur beim Kochen löslich. 4) $\text{HgCl}_2 \cdot \text{RbCl}$ bleibt zurück, wenn man 3) auf 150° erhitzt. Rubidiumthalliumchlorid⁴⁹⁾, $\text{Tl}_2\text{Cl}_6 \cdot 6\text{RbCl}$, entsteht beim Lösen von Thallioxyd und Rubidiumchlorid in heisser, concentrirter Salzsäure mit darauf folgendem, längerem Erhitzen dieser Lösung am Rückflusskühler im Chlorstrom. Rubidiumwismuthchlorid²⁷⁾, $\text{BiCl}_3 \cdot 6\text{RbCl}$, krystallisirt beim Eindampfen der vermischten salzsauren Lösung der Chloride. Rubidiumzinnchlorid²⁷⁾, $\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{RbCl}$, wird wie das Wismuthsalz erhalten. Rubidiumzinnchlorid²⁷⁾, $\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{RbCl}$, wird ebenfalls beim Eindampfen der vermischten salzsauren Lösungen der Chloride als weisse Krystallmasse erhalten.

W. F.

Rubidiumcyanid, RbCy . Beissig¹⁴⁾ versuchte diese Verbindung darzustellen, konnte es aber weder durch Sättigen einer alkoholischen Lösung von Rubidiumhydrat mit einer concentrirten alkoholischen Cyanwasserstofflösung noch durch Sättigen von Rubidiumcarbonat mit concentrirter Blausäure rein erhalten. Das in deutlich erkennbaren Würfeln auftretende Salz wurde durch Zersetzung der Lösung sofort dunkel gefärbt. Setterberg³⁶⁾ erhielt das Cyanid durch Einleiten von ganz trockenem Cyanwasserstoff in eine alkoholische Lösung von Rubidiumhydrat. Rubidiumselencyanür, $\text{Rb}_2\text{Fe}_2\text{Cy}_{12} + 4\text{H}_2\text{O}$. Zur Darstellung des eisenfreien Salzes fällt Piccard⁹⁾ Eisenacetat mit Cyanwasserstoff und kocht das gut ausgewaschene Eisencyanür mit Rubidiumhydrat und filtrirt. Aus der neutralen Lösung krystallisiren beim Erkalten lange, hellgelbe, glänzende Krystalle

des triklinen Systems. $\text{Rb}_3\text{Fe}_2\text{Cy}_{12} + 6\text{H}_2\text{O}$ erhielt Piccard⁹⁾ beim langsamen Verdunsten einer kalten Lösung in gelblichweissen, leicht verwitterbaren Krystallen.

W. F.

Rubidiumjodid, RbJ , entsteht beim Sättigen des Carbonats mit Jodwasserstoffsäure. Es krystallisiert in glänzenden Würfeln des regulären Systems $\infty 0 \infty 0$. Spaltbarkeit nach $\infty 0 \infty$. Das Salz ist luftbeständig, schmeckt salzig und löst sich in Wasser unter Temperaturniedrigung. 100 Thle. Wasser lösen bei $6,9^\circ$ 137,5, bei $17,4^\circ$ 152 Thle. des Salzes (Reissig¹⁴⁾).

W. F.

Rubidiumoxyd, Rb_2O , ist noch nicht dargestellt. Beketow⁴⁷⁾ berechnet seine Bildungswärme aus der des Hydroxyds zu 94,9. Rubidiumhydroxyd, RbOH , stellt Bunsen¹⁾ durch Zersetzung einer siedenden, verdünnten Lösung des Sulfats mit Barytwasser dar. Beim schnellen Eindampfen in einer Silberretorte bildet es eine grauliche, poröse Masse, welche unterhalb Glühhitze schmilzt, ohne ihr Hydratwasser zu verlieren. Die erstarrte Masse zeigt kein krystallinisches Gefüge; sie wirkt ätzend wie Kalk. An der Luft zerfliesst sie, in Alkohol ist sie leicht löslich. Platingefässe werden von dem schmelzenden Hydrat angegriffen.

W. F.

Rubidiumsalsze. Die Salze des Rubidiums sind mit sehr wenigen Ausnahmen den Kalisalzen isomorph. In der Flamme des Bunsenbrenners verflüchtigen sie sich am Platindraht leichter als die Kalisalze (Bunsen¹⁾). Sie sind sämmtlich löslich in Wasser. Während die einfachen Salze des Rubidiums leichter löslich sind als die entsprechenden Salze des Kaliums, findet bei den Doppelsalzen, eingeschlossen die Salze mit complexen Säureradicalen, das umgekehrte Verhältniss statt (Godeffroy²⁷⁾). Auch in ihren physiologischen Wirkungen zeigen die Rubidiumsalsze grosse Uebereinstimmung mit denen des Kaliums. Betreff dieser sei auf die Originalliteratur verwiesen [Grandeau³⁾, Richet⁴³⁾, Harnack und Dietrich⁴⁴⁾, Blake¹²⁾]. Dagegen können die Rubidiumsalsze, wie aus den Versuchen von Löw³⁰⁾ hervorgeht, in den Pflanzen nicht die Functionen der Kalisalze übernehmen, obgleich manche Pflanzen dieselben mit Vorliebe dem Boden zu entnehmen scheinen. Folgende Salze des Rubidiums sind dargestellt: Rubidiumacetat³⁾, $\text{RbC}_2\text{H}_3\text{O}_2$, bildet perlmutterglänzende, in Alkohol und Wasser leicht lösliche Blättchen. Rubidiumalaun¹⁾, $\text{Rb}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + 24\text{H}_2\text{O}$, bildet glänzende, durchsichtige, farblose, luftbeständige Krystalle des regulären Systems $\infty 0 \infty 0 \infty 0$. Er schmilzt bei 99° in seinem Krystallwasser (Tilden³⁹⁾). 100 Thle. Wasser lösen bei 17° 2,27 Thle. des Salzes⁶⁾ 27). Dasselbe bildet leicht übersättigte Lösungen. In einer gesättigten Lösung von Aluminiumsulfat ist der Alaun fast unlöslich, ebenso in einer gesättigten Lösung von Kaliumalaun¹⁹⁾. Das specif. Gewicht des Salzes ist bei $20^\circ = 1,890$ (Pettersson^{27a)}). Behandelt man 1 Aeq. Rubidiumalaun mit einer siedenden Lösung von 6 Aeq. Oxalsäure, so wird derselbe fast völlig zersetzt und es scheidet sich vierfach-oxalsaures Rubidium ab¹⁹⁾. Rubidiumaluminium-Selenalaun^{27a)} $\text{Rb}_2\text{SeO}_4 \cdot \text{Al}_2(\text{SeO}_4)_3 + 24\text{H}_2\text{O}$, dem Sulfatalaun isomorph. Spec. Gew. = 2,13. Rubidiumchrom-Sulfatalaun^{27a)} $\text{Rb}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + 24\text{H}_2\text{O}$ vom spec. Gew. 1,97 und Rubidiumchrom-Selenalaun^{27a)}, $\text{Rb}_2\text{SeO}_4 \cdot \text{Cr}_2(\text{SeO}_4)_3 + 24\text{H}_2\text{O}$ vom spec. Gew. 2,22 sind beide dem gewöhnlichen Alaun isomorph. Rubidiumarseniat und Rubidiumbenzoat wurden von Grandeau³⁾ dargestellt, aber nicht beschrieben. Rubidiumbrechweinstein s. unter Rubidiumtartrate. Rubidiumborat, $\text{Rb}_2\text{B}_4\text{O}_7 + 6\text{H}_2\text{O}$, erhält man beim Auflösen von 2 Aeq. Borsäure in 1 Aeq. siedender Rubidiumcarbonatlösung. Es bildet kleine, glänzende, sechsseitige, rhombische Tafeln: $\infty P. 0 P. \infty P \infty$. Das Salz ist luftbeständig und leicht löslich in heissem Wasser. Rubidiumborfluorid, RbBF_4 , wurde von Godeffroy²⁷⁾ dargestellt, aber nicht näher beschrieben. Das Salz ist schwer löslich. 100 Thle. Wasser lösen bei 20° 0,55, bei 100° 1 Thl. desselben. Rubidiumcarbonate. 1) Neutrales Carbonat, Rb_2CO_3 . Grandeau³⁾ dampft das Chlorid mehrere Male mit Salpetersäure zur Trockne und erhitzt die trockne Masse in einer Platinschale mit Oxalsäure, schliesslich unter Zusatz von etwas Weinsäure. Das gebildete Carbonat wird mit heissem Wasser ausgezogen. Beim Abdampfen der Lösung erhält man undeutliche Krystallkrusten von wasserhaltigem Carbonat. Dasselbe schmilzt beim Erhitzen im Krystallwasser; nach Verlust allen Wassers bildet es eine sandige, poröse Masse, welche bei Rothgluth wiederum schmilzt. Das wasserfreie Salz ist sehr hygroscopisch und löst sich in Wasser unter Wärmeentwicklung. 100 Thle. siedenden Alkohols lösen 0,74 Thle. Carbonat. Beim Schmelzen im Platintiegel verliert es selbst bei sehr hoher Temperatur keine Kohlensäure (Bunsen¹⁾). 2) Saures Carbonat¹⁾, RbHCO_3 , bildet sich durch Sättigen des ersten Salzes mit Kohlensäure. Beim Verdunsten über

Schwefelsäure erhält man glasglänzende, luftbeständige, prismatische Krystalle von salpeterartigem, nicht kaustischem Geschmack. Rubidiumchlorat^{2) 14)}, RbClO_3 , s. Art. Chlorsaure Salze, Bd. II, S. 637. Rubidiumperchlorat²⁾, RbClO_4 , bildet mikroskopische, glänzende, rhombische Krystalle, schmilzt beim Erhitzen und zerfällt bei schwachem Glühen in Sauerstoff und Chlorid. 100 Thle. Wasser lösen bei 21,3° 1,1 Thle. Salz. Rubidiumchromat, Rb_2CrO_4 und Rubidiumbichromat^{2) 9)}, $\text{Rb}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, s. Art. Chromsaure Salze, Bd. II, S. 678. Rubidiumchlorochromat, RbCrO_3Cl , von Grandeau³⁾ dargestellt, nicht beschrieben. Rubidiumcitrat, $\text{Rb}_2\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ (Grandeau³⁾). Rubidiumdithionat²⁾, $\text{Rb}_2\text{S}_2\text{O}_6$, bildet harte, glasglänzende, vollkommen ausgebildete, hexagonale Krystalle von ∞P , $\infty P2$, $0P$, P , $2P2$. Rubidiumsennitrosulfuret²⁶⁾, $\text{Fe}_4(\text{NO})_7\text{S}_2\text{Rb} + \text{H}_2\text{O}$, s. Art. Eisenstickoxydsulfuret. Rubidiumfluorsilicat^{2) 19)}, Rb_2SiF_6 , wird als opalisirender Niederschlag erhalten beim Versetzen einer concentrirten Rubidiumsalkzölzung mit Kieselflußsäure. Rubidiummolybdat, $(\text{Rb}_2\text{MoO}_4)_2 4 \text{MoO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ²¹⁾, s. Art. Molybdänoxyde. Rubidiummolybdänoxyfluorid, $2\text{RbF} \cdot 2\text{MoO}_3 \cdot \text{F}_2$ ²¹⁾, erhält man in seideglänzenden Schuppen, wenn man das Molybdat in warmer Flusssäure löst. Das Salz ist leicht löslich in Wasser. Rubidumnitrat¹⁾, RbNO_3 , bildet bei langsamer Krystallisation dihexagonale Krystalle von vorhersehend prismatischem Habitus: $P \cdot \infty P \cdot P2 \cdot \infty P2$. Auch eine hemiedrische Form wurde beobachtet. Das Salz enthält Decrepitationswasser und zerknistert beim Erhitzen. Bei beginnender Glühhitze schmilzt es ohne Zersetzung. 100 Thle. Wasser lösen bei 0° 20,1, bei 10° 435 Thle. Nach Schultz*) ist das Salz in Salpetersäure löslich. Rubidumnitrit-Kobaltnitrit, $6\text{RbNO}_2 \cdot \text{Co}(\text{NO}_2)_6 + 2\text{H}_2\text{O}$ erhält man nach Rosenblatt⁴⁵⁾ durch Versetzen einer essigsauren Kobaltnatriumnitritlösung mit einer Rubidiumsalkzölzung als citrongelben, krystallinischen Niederschlag. 1 Thl. löst sich bei 17° in 19800 Thln. Wasser. Rubidiumoxalat^{2) 9) 19)}. 1) $\text{Rb}_2\text{C}_2\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}$; 2) $\text{RbHC}_2\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}$; 3) $\text{RbHC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$; letzteres, wenig löslich in Weingeist, bildet in Wasser leicht übersättigte Lösungen¹⁹⁾ (s. Art. Oxalsäure Salze, Bd. IV, S. 982). Rubidiumoxalat-Kupferoxalat, von Grandeau³⁾ dargestellt. Rubidumpikrat²⁷⁾, $\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3\text{ORb}$, erhält man durch Versetzen von Rubidiumsalkzölzungen mit Pikrinsäure als gelben, krystallinischen Niederschlag, welcher in Alkoholschwer löslich ist. Rubidiumplatonitrit, $\text{Rb}_2(\text{NO}_2)_4\text{Pt}$, Rubidiumplatojodonitrit, $\text{Rb}_2(\text{NO}_2)_2\text{PtJ}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$, s. Art. Platonitrite. Rubidiumselenat, Rb_2SeO_4 , von Pettersson^{27a)} dargestellt, mit dem Sulfat isomorph, specifisches Gewicht = 3,920. Rubidiumsilicowolframat²⁷⁾, $\text{Rb}_6\text{SiW}_{12}\text{O}_{42}$, erhält man als weissen Niederschlag beim Versetzen einer Rubidiumchloridlösung mit Silicowolframsäure. 100 Thle. Wasser lösen bei 20° 0,69 Thle., bei 100° 5,06 Thle. In Alkohol ist das Salz unlöslich, leicht löslich in verdünnten Säuren und in Ammoniak. Rubidiumsulfate. 1) Saures Sulfat¹⁾, RbHSO_4 , schmilzt bei beginnender Rothgluth und verliert dabei unter Aufschäumen die Hälfte Schwefelsäure. 2) Neutrales Sulfat¹⁾, Rb_2SO_4 . Schmilzt erst bei Weissgluth. Aus wässriger Lösung krystallisirt das Salz in rhombischen Krystallen von der Form $P \cdot \infty P2$. Spec. Gew. = 3,63^{27a)}. Es ist wasserfrei und luftbeständig. Beim Erhitzen decrepitiert es. 100 Thle. Wasser lösen bei 70° 42,4 Thle. (s. auch Etard⁴⁸⁾). Das Rubidiumsulfat bildet mit den Sulfaten der Schwermetalle und des Magnesiums Doppelsulfate von der allgemeinen Formel $\text{MeSO}_4 + \text{Rb}_2\text{SO}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$. Da sie sämmtlich schwer löslich sind, werden sie leicht rein erhalten. Bunsen¹⁾ stellte die Salze des Kobalts, Magnesiums und Nickels dar, welche grosse Krystalle, vorzugsweise folgender Form bilden: $\infty P \cdot 0P + P \cdot P\infty + 2P\infty$. Das Rubidiumsulfat bildet wie das Kaliumsulfat beim Erhitzen mit überschüssigem Schwefelsäureanhydrid im zugeschmolzenen Rohr nach R. Weber⁶⁰⁾ krystallisirte Additionsproducte. a) Sogenanntes achtfach saures Sulfat, $\text{Rb}_2\text{O} \cdot 8\text{SO}_3$, bildet dem entsprechenden Kalisalz isomorphe, prismatische Krystalle, welche sich bei Siedehitze des Anhydrids langsam zersetzen. b) Sogenanntes zweifach saures Sulfat, $\text{Rb}_2\text{O} \cdot 2\text{SO}_3$, erhält man beim Erhitzen des achtfach sauren Salzes unter Entweichen von 6 Mol. Schwefelsäureanhydrid. Rubidiumtartrate. Rubidiumbitartrat^{2) 9) 11)}, $\text{Rb}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$, krystallisirt aus beisser Lösung in grossen, farblosen, durchsichtigen, flachen Prismen, welche selbst beim Erhitzen auf 100° sich nicht verändern (Allen¹¹⁾). 100 Thle. Wasser lösen bei 25° 1,2 Thle., bei 100° 11,8 Thle. Salz. Rubidiumantimonatartrat³⁾ (Rubidiumbrechweinstein), $(\text{Rb} \cdot \text{SbO} \cdot \text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)_2 + \text{H}_2\text{O}$, wird wie das Kalisalz erhalten und ist diesem isomorph; an der Luft werden die Krystalle undurchsichtig. Rubidiumsennitartrat, $\text{RbFeO} \cdot \text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$, erhält man durch Kochen von Eisenoxyd mit einer

*) Schultz, Zeitschr. Chem. [2] 5, S. 531.

Lösung von Rubidiumtartrat. Beim Verdunsten entstehen schöne, gelbe, rhomboëdrische (hemiëdrische) Krystalle. Das Kupfersalz wurde ebenfalls von Gracaudau²⁾ dargestellt. Rubidiumnatriumtartrat, $\text{RbNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 + 8\text{H}_2\text{O}$ (Piccard³⁾), krystallisirt beim langsamen Abkühlen einer heissen Lösung in rhombischen Krystallen der Combination: ∞P , $\infty \bar{P}2$, $\infty \bar{P}\infty$, $\infty \bar{P}\infty$, $0 P$, $P\infty$, P , $2 P2$, $2 \bar{P}\infty$.

W. F.

Rubidiumverbindungen. (Erkennung und Bestimmung.) Durch das Verhalten seiner Verbindungen zu Reagentien charakterisirt sich das Rubidium als zur Alkaligruppe gehörig, und zwar bildet es mit Kalium und Cäsium eine Untergruppe der Alkalimetalle. Sein Platinchloriddoppelsalz, sein saures Tartrat, das Silicofluorid und Chlorat sind schwer löslich in Wasser; mit Phosphormolybdänsäure geben Rubidiumsalze einen gelben, in Säuren unlöslichen Niederschlag (Debray²⁰⁾). Mit Silicowolframsäure erhält man einen Niederschlag, welcher erlaubt das Rubidium neben Kalium nachzuweisen²¹⁾. Von Cäsium lässt es sich leicht mittelst Antimontrichlorid trennen, welches aus stark salzsaurer Lösung das Cäsium fast quantitativ in Form von Cäsiumantimonchlorid fällt, während das Rubidiumsalz in Lösung bleibt. Die Gegenwart von Ammonsalzen ist der Trennung nicht hinderlich. Das sicherste Mittel, das Rubidium zu erkennen, ist die Spectralanalyse. Von den Spectrallinien des Rubidiums sind die von Bunsen^{*)} mit $\text{Rb}\alpha$ und $\text{Rb}\beta$ bezeichneten, im violetten Theile des Sonnenspectrums liegenden Linien am intensivsten und zur Erkennung am geeignetsten. Etwas weniger intensiv, aber ebenfalls sehr charakteristisch sind die jenseits der Fraunhofer'schen Linie A im äussersten Roth liegenden beiden rothen Linien $\text{Rb}\gamma$ und $\text{Rb}\delta$. Die übrigen, nur bei sehr erheblicher Lichtstärke hervortretenden, in den continuirlichen Theil des Spectrums fallenden Linien sind weniger geeignet als Erkennungsmittel zu diesen. 0,0002 mg Rubidiumchlorid lassen eben noch die Linien $\text{Rb}\alpha$ und $\text{Rb}\beta$ erkennen. Beimengungen anderer Alkalien drücken die Empfindlichkeit indes herab (Bunsen).

Quantitativ bestimmt man das Rubidium als Rubidiumchlorid. Um das Metall neben Kalium quantitativ zu bestimmen, verfährt Bunsen¹⁾ auf folgende Weise. Das Gemenge von Kalium und Rubidiumplatinchlorid wird bei möglichst niedriger Temperatur (damit das entstandene Rubidiumchlorid nicht schmilzt) im Wasserstoffstrome reducirt. Nach dem Ausziehen mit heissem Wasser werden die Chloride nochmals mit Platinchlorid gefällt und der Niederschlag so lange mit kleinen Mengen von Wasser ausgekocht, bis die Lösung hellgelb erscheint. Aus den vereinigten Auskochen erhalten man beim Eindampfen und Erkalten nochmals einen Niederschlag, der wie der erste behandelt wird. Diese Behandlung wird so oft wiederholt, bis die Niederschläge sich beim Auskochen mit wenig Wasser vollständig lösen, das heisst nur noch aus dem Kaliumsalze bestehen. Die vereinigten, nur aus Rubidiumplatinchlorid bestehenden Niederschläge werden mit Wasserstoff, wie oben angegeben, reducirt, das Rubidiumchlorid ausgezogen und als solches bestimmt.

Die quantitative Bestimmung von Rubidium und Cäsium neben einander führt Bunsen¹⁾ auf indirectem Wege aus. Zunächst bestimmt er die Summe der Chloride und hierauf in dem Gemenge beider das Chlor durch Silbernitrat. Aus den erhaltenen Zahlen berechnet er unter Anwendung zweier Gleichungen mit zwei Unbekannten den Gehalt an Rubidium und an Cäsium.

W. F.

Rubidol nannte Thenius²²⁾ eine aus dem von Holzgeist, Essigsäure und Kresol sorgfältig befreiten Holztheer durch Destillation abgeschiedene, zwischen 57° bis 60° siedende Flüssigkeit, von schwachem Geruch und dem specif. Gewicht 0,750. Die durch Einwirkung von Chlorgas erhaltene Chlorverbindung hat Himbeergeruch, daher der Name Rubidol.

C. H.

Rubijervin nannten Wright u. Luff²³⁾ ein Alkaloid, das sie in den Wurzeln von *Veratrum album* zu 0,025 Proc., in denen von *V. viride* zu 0,002 Proc. fanden. Es bleibt in der ätherischen Mutterlauge von Pseudojervin (Bd. V, S. 832) gelöst. Wird diese Lösung mit verdünnter Weinsäurelösung behandelt, letztere dann mit Natronlauge übersättigt und nun mit wenig Aether ausgeschüttelt, so krystallisiren dann beim freiwilligen Verdunsten desselben Jervin und Rubijervin, welche mittelst ihrer Sulfate zu trennen sind. Das Rubijervin, dessen Sulfat krystallisirbar und im Gegensatz zu den Jervinsulfat in Wasser leicht löslich ist, krystallisirt aus Alkohol oder Aether wasserfrei, schmilzt bei 237° und ist nach $\text{C}_{26}\text{H}_{43}\text{NO}_2$ zusammengesetzt. Es wirkt nicht niesenenerregend. In concentrirter

^{*)} Orig. Pogg. Ann. 113, S. 379. — ²²⁾ Dingl. pol. J. 227, S. 578. — ²³⁾ Wright u. Luff, Chem. News 40, p. 94; Pharm. J. Trans. [3] 9, p. 985.

Schwefelsäure löst es sich mit gelber Farbe, jedoch wird diese Lösung an feuchter Luft bald bräunlich blutroth, dann braun. Mit Salzsäure bildet es ein krystallisirbares, in Wasser leicht lösliches Salz, das mit Goldchlorid einen gelben, undeutlich krystallinischen Niederschlag $C_{26}H_{48}NO_2$, $AuCl_4H$ giebt. O. H.

Rubin s. Korund. Künstliche Rubine s. unter Aluminiumoxyd.

Rubinbalais ist blassrother Spinell.

Rubinblende syn. Pyrargyrit und Proustit.

Rubindensäure syn. Isamsäure s. Bd. III, S. 823.

Rubinglas s. unter Glas (Bd. III, S. 387).

Rubinglimmer ist dünnblättriger Pyrrhosiderit.

Rubinsäure s. unter Catechin (Bd. II, S. 454).

Rubinschwefel s. Bealgar.

Rubinspath ist Rhodonit.

Rubinspinell ist hochrother Spinell.

Rubiretin s. unter Rubian.

Rubislit nannte Hedde¹⁾ ein dunkelgrünes, körniges oder feinblättriges Mineral in Granit von Rubislaw nahe Aberdeen in Schottland, welches vor dem Löthrohre zu brauner Schlacke schmilzt, in Chlorwasserstoffsäure zersetzt wird und bei spec. Gew. = 2,44 37,85 Kieselsäure, 10,92 Thonerde, 9,84 Eisenoxyd, 9,01 Eisenoxydul, 0,46 Manganoxydul, 4,22 Kalkerde, 8,0 Magnesia, 3,33 Kali und 16,13 Wasser enthält. Kt.

Rubitanensäure nannte Willigk²⁾ eine in den Blättern von *Rubia tinctorum* neben Citronensäure und Rubichlorsäure enthaltene eisengrünende Gerbsäure.

Rubreserin nennt Eber³⁾ den aus Physostigmin durch Behandeln mit Kali sich bildenden rothen Farbstoff. Aus Chloroform und Petroläther kann er in rothen Nadeln vom Schmelzpunkt 138° erhalten werden.

Rubrinsalpetersäure syn. Pikraminsäure s. Bd. V, S. 70.

Rubrophlobaphen nannte Rochleder den in der Rinde der Weichselkirsche neben braunrothem Fuscophlobaphen vorhandenen ziegelrothen Körper (s. unter Cerasus Bd. II, S. 486).

Rubus. Von den sehr zahlreichen Rubus-Arten wird die Frucht des *Rubus idaeus* L., die Himbeere, in grösster Menge genossen. Ausser den in Bd. III, S. 660 erwähnten Untersuchungen ist auch diejenige von Pabst³⁾ anzuführen, wonach 1 Liter des frischen Saftes 99,5 g Trockenrückstand und 3,9 g Asche lieferte, welche reich an Phosphaten war. Der Gehalt an Citronensäure nebst Aepfelsäure entsprach 18,7 g SO_4H_2 im Liter; der Zucker bestand aus Glycose und Lävulose. Der Verf. untersuchte auch das Verhalten des Farbstoffes zu Reagentien.

Geniessbare Früchte tragen ferner *Rubus caesius* L., *R. fruticosus* L. (Brombeere s. Bd. II, S. 244), *R. arcticus* L., *R. chamaemorus* L. (Moltebeere, Schellbeere); beide letztere in Scandinavien sehr viel genossen⁴⁾; ihr Geschmack ist ganz verschieden von demjenigen der Himbeere. F. A. F.

Rübe s. unter Beta und Brassica.

Rübengummi (syn. Dextran s. d. Art.) ist der durch eine schleimige Gährung im Rübensafte entstehende gummiartige Körper. Häufig wird auch das in den Zuckerrüben, besonders in manchen Jahren vorkommende Arabin bezw. das Metaarabin so bezeichnet. C. H.

Rüböl (syn. Rapsöl, Repsöl) wird aus den Samen einiger Varietäten des zur Familie der Cruciferen gehörigen gemeinen Feldkohls, *Brassica campestris*, *Br. praecox* (Bd. II, S. 175), gewonnen. Unterschiede der Samen der Brassica-Vari-

¹⁾ Trans. Soc. Edinb. 29, p. 112. — ²⁾ Ann. Chem. 82, S. 339. — ³⁾ Bull. soc. chim. 44 (1885) p. 363; nach dem Archiv der Pharm. 224 (1886) S. 183. — ⁴⁾ Schübel, Pflanzenwelt Norwegens, Christiania 1873, S. 355 und Viridarium norvegicum, 1888, p. 495, 497. — ⁵⁾ Chem. Centr. 1888, S. 1271.

Rüböl. Die Fette nach Th. Chateau, bearbeitet von Dr. H. Hartmann, Leipzig 1864. — Deite, Die Industrie der Fette, Braunschweig 1878. — Lichtenberg, Die fetten Oele. Weimar 1880. — Thalman, Die Fette und Oele, Wien 1881. — Schädler, Tech-

täten s. v. Ollech¹⁾, Schröder²⁾, Schädler³⁾. Nicht minder schwierig, wie die Varietäten der Samen, sind die daraus dargestellten Oele von einander zu unterscheiden, da sie in ihren wesentlichen Eigenschaften übereinstimmen. Man unterscheidet zwar Sommerrübsenöl (von *Brass. rapa annua*), Winterrübsenöl (von *Brass. rapa biennis*), Sommerrapsöl (von *Brass. napus annua*), Winterrapsöl (von *Brass. napus biennis*) und Kohlsaotöl oder Colzaöl (von *Brass. campestris*); man versteht auch gemeinhin unter Kohlsaotöl eine bessere Sorte Oel, als unter Rapsöl oder gar Rübsenöl, indessen wendet man jeden dieser Namen ebenso oft als Collectivbezeichnung für die ganze Gattung an.

Die Samen der *Brassica campestris* werden grösstentheils in Europa verarbeitet und speciell Deutschland verarbeitet ausser seiner eigenen Production eine grosse Menge fremder Saat.

Der Fettgehalt der Samen, und ihm entsprechend die Oelausbeute, schwankt je nach Varietät, Standort, Klima, Bodenbeschaffenheit, Jahrgang u. s. w.:

Varietät	Productions- land	Anzahl der Analysen	Fettgehalt		
			Minimum	Maximum	Mittel
Rübsen . . .	Deutschland	9	33,0	40,4	37,6
" . . .	Ungarn	6	36,0	41,5	38,0
" . . .	Russland	1	—	—	30,0
Raps . . .	Deutschland	23	36,9	45,0	41,1
" . . .	Rumänien	1	—	—	42,7
" . . .	Indien	23	28,2	46,4	38,9
" . . .	Japan	2	39,6	41,8	40,2
Kohlsaot . .	Deutschland	7	41,6	46,5	44,2
" . .	Böhmen	3	43,4	44,2	43,8
" . .	Ungarn	18	36,2	48,0	41,2
" . .	Russland	1	—	—	46,3
Rübsen . . .	zusammen		30,0	41,5	37,58
Raps . . .	"		28,2	46,4	40,10
Kohlsaot . .	"		36,2	48,0	42,36
Insgesammt .			28,2	48,0	40,38

Die Gewinnung des Oeles erfolgt im allgemeinen auf die im Capitel „Fette“ (Bd. III, S. 246) beschriebene Weise: Die Samen werden entweder durch Pressung oder durch Extraction entfettet; beim Pressverfahren werden die durch Wärme oder Lagerung an der Luft getrockneten Saaten durch mechanische Vorrichtungen (Abräder, Bürstensiebe, Siebwerke) von Staub, Steinen, Unkrautsamen etc. befreit; hierauf passiren die Saatkörner ein oder mehrere, geriffelte oder glatte, stellbare Walzenpaare, oder werden sie auf Kollergängen vermahlen (Stampfen nur noch in kleineren Mühlen) und werden nun hydraulisch unter einem Druck bis zu 300 Atmosphären gepresst (Oel 1. Pressung oder Vorlauföl). Die Kuchen werden auf sogenannten Kuchenbrechern, Schleudermühlen oder Kollergängen fein gemahlen, in mit Dampf geheizten rotirenden Wärmern vorgewärmt und nochmals unter demselben Druck ausgepresst; eventuell wiederum vermahlen, erwärmt und zum dritten Mal ausgepresst. Oelausbeute je nach dem Fettgehalt der Saat und bei einiger Vollkommenheit der maschinellen Einrichtungen zwischen 36 und 43 Proc. schwankend; daneben 60 bis 70 Proc. Kuchen, welche als Futtermittel in der Landwirthschaft Verwendung finden (s. unter „Rübkuchen“).

Beim Extractionsverfahren ist in den letzten Jahren, im Gegensatz zu dem Bd. III, S. 246 Gesagten, Canadol mehr und mehr in Aufnahme gekommen, da die grossen Petroleumraffinerien neuerdings in den Stand gesetzt sind, jede gewünschte Petrolätherfraction, mit höchstens innerhalb 10⁰ bis 20⁰ schwankendem Siedepunkt, zu liefern; daneben findet auch noch Schwefelkohlenstoff mannigfache Verwendung. Die Saaten werden in ähnlicher Weise, wie beim Pressverfahren.

nologie der Fette und Oele des Pflanzenreichs, Berlin 1883. — Wagner, Handbuch der chemischen Technologie, 9. Aufl. Leipzig 1883. — Benedikt, Analyse der Fette und Wacharten, Berlin 1886. — Schädler, Die Untersuchungen der Fette, Oele und Wacharten. 1. Liefg. Leipzig 1889 u. s. w. — ¹⁾ Die Rückstände der Oelfabrikation, Leipzig 1884. S. 24. — ²⁾ Landwirthschaftl. Versuchsstat. 24, S. 197. — ³⁾ Technologie S. 423. —

zerquetscht, hierauf in bekannter Weise extrahirt; die Rückstände werden absichtlich nicht völlig entfettet, und gehen als Futtermittel in die Landwirthschaft; in futterreichen Gegenden, z. B. in Rumänien, wird indessen möglichst alles Fett ausgezogen und die Rückstände finden dort als Heizmaterial für die Dampfkessel etc. Verwendung. Die Oelausbeute beim Extractionsverfahren liegt im Belieben des Fabrikanten und kann nahezu quantitativ gleich dem Fettgehalte der ursprünglichen Saat sein. In Deutschland wird das Rüböl fast ausschliesslich durch Pressung gewonnen.

Frisch gewonnenes Rüböl hat hellgelbe bis dunkelbraungelbe Farbe, oft mehr oder weniger grünlich nuancirt (aus ganz frischer, feuchter Saat hergestelltes Oel kann grasgrün gefärbt sein); besitzt charakteristischen Geruch und Geschmack, je älter das Oel, desto intensiver. Die Farbe des raffinierten Oeles ist hellgelb (farblos bis goldgelb), der Geruch ist etwas verschieden von dem des rohen Rüböls, der Geschmack milder. Aus den feinsten Saatsorten wird durch einmalige kalte Pressung ein goldgelbes Oel von mildem Geschmack — das Speiserüböl — gewonnen.

Das specifische Gewicht des Rüböls soll nach der Pharm. Germ. II. nicht unter 0,913 betragen. Schädler⁴⁾ giebt für 15° 0,9112 bis 0,9175 an, Valenta⁵⁾ 0,9172; für 18° Stilurell⁶⁾ 0,9144 bis 0,9168; für 23° Dieterich⁷⁾ 0,910; für 100° Schädler⁸⁾ 0,862 bis 0,864; das spec. Gew. der Oele wird sehr häufig in Graden der Fischer'schen Oelwage⁹⁾ angegeben: rohes Rüböl hat 37° bis 39° (Rapsöl 38° bis 39°; Rübseöl 37° bis 38°); raffiniertes Oel 38° bis 40°.

Soll nach der Pharm. Germ. II bei 0° zu einer gelben Krystallmasse erstarren; es trübt sich indessen erst bei -2° bis -10° und ist fest bei -8° bis -12°. Die Dickflüssigkeit (Viscosität) ist nach Schübler¹⁰⁾: (H₂O = 1) bei 7,5° = 22,0 bis 22,7, bei 15° = 15,1 bis 18,0; nach Engler¹¹⁾ bei 20° = 13,65 bis 14,90. Sein Ausdehnungsvermögen: 1000 Ltr. Rüböl von 0° erfüllen 1017,8 Ltr. bei 20°; Zunahme für den Grad = 0,89 Ltr. pro 1000 Ltr. (Schädler¹²⁾).

Brechungsexponent:

$$\text{bei } 14^{\circ} \cdot \frac{n}{D_{14}} = 1,4731 - 1,4767 \text{ für rohes Rüböl,}$$

$$= 1,4721 - 1,4725 \text{ „ raffin. „}$$

$$16^{\circ} \cdot \frac{n}{D_{16}} = 1,4733 - 1,4747 \text{ „ rohes „}$$

$$= 1,4718 - 1,4727 \text{ „ raffin. „ (Strohmer }^{13})$$

$$20^{\circ} \cdot \frac{n}{D_{20}} = 1,472 - 1,475 \text{ „ rohes „ (Schädler }^{14}).$$

Polarisationsvermögen für Rüböl ($d_{15} = 0,9163$), Ablenkung bei 15° = -0,3 (Schädler¹⁵). — Rüböl absorbirt alle chemisch wirksamen Strahlen, nur Roth, Orange, Gelb und die Hälfte des Grün bleiben unverändert (Doumer¹⁶). Rüböl löst sich leicht in Aether, Petroläther, Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Benzol, ätherischen Oelen etc.; 10 Raumthle. 91 proc. Phenol lösen 4 Raumthle. Rüböl (Salzer¹⁷); in Alkohol ist Rüböl sehr schwer löslich: 100 Thle. Alkohol lösen nur 0,534 Thl. Rüböl (Jüngst¹⁸); in Eisessig ist es selbst bei dessen Siedetemperatur so gut wie unlöslich (Valenta¹⁹). Rüböl ist schön im rohen Zustande brennbar, indessen mit russender, riechender Flamme; es wird daher für Beleuch-

⁴⁾ Technol. S. 424. — ⁵⁾ Dingl. pol. J. 249, S. 270; Zeitschr. anal. Chem. 25, S. 436. —

⁶⁾ Benedikt, Analyse S. 232. — ⁷⁾ Zeitschr. anal. Chem. 25, S. 432. — ⁸⁾ Unter-

suchungen S. 127. — ⁹⁾ Ebend. S. 38; Technologie S. 43. — ¹⁰⁾ Untersuchungen S. 63. —

¹¹⁾ Ebend. S. 68. — ¹²⁾ Technologie S. 426. — ¹³⁾ Zeitschr. angew. Chem. 1889, S. 326.

— ¹⁴⁾ Untersuchungen S. 78. — ¹⁵⁾ Ebend. S. 83. — ¹⁶⁾ Chem. Ztg. 9, S. 534. —

¹⁷⁾ Arch. Pharm. 227, S. 433. — ¹⁸⁾ Benedikt, Analyse S. 233. — ¹⁹⁾ Zeitschr. anal.

Chem. 24, S. 297. — ²⁰⁾ Schädler's Technologie S. 35. — ²¹⁾ Zeitschr. Biolog. 1876,

S. 315. — ²²⁾ Die menschl. Nahrungs- und Genussmittel 2. Aufl. 2, S. 698. — ²³⁾ Unter-

suchungen S. 56 ff. — ²⁴⁾ Ebend. S. 64 ff. — ²⁵⁾ Ber. d. Pariser städt. Labor. f. 1884. —

²⁶⁾ Monit. scient. 13, p. 263, 299. — ²⁷⁾ Zeitschr. anal. Chem. 23, S. 434. — ²⁸⁾ Chem.

Ztg. 1889, S. 905. — ²⁹⁾ Technologie S. 426. — ³⁰⁾ Nahrungsmittel etc. 2, S. 325. —

³¹⁾ Ber. 20, S. 2385 ff. — ³²⁾ Benedikt, Analyse S. 233. — ³³⁾ Untersuchungen

S. 112. — ³⁴⁾ Physiologische Chemie 1877, S. 81. — ³⁵⁾ Zeitschr. anal. Chem. 26,

S. 568. — ³⁶⁾ Ebend. 19, S. 291. — ³⁷⁾ Ebend. 26, S. 574. — ³⁸⁾ Ebend. 24, S. 184.

— ³⁹⁾ J. pr. Chem. 1881, 24, S. 512. — ⁴⁰⁾ Chem. Centr. 1884, S. 859. — ⁴¹⁾ Zeitschr.

anal. Chem. 18, S. 199, 431. — ⁴²⁾ Ebend. 25, S. 434. — ⁴³⁾ Ebend. 23, S. 260. —

tungszwecke raffiniert (s. unten). Der Grad der Brennbarkeit wird aus der Menge des in bestimmter Zeit verbrannten Oeles, resp. des in derselben Zeit verdunsteten Wassers bestimmt (Schübler ²⁰⁾):

Menge des in einer Stunde	Dochtlose Lampen		Dochtlampen	
	verbrannten Oels	verdunsteten Wassers	verbrannten Oels	verdunsteten Wassers
	Gew.-Thle.	Gew.-Thle.	Gew.-Thle.	Gew.-Thle.
Sommerrapsöl I.	18,7	39,0	29,4	70,0
„ II.	27,5	70,0	33,0	94,0
Kohlsaotöl	26,9	68,0	42,7	140,0
Winterrübenöl	16,7	35,0	48,5	169,0
Winterrapsöl	12,0	22,0	40,0	133,0
Sommerrübenöl mit Schwefelsäure raffiniert	23,1	44,0	43,8	144,0

Ueber Verunreinigung der Zimmerluft beim Brennen von Rüböl siehe Erisman ²¹⁾, König ²²⁾.

Die einzelnen Rübölsorten werden häufig durch physikalische Merkmale unterschieden [die folgende Tabelle enthält theils Angaben von Schädler ²³⁾, theils von Schübler ²⁴⁾]:

	Farbe	Specif. Gewicht bei 15°	Viscosität		Trübungspunkt	Erstarrungspunkt
			bei 15°	bei 7,5°		
			(H ₂ O	= 1)		
Sommerrübenöl, roh	grünlich, bräunl.-gelb	0,9124	15,1	22,0	— 8°	— 10°
raffiniert . .	blassgelb	0,9110	—	—	—	— 13°
Winterrübenöl, roh	grünlich, bräunl.-gelb	0,9139	17,6	22,6	— 4°	— 7,5°
raffiniert . .	blassgelb	0,9130	—	—	—	— 8°
Sommerrapsöl, roh	grünlich, bräunl.-gelb	0,9147 (0,9164) ²⁵⁾	16,4	22,7	— 1°	— 4°
raffiniert . .	weingelb	0,9130	—	—	—	— 5°
Winterrapsöl, roh	grünlich, bräunl.-gelb	0,9157 (0,9152) ²⁵⁾	18,0	22,4	— 1°	— 2°—5°
raffiniert . .	weingelb	0,9137	—	—	—	— 5°
Kohlsaotöl, roh	bräunl.-gelb, ins Grünliche	0,9150 (0,9154) ²⁶⁾	18,0	22,4	—	— 4°—6°
raffiniert . .	weingelb	0,9136	—	—	—	— 4°—6°

⁴⁴⁾ Dingl. pol. J. 253, S. 81; Zeitschr. anal. Chem. 25, S. 432. — ⁴⁵⁾ Benedikt, Analyse, S. 232. — ⁴⁶⁾ Repert. anal. Chem. 4, S. 165. — ⁴⁷⁾ Zeitschr. anal. Chem. 16, S. 145.

Beim Erhitzen auf 200° bis 240° wird Rüböl heller gefärbt; bei 350° beginnt es sich unter Entweichen von Gasen und Bildung saurer, zu einer gelbgrünen, dünnen, öligen Flüssigkeit verdichtbarer Dämpfe zu zersetzen; es ist ein nicht trocknendes Öl, indessen nimmt es aus der Luft Sauerstoff auf, wird ranzig und verdickt allmähig, ohne jedoch einzutrocknen. Mit frisch gefälltem Blei auf einem Uhrglas der Luft ausgesetzt, hat Rüböl nach acht Tagen 2,9 Proc. an Gewicht zugenommen; die freien Fettsäuren des (verseiften etc.) Rüböls in derselben Zeit 2,6 Proc. (Livache²⁶). — Beim Erhitzen im Rohr auf 104,4° nimmt 1 g Rüböl bei Gegenwart von 0,5 g gefälltem Blei 20 ccm Sauerstoff auf (Fox²⁷); nach Bach²⁸) 166 ccm O. Wird durch erwärmtes Rüböl längere Zeit ein starker Luft- oder Sauerstoffstrom getrieben, so wird es heller gefärbt und verdickt allmähig bis zu Honigdicke; dabei entweichen flüchtige Fettsäuren.

Rüböl besteht zumeist aus den Glyceriden der Erucasäure und der Rapinsäure, ausserdem der Behensäure und vermuthlich einer weiteren flüssigen Fettsäure (Reimer u. Will³¹), (über diese Säuren und ihre Derivate s. unten); ferner sind im Rüböl 1 Proc. unverseifbare Stoffe enthalten (Allen und Thomson³²); — nach Schädler³³) im Rübsenöl 1,20 Proc., im rohen Rüböl 1,30, im raffinierten 0,25 Proc. — Hoppe-Seyler³⁴) fand darin Cholesterin, welches mit dem von Salkowski³⁵) nachgewiesenen Phytosterin (0,15 bis 0,2 Proc.) identisch sein dürfte. In Spuren sind ferner schwefelhaltige Verbindungen im Rüböl zugegen. Der Glyceringehalt beträgt 4,58 Proc. (v. d. Becke⁴⁶). Freie Fettsäure als Oelsäure berechnet, fand Salkowski³⁷) 4,28 Proc.; — Speiserüböl (Oel I. Prg.): 0,53 bis 1,82, im Mittel 1,19 Proc., technisches Öl (Oel II. u. III. Prg.): 0,52 bis 6,26, im Mittel 2,88 Proc.; extrahirtes Öl: 0,77 bis 1,10, im Mittel 0,93 Proc. (Nördlinger³⁸). Nach v. Rechenberg³⁹) ist der Gehalt an freien Fettsäuren am stärksten in den unreifen Samen und nimmt beträchtlich ab mit der Reife und Lagerzeit:

		Unreifer Samen		Reifer Samen	Käufliches Öl
		frisch	nach 4 Wochen		
Rübsen .	100g Öl brauchen enthalten demnach	0,133 0,67	0,074 0,37	0,036 0,18	1,321 mg KOH 6,64 % Oelsäure
Raps . .	100g Öl brauchen enthalten demnach	2,137 10,74	0,138 0,73	0,032 mg KOH 0,16 % Oelsäure	— —

Beim längeren Stehen oder in der Kälte scheidet Rüböl fast reines Erucin vom Schmelzpunkt 38,5° ab (Halenke u. Möslinger⁴⁰).

Rüböl wird durch Alkalien leicht verseift; seine Verseifungszahl (Köttstorfer'sche Zahl), welche angibt, wie viele Milligramm Kalihydrat erforderlich sind, um 1g Fett vollständig zu verseifen, beträgt 178,7 nach Köttstorfer⁴¹), 177,0 (176,5) nach Valenta⁴²). Der Schmelzpunkt der aus der Seife durch Säure abgeschiedenen Fettsäuren liegt nach Bach⁴³) bei 20,7°; nach Hübl⁴⁴) 20,1°; 18,33° (Allen⁴⁵); Beginn des Schmelzens 18° bis 19°, Ende des Schmelzens 21° bis 22° (Benemann⁴⁶). Der Erstarrungspunkt bei 15° (Bach⁴³), 12,2° (Hübl⁴⁴).

Specifisches Gewicht der Fettsäuren bei 100°: aus Kohlsaatoil = 0,8464; aus Rapsoil = 0,8439 (Archbutt⁴⁵). An wasserunlöslichen Fettsäuren [Hehner'sche Zahl]⁴⁷) enthält das Rüböl 95,10 Proc. nach Benemann, resp. 95,00 Proc. (Dietzel u. Kressner⁴⁸). Reichert'sche Zahl (Anzahl der Cubikcentimeter $\frac{1}{10}$ Natronlauge, welche zur Neutralisation der aus 2,5 ccm Fett gewonnenen flüchtigen Fettsäuren erforderlich sind) = 0,25 (Reichert⁴⁹); = 0,3 bis 0,4 (Medicus und Scheerer⁴⁶); = 0,48 (Salkowski⁴⁹).

Vermöge seines Gehaltes an ungesättigten Säuren ist das Rüböl befähigt, Halogene aufzunehmen, zu addiren. [Arbeiten über Absorption von Brom von Cailliet, Allen⁵⁰), Mills u. Snodgrass⁵¹) und von Akitt⁵²); über Jodaddition: Hübl⁴⁴]. Die Hübl'sche Jodzahl (= Menge des vom Fett absorbirten Jods in Procenten) beträgt für Rüböl 100,0 (97 bis 105) nach Hübl; 103,6 nach Moore⁵³); 99,8 bis 100,5 (Dieterich⁵⁴).

— ⁴⁸) Zeitschr. anal. Chem. 18, S. 68; Benedikt, Analyse S. 70 ff. — ⁴⁹) Ebend. 26, S. 564. — ⁵⁰) J. of the Soc. of Chem. Industry 1884, p. 65. — ⁵¹) Ebend. 1883 (nach

Die Jodzahl der Fettsäuren aus Rüböl ist nach Morawski u. Demski⁴⁹) = 96,3 bis 99,02.

Acetylzahl. Die Fettsäuren werden mit Essigsäureanhydrid acetyliert, an Stelle von OH in Oxyssäuren tritt C_2H_5O ; die acetylierten Fettsäuren werden zunächst in der Kälte titriert: Säurezahl b (= für 1 g erforderliche Milligramme KOH); hierauf werden auf dem Wasserbad die acetylierten Fettsäuren verseift, der Gesamtverbrauch an Milligramm Alkali ergibt die Verseifungszahl c , die Differenz zwischen beiden ist die Acetylzahl. Für Rüböl ermittelten Benedikt und Ulzer⁵⁰): a) die Säurezahl der nicht acetylierten Fettsäuren = 182,5; b) die Säurezahl der acetylierten Fettsäuren = 178,5; c) die Verseifungszahl der acetylierten Fettsäuren = 184,8; d) somit Acetylzahl ($c - b$) = 6,3.

Verhalten des Rüböls gegen verschiedene Reagentien.

1) Thermische Probe von Fehling. Beim Vermischen gleicher Theile Oel und Schwefelsäure (66° B. = 1,840 spec. Gew.) von 15° erwärmt sich das Gemenge von rohem Rüböl um 59°, gereinigtes Rüböl 58°, Kohlsaotöl um 58° (Maument⁵¹) resp. 62°⁵⁷).

2) Elaidinprobe. Durch salpetrige Säure wird Rüböl zum Erstarren gebracht, indem das Erucin in isomeres Brassidin übergeführt wird. Je nach der Art der Darstellung und der Einwirkung der salpetrigen Säure dauert es längere oder kürzere Zeit, bis das Oel fest geworden ist [s. Arbeiten von Bach⁴⁸), Poutet⁵⁸), Finkener⁵⁹) und Schädler⁶⁰]. Nach Poutet's Verfahren soll Kohlsaotöl innerhalb 3 Stunden 5 Minuten fest werden, während nach Bach Rüböl bei der Elaidinprobe in 12 bis 18 Stunden zu einer blasserose gefärbten Masse, nach Schädler innerhalb 8 bis 20 Stunden erstarren soll (s. Bd. IV, S. 870).

3) Chromatische Reactionen. Rüböl giebt, wie andere Oele, mit einigen Reagentien verschieden gefärbte Gemische, welche zur Charakterisirung der einzelnen Oelsorten dienlich sein sollen; grosser Werth kann diesen Färbungsreactionen indessen nicht beigelegt werden. In folgender Tafel ist eine Anzahl derselben zusammengestellt⁶¹):

	Salpetersäure $d = 1,18 - 1,20$	Rauchende Salpetersäure $d = 1,45$	Elaidinprobe		Schwefelsäure $d = 1,60 - 1,70$	Salpeter- Schwefelsäure- Gemisch	Kalilauge oder Natronlauge	Chlorzink
			Zeit des Festwerdens	Consistenz Farbe				
Rübsenöl . . .	gelb	braun	8 Stdn.	fest, gelb	braun	roth- braun	gelb	dunkel- gelb
Rüböl, roh . . .	gelblich	braun- roth	20 „	fest, röth.-br.	schmutzig grünbraun	röthlich- gelb	gelblich	blau- grün
„ raffinirt .	—	braun- roth	20 „	fest, röth.-br.	grünbraun	röthlich- gelb	weiss	gelblich

Heparprobe: Wie alle Cruciferenöle ist auch das Rüböl durch einen geringen Gehalt an Schwefel charakterisirt; dessen Nachweis erfolgt, nachdem das Oel verseift ist, wobei sich Schwefelalkalien bilden, durch die Braunfärbung einer Silber- oder Bleilösung, oder direct durch die Braunfärbung, welche Bleipflaster beim Erwärmen mit Rüböl erleidet; kalt gepresstes Rüböl ist indessen schwefelfrei (Schädler⁶²).

Prüfung auf Verfälschungen.

Rüböl wird manchmal mit anderen Oelen verfälscht, z. B. mit Hederichöl, Leindotteröl, Leinöl, Hanföl, Mohnöl, Sesamöl, Erdnussöl, Harzöl, Mineralöl (Paraffinöl, Vaselineöl), Thran und Ricinusöl. — (Die Gegenwart von Hederichöl und Leindotteröl kann nicht als Verfälschung angesehen werden, da beide dem Rüböl

Benedikt). — ⁵²) Ebend. 1884 (nach Benedikt). — ⁵³) Am. Chem. J. 6, p. 416. — ⁵⁴) Zeitschr. anal. Chem. 25, S. 438. — ⁵⁵) Ebend. 27, S. 524 ff.; Monatsh. Chem. 8, S. 41; Zeitschr. chem. Ind. 1887, S. 149. — ⁵⁶) Compt. rend. 92, p. 721. — ⁵⁷) Benedikt, Analyse S. 189. — ⁵⁸) Ebend. S. 188. — ⁵⁹) Zeitschr. anal. Chem. 27, S. 534. —

ehr nahe stehen.) — Hederichöl wird nach Valenta⁶³⁾ nachgewiesen, indem man 5 g des Oels mit alkoholischem Kali theilweise verseift, die Seife durch Filtration von dem unverseiften Oele trennt und das eingedampfte Filtrat stark mit Salzsäure ansäuert; war Hederichöl zugegen, so färbt sich die Flüssigkeit deutlich rön. — Leindotteröl hat ein etwas höheres specif. Gewicht ($d_{15} = 0,9228$) als Rübol; giebt beim Mischen mit gleichen Theilen Salpetersäure ($d = 1,18$ bis $1,20$) eineiegelrothe Färbung (Rübol grünlich) und ist ausserdem noch nach der Methode von an Kerkhoff⁶⁴⁾ nachzuweisen, wonach 15 ccm Chamäleonlösung 3,21 ccm Rübol nd nur 1,01 ccm Leindotteröl, bezw. 1,00 ccm Leinöl zur Entfärbung gebrauchen. — Leinöl, Hanföl und Mohnöl verrathen sich durch die höhere Jodzahl; esamöl beim Vermischen mit Salzsäure und Zucker durch die violette Färbung; ann durch die höhere Jodzahl der freien Fettsäuren oder durch die höhere Verseifungszahl; ebenso Erdnussöl durch die höhere Verseifungszahl; Ricinusöl urch das specif. Gewicht, die Viscosität, die Löslichkeit in Essigsäure und Wein- eist, die niedrigere Jodzahl und die hohe Acetylzahl; Harzöl und Mineralöl urch ihre Unverseifbarkeit; Harzöl speciell durch die Löslichkeit in Alkohol und iessig und die Jodzahl (43 bis 48); ebenso Mineralöl durch die niedere Jodzahl a. 14); Thran beim Einleiten von Chlor durch Schwarzfärbung oder durch die lothfärbung mit syrmidicker Phosphorsäure u. s. w.

Rübol ist officinell; das Oel der ersten Pressung wird vielfach — namentlich uf dem Lande — als Back- und Speiseöl verwendet; der unangenehme Geruch und eschmack geringer Sorten wird durch Erhitzen des Oels und Zusatz von Stärk- nehl, Brod oder Zwiebeln, oder Walkerde entfernt, oder aber nach der von Wurtz während der Belagerung von Paris 1871 angegebenen Methode durch Behandeln les Oels mit überhitztem Dampfe von 116° bis 120° ⁶⁵⁾.

Rübol wird ferner benutzt in der Sämischgerberei; zum Wolleinfetten; mit Oelsäure vermischt als Tournanteöl; in der Seifenfabrikation, Parfümerie; weitaus der grösste Theil der Rübolproduction wird indessen behufs Entfernung von Schleimtheilen, Harzen und Farbstoffen raffinirt und dient dann als Lampenöl oder Schmieröl für Maschinen aller Art. Das Raffiniren der Oele besteht in einer Behandlung derselben mit Mineralsäuren oder starken Alkalien, oder gewissen Salzen, wie Chlorzink; in manchen Fällen auch nur in einer Behandlung mit Dampf, oder Luft, oder Wasserstoffsperoxyd etc. Rübol wird in neuerer Zeit fast ausschliesslich in Rührwerken durch Behandeln entweder mit Mineralsäuren, wie Schwefelsäure, allein oder unter Zusatz von stark oxydirenden Substanzen (z. B. doppeltchromsaurem Kali und Salz- oder Schwefelsäure) u. s. w. raffinirt, die un- reinen Bestandtheile der Oele werden von der Säure verkohlt oder oxydirt, und das Oel nach längerem Umrühren, folgender Klärung und Entfernung der über- schüssigen Säure mit reinem oder schwach alkalischem Wasser bis zur völligen Entfernung der Mineralsäure gewaschen. Nachdem das Waschwasser möglichst vollständig abgesessen, wird das Oel filtrirt.

Raffinirtes Rübol muss von heller, weingelber Farbe sein und ein specif. Gewicht von 38° bis 39° (Fischer) = 0,9132 bis 0,9112 besitzen; abgesehen von seiner anderweitig zu constatirenden Reinheit als Rübol darf es keine freien Mineralsäuren enthalten und darf, mit 1 Thl. Schwefelsäure vom specif. Gewicht 1,5 geschüttelt, die Säure nicht färben; es muss mit heller, weisser Flamme, ohne zu russen oder Geruch zu verursachen, verbrennen. Das sogenannte „Kirchenöl“ oder „Ewiglichtöl“ ist eine besonders sorgfältig, mit Schwefelsäure raffinirte Sorte Rübol. Das raffinirte Rübol kommt auch unter der Bezeichnung: „entsäuertes Rübol“ im Handel vor.

Zur Filtration des rohen wie des raffinirten Rübols bedient man sich jetzt zumeist der Filterpressen.

Erucasäure, Brassidinsäure, Rapinsäure.

Ueber einige Bestandtheile des Rübols, die Erucasäure und die Rapin- säure, sowie deren Derivate, die Brassidinsäure u. s. w., wurde in letzter

⁶⁰⁾ Untersuchungen S. 120. — ⁶¹⁾ S. hierüber auch Schädler, Untersuchungen S. 113 ff.; Benedikt, Analyse S. 198 ff.; Chateau-Hartmann, Die Fette u. a. — ⁶²⁾ Unter- suchungen S. 117. — ⁶³⁾ Dingl. pol. J. 247, S. 36. — ⁶⁴⁾ Benedikt, Analyse S. 193. — ⁶⁵⁾ Note sur l'huile de Colza; Compt. rend. Janv. 9. 1871. — ⁶⁶⁾ Zeitschr. anal. Chem. 26, S. 573. — ⁶⁷⁾ Ber. 19 b, S. 3320 ff. — ⁶⁸⁾ Ebend. 22, S. 819. — ⁶⁹⁾ Bull. soc. chim. [3] 1, p. 296; Ber. 22, Ref. S. 410. — ⁷⁰⁾ Monatsh. Chem. 9, S. 469 ff.; Ber. 21, Ref. S. 660; 22, Ref. S. 56. — ⁷¹⁾ J. pr. Chem. 39, S. 334 ff.; Ber. 22, Ref. S. 337. — ⁷²⁾ Ber. 22, S. 2135. — ⁷³⁾ Ebend. 20, S. 2386 ff. — ⁷⁴⁾ Monatsh. Chem. 10, S. 196 ff.; Ber. 22, Ref. S. 407.

Zeit verschiedentlich gearbeitet; es mag daher gerechtfertigt sein, die früheren Mittheilungen hierüber zu ergänzen.

Erucasäure $C_{22}H_{42}O_2$ (s. Bd. III, S. 65) stellt Salkowski⁶⁶) dar durch Verseifen von Rüböl, Ausschütteln der mit Säure zersetzten Seifenlösung mit Aether und Abdestilliren des Aethers. Der ölige Rückstand erstarrt bei etwa 10° zu einem Brei von Erucasäure, die abgepresst, oder auf Thonplatten abgesogen, sofort den richtigen Schmelzpunkt (33° bis 34°) zeigt. Reimer und Will⁶⁷) verseifen Rüböl mit alkoholischer Kalilauge und zersetzen, nachdem der Alkohol grösstentheils verjagt, die Seifenlösung mit Schwefelsäure. Die Fettsäure wird im Scheidetrichter von der wässerigen Flüssigkeit getrennt und in der dreifachen Menge 95 proc. Alkohols gelöst. Beim Abkühlen der Lösung auf 0° scheidet sich die Säure schön krystallisirt ab, wird zwischen Leinwand ausgepresst und nach nochmaligem Umkrystallisiren bei 0° und Auspressen schmilzt sie bei 34° . — Der Siedepunkt der reinen Säure liegt unter 10 mm Druck bei $254,5^{\circ}$; unter 15 mm Druck bei 264° und unter 30 mm bei 281° ; bei höheren Drucken ist die Säure nicht völlig unzersetzt destillirbar (Krafft und Nördlinger⁶⁸). — Mit 1 Proc. Jod 4 Stunden lang auf 270° erhitzt, giebt Erucasäure Behensäure (Reychler⁶⁹). Bei der Oxydation mit alkalischer Permanganatlösung giebt Erucasäure eine Dioxybehensäure $C_{22}H_{42}O_2(OH)_2$, welche nach Hazura und Grüssner⁷⁰) bei 132° bis 133° schmilzt, dagegen erhielt Urwanzoff⁷¹) bei der Oxydation der Erucasäure Dioxybehensäure in Krystallnadeln vom Schmelzpunkt 127° , Erstarrungspunkt 115° . PJ_3 führt die Dioxybehensäure in die ölige Monojodbehensäure $C_{22}H_{43}JO_2$ über, welche durch Zink und Salzsäure zu Behensäure reducirt wird⁷¹).

Bariumerucat mit Natriummethylat trocken destillirt, giebt Heneicosen $C_{31}H_{62}$ (Mai⁷²).

Erucasäureanhydrid $C_{44}H_{82}O_8$ wird durch Zusammenschmelzen von Erucasäure und Phosphortrichlorid auf dem Wasserbad und Auskochen der Schmelze mit Alkohol gewonnen. — Oel, erst in Kältemischungen krystallinisch, leicht in Aether, Benzol und Chloroform, sehr schwer in Alkohol löslich (Reimer u. Will⁶⁷).

Keton ($C_{43}H_{82}O$?). Durch Auskochen des Destillats des Kalksalzes mit Alkohol, worin es sehr schwer löslich, erhalten (Reimer und Will⁶⁷).

Ester der Erucasäure.

Aethyläther $C_{22}H_{41}O_2 \cdot C_2H_5$, durch Einleiten von HCl in alkoholische Säurelösung erhalten; farbloses, geruchloses Oel, bei gewöhnlicher Temperatur nicht erstarrend, siedet unzersetzt oberhalb 360° (Reimer und Will⁶⁷).

Dierucin $C_3H_5 \cdot OH \cdot (C_{22}H_{41}O_2)_2$, durch Umkrystallisiren (Aether bezw. Alkohol) aus festen, fettigen Ausscheidungen von älterem Rüböl gewonnen. Seideglänzende Nadeln, leicht löslich in Aether und Petroläther, fast unlöslich in kaltem, dagegen ziemlich löslich in kochendem Alkohol. Schmelzpunkt 47° (Reimer und Will⁶⁷).

Trierucin $C_3H_5 \cdot (C_{22}H_{41}O_2)_3$, synthetisch dargestellt durch Erhitzen von Dierucin mit der berechneten Menge Erucasäure auf 800° und Umkrystallisiren aus Aether und Alkohol. Weisse, krystallinische Masse; äusserst leicht in Aether. Petroläther, Benzol, sehr wenig in Alkohol löslich. Schmilzt bei 31° (Reimer u. Will⁷³).

Erucasäureamid $C_{22}H_{41}O \cdot NH_2$, entweder durch Einleiten von Ammoniakgas in die abgekühlte, ätherische Anhydridlösung oder durch Erhitzen des Aethylesters mit sehr concentrirtem Ammoniak im Rohr auf 230° ; Krystallmasse, durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt. Farblose Nadeln; in Aether und Benzol leicht, in Alkohol und Wasser schwer löslich. Schmelzpunkt 84° (Reimer und Will⁶⁷).

Erucasäureanilid $C_{22}H_{41}O \cdot C_6H_5 \cdot NH$, durch Kochen von Säure oder Anhydrid mit Anilin. Krystallmasse; in Alkohol schwer, in Aether und Benzol leicht löslich. Schmelzpunkt 55° (Reimer und Will⁶⁷).

Brassidinsäure und ihre Derivate.

Brassidinsäure $C_{23}H_{42}O_2$, wird nach Reimer und Will⁶⁷) leicht erhalten durch Einwirkung von salpetriger Säure auf das aus Rüböl abgeschiedene Fettsäuregemisch und zweimaliges Umkrystallisiren aus Alkohol. Brassidinsäure ist bei gewöhnlicher Temperatur in Alkohol sehr schwer löslich; Schmelzpunkt 60° (Reimer und Will⁶⁷). Siedepunkt unter 10 mm Druck 256° ; unter 15 mm Druck 265° ; unter 30 mm Druck 282° (Krafft und Nördlinger⁶⁸). Bei der Oxydation mit alkalischem Permanganat giebt Brassidinsäure aus Alkohol in rhombischen Tafeln krystallisirende Isodioxybehensäure $C_{22}H_{43}O_2(OH)_2$ vom Schmelzpunkt

98° bis 99° (isomer mit der aus Erucasäure erhaltenen Dioxybehensäure vom Schmelzpunkt 132° bis 133° [Grüssner und Hazura ⁷⁰⁾ 74]).

Brassidinsäureanhydrid $C_{44}H_{82}O_3$ (Darstellung wie Erucasäureanhydrid); glänzende Tafeln aus Alkohol; bei 28° bis 29° schmelzend; in Aether und Benzol leicht, in Alkohol sehr schwer löslich.

Keton (wie entsprechende Erucasäureverbindung dargestellt); krystallinisch, in Alkohol sehr schwer löslich (Reimer und Will ⁶⁷⁾).

Ester der Brassidinsäure.

Aethylester $C_{22}H_{41}O_2 \cdot C_2H_5$ (Darstellung wie bei Erucasäure-Aethylester). Prachtvolle, glasglänzende Blätter, bei 29° bis 30° schmelzend, über 360° unzersetzt siedend (Reimer und Will ⁶⁷⁾).

Dibrassidin $C_8H_5 \cdot OH \cdot (C_{22}H_{41}O_2)_2$, aus Dierucin durch salpetrige Säure; schwach glänzende Krystalle aus Aether. Schmelzpunkt 65° (Reimer u. Will ⁶⁷⁾).

Tribrassidin $Cr_3H_5(C_{22}H_{41}O_2)_3$, aus Rüböl durch Einwirkung von salpetriger Säure, Lösen in Aether, auf 0° abgekühlt, Abpressen, nochmaliges Lösen in Aether und Ausfällen durch Alkohol. Glanzloses, krystallinisches Pulver; in Aether und Chloroform leicht löslich; in heissem Amylalkohol löslich, scheidet sich daraus beim Erkalten gelatinös ab; in Alkohol fast unlöslich. Schmelzpunkt 47°; über den Schmelzpunkt erhitzt und dann erkaltet, schmilzt es bei nochmaligem Erhitzen bei 36° (Reimer und Will ⁶⁷⁾).

Brassidinsäureamid, Krystalle, bei 90° schmelzend, und

Brassidinsäureanilid, bei 78° schmelzend, sind etwas weniger leicht löslich, wie die betreffenden Erucasäureverbindungen und werden wie diese erhalten (Reimer und Will ⁶⁷⁾).

Rapinsäure $C_{18}H_{34}O_3$ (Reimer und Will ⁷⁸⁾),

eine Oxyölsäure, isomer mit der Ricinusölsäure, wird durch Extraction der Zinksalze der Säuren des Rüböls mit Aether erhalten (das Säuregemisch wird in alkoholischer Lösung durch Zinkacetat gefällt). Das in Aether sehr schwer lösliche erucasäure Zink bleibt im Rückstande, während das meist rapinsaures Zink enthaltende Extract durch Umschmelzen auf Wasser gereinigt und hierauf so lange mit kaltem Aether behandelt wird, als erhebliche Mengen in Lösung gehen. Die Aetherauszüge werden mit Alkohol ausgekocht, beim Erkalten fällt weisses rapinsaures Zink krystallinisch aus und wird nach nochmaligem Umkrystallisiren rein erhalten. Schmelzpunkt 78°. Durch Erhitzen mit Weinsäurelösung, Waschen mit Wasser und Abfiltriren wird die reine Säure gewonnen; durch salpetrige Säure kann sie nicht zum Erstarren gebracht werden.

Natriumsalz $C_{18}H_{33}O_3Na$, zusammenhängende, gallertartige Masse, leicht löslich in Wasser, schwer löslich in kaltem, leichter in kochendem Alkohol. Baryt-, Kalk-, Magnesia- und Silbersalz, flockige weisse Niederschläge, in Wasser und Alkohol unlöslich. Durch schmelzendes Kali entstehen unter Wasserstoffentwicklung zwei krystallisirbare Säuren, die eine vermuthlich Stearinsäure. *H. N.*

Rübölkuchen, Rübölmehle (syn. Raps-, Raps-, Rübsen-, Kohlsaatkuchen, -mehl). Die als Nebenproducte bei der Rübölfabrikation gewonnenen Rübölkuchen besitzen charakteristischen Geruch, sind von (gelb bis dunkelbraun nancirter) grüner Farbe, bleichen indessen am Lichte leicht ab. Die Rübsen-, Raps- und Kohlsaatkuchen, bezw. -mehle, sind kaum zu unterscheiden, und auch zwischen den Rübölkuchen (Pressrückstände) und den Rübölmehlen (Extractionsrückstände) bestehen nur geringe Unterschiede. Letztere enthalten meist weniger Fett und dieses besitzt geringeren Säuregehalt, als erstere; auch ist das extrahirte Rapsmehl nicht mehr im Stande, Senföl zu geben, da das Myrosin durch das beim Extractionsverfahren erfolgende Erhitzen die Eigenschaft verliert, aus Myronsäure Senföl abzuspalten [Lehmann ¹⁾, Stöckhardt ²⁾].

Rübölkuchen: Wolff, Ernährung der landwirthsch. Nutzthiere, Berlin 1876. — Wolff, Ernährung der landw. Nutzthiere, Neue Beiträge, Berlin 1879. — Deite, Industrie der Fette, Braunschweig 1878. — Schädler, Technologie der Fette und Oele, Berlin 1883. — v. Ollech, Die Rückstände der Oelfabrikation, Leipzig 1884. — Guido Krafft, Landwirthsch. Lexikon, 2. Aufl. — ¹⁾ Der chemische Ackersmann 1867, S. 392. — ²⁾ JB. für Agriculturchemie 1867, S. 312. — ³⁾ v. Ollech, Rückstände S. 10, 119. — ⁴⁾ Landw. Versuchsst. 28, S. 179; Zeitschr. anal. Chem. 22, S. 461. — ⁵⁾ Zeitschr. physiol. Chem. 12, S. 499 ff.; Ber. 22, Ref. S. 599. — ⁶⁾ Chem. Ztg. 1889, S. 1262. — ⁷⁾ Landwirthsch. Versuchsst. 34, S. 460.

Die chemische Zusammensetzung der Rückstände ist nach Wolff bzw. Kühn³⁾:

	Wasser	Protein- stoffe	Fett	Stickstoff- freie Extract- stoffe	Holzfasern	Asche
Presskuchen						
Minimum	1,8	17,9	4,4	7,4	1,3	—
Maximum	19,2	45,5	18,8	41,6	28,4	—
Mittel	11,5	31,6	9,6	29,3	11,0	7,0
Extractionsmehle						
Minimum	3,9	21,8	1,8	26,9	11,1	—
Maximum	14,5	36,8	6,8	38,8	20,3	—
Mittel	8,5	33,1	3,0	34,1	13,4	7,9

Der Stickstoffgehalt und die Aschenbestandtheile betragen nach E. Wolff im Mittel in 1000 Thln. der lufttrocknen Kuchen: Wasser 113; Stickstoff 50,5; Asche 57,0; Kali 13,0; Natron 1,9; Kalk 7,1; Magnesia 7,3; Phosphorsäure 20,0; Schwefelsäure 3,4; Kieselsäure 2,9; Chlor 0,4 Thle.

Verdauliche Bestandtheile sind im Mittel nach Wolff:

	Eiweiss	Fett	Kohlehydrate
in den Presskuchen	25,3	7,7	23,8
„ „ Extractionsmehlen	26,5	2,4	27,2

Das Fett ist in den Rückständen theils in Form von Glyceriden, theils als freie Fettsäure enthalten. Eine Anzahl Analysen ergab für Rapskuchen bei einem mittleren Fettgehalt von 8,81 Proc., davon 0,93 Proc. für freie Fettsäure oder von 100 Thln. des in den Kuchen enthaltenen Fettes sind 10,77 Thle. freie Fettsäuren (auf Oelsäure ber.). — Quantitativ nicht sehr bedeutend ist der Gehalt der Rückstände an den Senföl gebenden Körpern Myrosin und Myronsäure ($C_{10}H_{19}NS_2O_6$) [„Ueber Bestimmung des Senföls in den Cruciferensamen und Kuchen“ siehe V. Dirks⁴⁾; „über Gehalt der Cruciferen an schwefelhaltigen Verbindungen“ s. W. J. Smith⁵⁾]. Wegen ihres Senfölgehaltes dürfen die Kuchen nicht in größeren Gaben, wie 1 Pfd. pro Kopf und Tag, verfüttert werden (Ulbricht⁶⁾).

Die Prüfung der Rückstände auf Fälschungen mit Unkrautsamen oder Stärkmehl erfolgt auf Grund einer Vereinbarung der landwirthschaftlichen Versuchsanstalten⁶⁾:

- 1) Auf Unverfälschtheit durch mechanische Trennung in feine und gröbere Theile, Prüfung der ersteren auf Stärke, der letzteren mikroskopisch.
- 2) Auf Unverdorbenheit durch Bestimmung der Gesamtsäure und der mit Wasserdämpfen flüchtigen Säuren; mikroskopisch auf Schimmelpilze.
- 3) Die Fettbestimmung erfolgt in bekannter Weise ebenfalls nach vereinbarter Methode⁷⁾ und
- 4) Die Stickstoffbestimmung, neuerdings zumeist nach Kjeldahl.

Die Rüßkuchen und Rüßmehle werden fast ausschliesslich als Viehfutter verwendet; ein ganz geringer Bruchtheil der Production gelangt in Mehlform als Dünger auf die Felder. H. N.

Rüßöl, ein olivenbraunes, trocknendes Oel; kommt aus Ungarn in den Handel und findet zur Verfälschung des Rüßöls Verwendung. Es enthält Schwefel und ist daher vermuthlich ein Cruciferenöl. Specif. Gewicht bei 15°: 0,9248. In gleichen Theilen Eisessig ($d = 1,0562$), bei dessen Siedehitze gelöst, trübt sich bei 110°. — Jodzahl: 133. — Verseifungszahl: 186. — Die abgeschiedenen Fettsäuren des Oeles schmelzen bei 20,0°, erstarren wieder bei 15,7° (Valenta⁸⁾). N. H.

Rufcarmin, Rufcoccin s. unter Carminsäure (Bd. II, S. 438 u. 439).

Rufgallussäure, Nachtrag; s. den Artikel Gallussäure (Bd. III, S. 331). Durch Einwirkung von schmelzendem Kali auf Rufgallussäure¹⁾ entsteht nicht Oxichinon $C_6H_4O_2$, sondern neben Salicylsäure, Metaoxybenzoesäure, Oxyiso- und Oxyterephthalsäure ein ätherartiges Derivat des Hexaoxydiphenyls von der Zusammen-

^{*)} Zeitschr. anal. Chem. 25, S. 434.

Rufgallussäure, Nachtrag: ¹⁾ Malin, Ann. Chem. 141, S. 345. — ²⁾ Schreder, Wien. Acad. Ber. 1880, S. 431. — ³⁾ Liebermann, Ber. 1888, S. 446. — ⁴⁾ Klobu-

setzung $C_{24}H_{18}O_{11} + 4H_2O$. Man erhält dasselbe auf folgende Weise: 30 g Rufgallussäure werden nach und nach in die sechsfache Menge schmelzenden Kalis eingetragen und die Operation unterbrochen, wenn die Anfangs lebhaft schäumende Masse einzusinken beginnt. Die Schmelze wird angesäuert und mit Aether extrahirt. Der Aetherrückstand wird alsdann durch fractionirtes Fällen mit Bleiacetat, Zersetzung des Niederschlages mit Schwefelwasserstoff und wiederholtes Umkrystallisiren aus Aether unter Zuhülfenahme von Thierkohle gereinigt. Die Substanz, farblose Nadeln, liefert bei der Destillation über Zinkstaub Diphenyl, wird durch Zink und Schwefelsäure nicht angegriffen, färbt sich bei 230° dunkelbraun, verkohlt, ohne zu schmelzen, giebt mit Eisenchlorid eine dunkel kornblumenblaue, sehr empfindliche Farbreaction, die nach kurzer Zeit in Blau übergeht und dann auf Zugabe von Soda lebhaft roth wird, und liefert beim Erhitzen mit Kali und Jodmethyl auf 180° eine braune, firnissartige Masse, kein Cedrret. Reducirt beim Erwärmen Silber- und Fehling'sche Lösung²⁾. Durch Reduction der Rufgallussäure bei gleichzeitiger Acetylyrirung (mittels Essigsäureanhydrid, Natriumacetat und Zinkstaub) entsteht ein völlig acetylirtes Anthranol der Rufgallussäure, $C_{14}H_8(OC_2H_5O)_7$, in hellgelben Krystallen, deren alkoholische Lösung schön fluorescirt³⁾. Bei der Reduction mit Jodwasserstoffsäure entsteht die Verbindung $(OH)_3 \cdot C_6H < \begin{smallmatrix} CH_3 \\ CO \end{smallmatrix} > C_6H(OH)_3$, ein gelbes, unbeständiges Krystallpulver, das bei der Oxydation mit Salpetersäure Oxalsäure, bei der Destillation über Zinkstaub Anthracen liefert. Seine Acetylverbindung $C_{14}H_4(C_2H_5O)_8O_7$ bildet kleine hellgelbe Nadeln (aus Eisessig). Bei der Destillation der Rufgallussäure über Kalk und Baryt scheint sich Naphtalin zu bilden⁴⁾.

Hexaacetylrufigallussäure $C_{14}H_2(C_2H_5O)_6O_8$ entsteht durch Kochen von Rufgallussäure mit Essigsäureanhydrid und bildet gelbe Nadeln⁵⁾ 6).

Monochloracetylrufigallussäure $C_{14}H_7(C_2H_5ClO)_8O_8$, aus Rufgallussäure und Chloracetylchlorid. Gelbbraune, mikroskopische, in Alkohol, Schwefelkohlenstoff und Benzol unlösliche, in Eisessig schwer, in Kalilauge mit indigoblauer Farbe lösliche Nadeln⁶⁾.

Rufgallussäuretetramethyläther $C_{14}H_4(CH_3)_4O_8$ 6). Aus Rufgallussäure, Kali und Jodmethyl. — Goldglänzende Blättchen oder lanzettenförmige Nadeln vom Schmelzpunkt 220°. Leicht löslich in Essigäther und Essigsäure, schwer löslich in kochendem Alkohol, unlöslich in Aether.

Rufgallussäuretriäthyläther $C_{14}H_2O_2(OH)_3(OC_2H_5)_3$ entsteht durch längeres Erhitzen von Rufgallussäure mit Kali und Jodäthyl. Lange, orangerothe, in Alkohol schwer lösliche Nadeln. Schmelzpunkt 195°. Löst sich mit violetter Farbe in concentrirter Schwefelsäure. Färbt nicht⁷⁾.

Tetraäthyläther $C_{14}H_4(C_2H_5)_4O_8$ 6). Rubinrothe Nadeln, bei etwas über 180° schmelzend. Ziemlich schwer löslich in kochendem Alkohol, schwer in Aether und in kochender concentrirter Kalilauge, leicht in Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Benzol und Essigäther.

Hexaäthyläther $C_{14}H_2(C_2H_5)_6O_8$ 6). Aus dem Tetraäthyläther mittelst Kali und Jodäthyl. Orange gelbe, bei etwas über 140° schmelzende Nadeln, die leicht löslich in Aether, Schwefelkohlenstoff, Benzol, heissem Eisessig und in heissem Weingeist und unlöslich in Kalilauge sind. S. K.

Rufmorinsäure s. unter Gelbholz (Bd. III, S. 352).

Rufin, Rufinschwefelsäure s. unter Phlorizin (Bd. V, S. 300).

Rufiopin nennen Liebermann und Chojnacki¹⁾ einen Farbstoff, den 1853 Anderson²⁾ als charakteristische Farbenreaction des Mekonins (Opionyl) und Teropiammons gegen erwärmte, concentrirte Schwefelsäure und dann drei Jahre später³⁾ bei der gleichen Einwirkung auf Opiansäure als braunen Niederschlag beobachtete. Behufs seiner Darstellung werden zweckmässig 10 g Opiansäure mit 250 g concentrirter Schwefelsäure auf etwa 180° erhitzt, bis fragliche Farbenreaction eingetreten ist und die dann wieder erkaltete Lösung in Wasser gegossen, wobei ein schwarzer Niederschlag entsteht, aus welchem nach vorherigem wiederholten Lösen in Natronlauge und Fällen mit Salzsäure das Rufiopin mittelst Aether extrahirt werden kann. Aus 40 g Opiansäure werden so kaum 3 g Rufiopin erhalten. Auscheinend ist es nach $C_{14}H_8O_8$ zusammengesetzt und mit Alizarin verwandt,

kowski, Ber. 1876, S. 1258. — 5) Schiff, Ann. Chem. 170, S. 83. — 6) Klobukowski, Ber. 1877, S. 880. — 7) Liebermann u. Jelinek, Ebend. 1888, S. 1171.

Rufiopin: 1) Liebermann u. Chojnacki, Ann. Chem. 162, S. 321. — 2) Anderson, Ebend. 86, S. 188, 191. — 3) Anderson, Ebend. 98, S. 51.

womit es die Eigenschaft theilt, dass es beim Erhitzen mit Zinkstaub Anthracen liefert. Es löst sich in Alkalien mit violetter, in Ammoniak mit rothbrauner Farbe. Letztere Lösung giebt mit Chlorbarium einen violetten, anscheinend nach $C_{14}H_6O_6 \cdot Ba + H_2O$ (bei 100°) zusammengesetzten Niederschlag, mit Chlorcalcium einen röthlich violetten Lack $C_{14}H_6O_6 \cdot Ca$ (bei 100°), mit Bleizucker einen rothbraunen Lack. Das Rufopin verträgt das Schmelzen mit Kalihydrat und sublimirt, für sich erhitzt, zum geringen Theil in orangefarbenen Flocken. In Aether, Benzol und Chloroform löst es sich wenig, leicht in Eisessig. O. H.

Rufol s. unter Oxyanthracene (Bd. IV, S. 997).

Ruinenachat syn. Trümmerachat.

Ruinenmarmor, wechselnd gelb- bis braunstreifiger Kalkstein, dessen dünne, verschieden gefärbten Schichten durch Zerklüftung und Verschiebung im Schnitte senkrecht auf die Schichten ruinenartige Zeichnung zeigen, besonders der Florentiner. Kf.

Rum (Taffia in Ost- und Westindien und in Brasilien, Guildive auf Madagascar und Isle de France). Ein weingeistiges Getränk, dessen bessere Sorte aus der Melasse des Rohrzuckers, die geringere (Nagerrum) aus Zuckerscham und sonstigen Abfällen der Zuckerbereitung aus Zuckerrohr durch Gährung und Destillation gewonnen wird. Der Rum besitzt eine hell- bis dunkelgelbe Farbe, einen eigenthümlichen aromatischen Geruch und Geschmack, den er einem Gehalt an Buttersäureäther verdanken soll. Nach List¹⁾ ist auch ein geringer Gehalt von Ameisensäure in unverfälschtem Rum nachzuweisen. Ein grösserer Gehalt an dieser Säure deutet jedoch darauf hin, dass derselbe mit sogenannter Rum-essenz, welche durch Destillation von Alkohol mit Essigsäure, Schwefelsäure, Braunstein und Kartoffelstärke fabricirt wird, bereitet wurde⁴⁾.

Die Zusammensetzung des Rums ist eine ziemlich schwankende. Nach Roques²⁾ enthält:

	Alkohol Vol.-Proc.	Extract	Säure	Furfurol
		in 100 ccm		
Natürlicher Rum	50,6	0,330	0,102	0,002
Künstlicher „	49,3	0,160	0,005	Spur

Beckurts ist bei seinen Untersuchungen verschiedener, direct bezogener Rumsorten und Kunstproducte zu folgenden Resultaten gelangt:

	Spec. Gewicht	Alkoholgehalt		Extract	Asche
		Vol.-Proc.	Gew.-Proc.		
Jamaica-Rum, aus London . . .	0,885	75	61,88	0,668	0,023
„ „ Glasgow . . .	0,875	75	61,38	4,800	0,089
„ „ Bremen . . .	0,875	90	74,07	0,568	0,031
„ „ direct bezogen .	0,910	63	51,33	2,074	0,098
„ „ Braunschweig .	0,875	75	61,38	—	—
Kunstproduct	—	48	38,94	0,469	0,033
„	—	72	58,86	0,926	0,021

Die Unterscheidung des echten Rums von gefälschtem mittelst der Analyse ist daher eine ziemlich unsichere. Auch die von Carles gemachte Angabe, dass echter Rum beim Schütteln mit Eiweiss entfärbt werden soll, unechter aber nicht, ist nach Beckurts³⁾ nicht zutreffend. C. H.

Rumex, Ampfer. In einigen der über 100 Arten Rumex, die in den meisten gemäßigten Ländern vertreten sind, kommt Chrysophan (s. Bd. II, S. 698) vor, welches auch wohl anfangs als Rumicin oder, mit Bezug auf *Rumex obtusifolius* L. (früher *Lapathum* genannt), als Lapathin bezeichnet worden war. Die Sauer-

Rum: ¹⁾ List, Chem. Centr. 1883, S. 281. — ²⁾ Roques, Bull. soc. chim. [2] 50, p. 157; Zeitschr. f. angewandte Chem. 1888, S. 531. — ³⁾ Beckurts, Chem. Centr. 1881, S. 474. — ⁴⁾ H. Brunner, Ebend. 1889, S. 445.

ampfer, *Rumex acetosa* L., *R. acetosella* L., auch *R. scutatus* L. und andere sehr gemeine Kräuter der europäischen Flora sind, auffallend durch den Reichthum an Oxalsäure, wohl immer saures Kaliumoxalat. F. A. F.

Rumicin syn. Chrysophansäure s. Bd. II, S. 698.

Runkelrübe s. unter Beta.

Rusiochin entsteht neben Melanochin, wenn dies ammoniakalische, grün gefärbte Filtrat vom Dalleiochin (s. Bd. II, S. 591) an der Luft bei mässiger Wärme verdunstet wird. Es stellt eine braunrothe, hygroskopische, bittere Masse dar, löslich in Wasser und Weingeist, welche mit Chlorbarium, Bleiessig und Chlorzinn Niederschläge giebt (Brandes und Leber*) und im wesentlichen wohl das Chlorhydrat eines Umwandlungsproductes des Chinins ist. O. H.

Russ s. unter Kohle (Bd. III, S. 1043).

Russium nennt v. Chroustschoff**) ein von ihm in den Schlammrückständen von Gesteinen sowie in gewissen aus amerikanischen Monaciten dargestellten Thonerdepräparaten beobachtetes und wie er glaubt neues Element. Die Spectrallinien stehen dem Thorium einerseits, dem Zinn andererseits nahe, zeigen jedoch von beiden Elementen Abweichungen. Der Beweis für die Einfachheit des Körpers ist noch zu erbringen. C. H.

Russkobalt syn. Asbolan.

Russkohle s. Steinkohle.

Ruta graveolens s. Raute.

Rutenit s. Linnëit.

Ruthenium. Symbol Ru. Atomgew. 101,5 [nach Joly³⁶⁾] als Mittel aus vielen sehr übereinstimmenden Analysen des $Ru_2Cl_3(NO)_2 \cdot 4KCl$ sowie des entsprechenden Natrium- und Ammoniumsalmes]. Claus²⁾ fand durch Analyse des Kaliumrutheniumsesquichlorids 104,2, woraus Clarke³¹⁾ das Atomgewicht zu 104 ($H = 1$) berechnet. Aus der Dampfdichtebestimmung des Rutheniumtetroxyds geht aber hervor, dass das Atomgewicht des Metalles kleiner als 102 sein muss (Debray und Joly³⁷⁾). Das Ruthenium gehört zur Gruppe der Platinmetalle. In seinen chemischen Eigenschaften ist das Metall dem Osmium sehr ähnlich, mit dem es vor allen Dingen die grosse Verwandtschaft zum Sauerstoff gemein hat. Wie dieses verbindet sich das Ruthenium mit Sauerstoff zu Säure bildenden Oxyden.

Das Ruthenium wurde 1845 von Claus^{2) 3)} entdeckt, nachdem die Existenz eines sechsten Platinmetalles bereits durch Osann's¹⁾ Untersuchungen der Platin-erzrückstände wahrscheinlich geworden war. Letzterer glaubte im Jahre 1828 bei einer Untersuchung der in Königswasser unlöslichen Platin-erzrückstände drei neue Metalle entdeckt zu haben, welche er Polin, Pluran und das dritte, zu Ehren Russlands, Ruthen nannte. Das Ruthen wollte er in Gestalt eines weissen Oxyds in Händen gehabt haben. Dasselbe weisse Oxyd fand er bei einer im Jahre 1845 wiederholten Untersuchung der erwähnten Rückstände, deren Gehalt an diesem Oxyd 7,6 Proc. betragen solle. Claus²⁾ wies dagegen 1845 nach, dass dieses weisse Oxyd ein Gemenge von Kieselsäure, Titansäure, Eisenoxyd und Zirc-onsäure mit sehr wenig des Oxyds eines neuen Elementes sei. Da es in dem von Osann Rutheniumoxyd genannten Körper vorkommt, legte Claus dem neuen Metall den Namen Ruthenium bei. Der von Osann erhobene Einwurf, das von Claus Ruthenium genannte Metall sei mit seinem Polin identisch, wurde von Letzterem widerlegt. Die ausführlichsten Arbeiten über das Ruthenium und seine Verbindungen wurden von Claus und in neuerer Zeit von Deville und Debray sowie von Debray und Joly geliefert.

*) Brandes u. Leber, Arch. Pharm. 13, S. 65; 15, S. 259.

**) Berg- u. Hüttenm. Ztg. 46, S. 829; Chem. Centr. 1887, S. 1277.

Ruthenium etc.: 1) Osann, Ann. Phys. 14, S. 329; 64, S. 206. — 2) Claus, Petersb. Acad. Bull. 3, p. 353; i. Ausz. Ann. Phys. 64, S. 192, 622; 65, S. 200; J. pr. Chem. 42, S. 364. — 3) Claus, Ann. Chem. 56, S. 257; 59, S. 234; 63, S. 359. — 4) Freymy, Compt. rend. 38, p. 1008; Ann. ch. phys. [3] 44, p. 385; JB. 1854, S. 367; 1855, S. 422. — 5) Claus, Beiträge z. Chem. d. Platinmetalle, Dorpat 1854; JB. 1855, S. 444. — 6) Deville u. Debray, Compt. rend. 44, p. 1101; JB. 1857, S. 259. — 7) Senar-mont, JB. 1857, S. 265. — 8) Claus, Ann. Chem. 107, S. 129; J. pr. Chem. 76, S. 24. — 9) Deville u. Debray, Ann. ch. phys. [3] 56, p. 385; JB. 1859, S. 230. — 10) Claus,

Das Ruthenium ist ein fast ständiger Begleiter des Osmiridiums. In dem sibirischen Erz fand Claus³⁾⁵⁾ bis zu 5,8 Proc. des Metalles, während der Gehalt des californischen Erzes nach Gibbs¹⁶⁾ diesen Betrag übersteigt. Der Gehalt des Osmiridiums an Ruthenium rührt nach Wöhler²¹⁾ von einer diesem Erze fast immer beigemengten, natürlichen Schwefelverbindung Ru_2S_3 her, welche er Laurit nennt. Der Gehalt des Osmiridiums an Ruthenium scheint von dem Osmiumgehalt abhängig zu sein, da er mit der Menge des Osmiums steigt und fällt. Ein von Herrmann Irit genanntes, Ruthenium haltiges Mineral ist nach Claus³⁾ ein Gemenge von Osmiridium und Chromeisenstein. Der bis zu 1,5 Proc. steigende Rutheniumgehalt der in Königswasser unlöslichen Platinerzrückstände ist wohl nur durch die Gegenwart von Osmiridium bedingt.

Das geeignetste Material zur Gewinnung des Rutheniums ist das Osmiridium. Zur Abscheidung dieses Metalles aus dem erwähnten Erze, sowie auch aus den in Königswasser unlöslichen Platinerzrückständen sind verschiedene, im Princip indessen sehr ähnliche Verfahrungsweisen angegeben worden. Die meisten dieser Methoden sind bereits im Artikel „Platinerz“ erwähnt. Es ist daher unten nur das zuletzt von Claus¹⁴⁾ angegebene Verfahren, sowie der in neuester Zeit von Deville und Debray befolgte Weg ausführlich beschrieben. Betreffs der übrigen Methoden sei auf den Art. „Platinerz“, sowie auf die Originalliteratur verwiesen [Fremy⁴⁾, Deville u. Debray⁶⁾, Martius¹³⁾, Gibbs¹⁶⁾, Bunsen²¹⁾, Claus²⁾³⁾⁵⁾¹⁰⁾¹²⁾, Forster²⁰⁾, Wilm³⁰⁾³⁴⁾].

1) Verfahren von Deville u. Debray⁶⁾²⁴⁾. Da das Osmiridium sich im Stahlmörser nicht so zerkleinern lässt, wie es zur nachfolgenden Aufschliessung durch Schmelzen mit Bariumsuperoxyd und Bariumnitrat, oder Kali und Kaliumnitrat erwünscht ist, unterwirft man es zuerst einem vorbereitenden Schmelzen mit Zink. Man erhitzt das Erz mit der 25- bis 30fachen Menge Zink einige Stunden lang auf schwache Rothgluth³⁹⁾. Steigert man hierauf die Temperatur bis zum völligen Verdampfen des Zinks, so bleibt das Osmiridium, welches sich in dem geschmolzenen Zink gelöst hatte, als schwarze, schwammförmige Masse zurück. Diese Masse wird sorgfältig gepulvert, mit 1 Thl. Bariumnitrat und 3 Thln. Bariumsuperoxyd gemengt und eine Stunde lang im irdenen Tiegel auf Rothgluth erhitzt. (Deville und Debray geben dem Aufschliessen mit Baryt deshalb den Vorzug, weil dabei kein Verlust durch Spritzen stattfindet, wie dies bei Anwendung von Kali der Fall ist.) Die resultirende, schwarze Masse wird sorgfältig gepulvert und portionenweise in verdünnte Salzsäure (20 Thle. Wasser und 10 Thle. gewöhnliche Salzsäure) eingetragen, welche sich in einem verschliessbaren, durch kaltes Wasser gekühlten Gefässe befindet. Wegen der sich dabei entwickelnden Dämpfe von Osmiumsäure nimmt man diese Operation unter einem Abzug vor. Nachdem die Gasentwicklung beendet ist, setzt man zu der Lösung 1 Thl. Salpetersäure und 2 Thle. concentrirte Schwefelsäure. Das Gefäss wird verschlossen und stark

- N. Petersb. Acad. Bull. 1, p. 97; i. Ausz. J. pr. Chem. 79, S. 28. — ¹¹⁾ Eichler, Bull. soc. nat. de Moscou 1859, p. 159. — ¹²⁾ Claus, N. Petersb. Acad. Bull. 2, p. 158; im Ausz. J. pr. Chem. 80, S. 282. — ¹³⁾ Martius, Cyanverbindungen der Platinmetalle, Göttingen 1860. — ¹⁴⁾ Claus, N. Petersb. Acad. Bull. 4, p. 453; i. Ausz. J. pr. Chem. 85, S. 129. — ¹⁵⁾ Claus, Russ. Zeitschr. Pharm. 1, S. 303; JB. 1863, S. 697. — ¹⁶⁾ Gibbs, Sill. Am. J. [2] 29, p. 427; 31, p. 63; 34, p. 341; i. Ausz. J. pr. Chem. 84, S. 65; 91, S. 171; 94, S. 10. — ¹⁷⁾ Lang, K. Svenske Vet. Akad. Handl. (N. F.) 7, p. 10. — ¹⁸⁾ Carey-Lea, Sill. Am. J. 38, p. 81, 248; JB. 1864, S. 290. — ¹⁹⁾ Schönbein, J. pr. Chem. 98, S. 76. — ²⁰⁾ Forster, Fresen. Zeitschr. 5, S. 117. — ²¹⁾ Wöhler, Ann. Chem. 139, S. 116; 146, S. 263, 375; 151, S. 374; J. pr. Chem. 98, S. 226. — ²²⁾ Bunsen, Ann. Chem. 146, S. 265; Ann. Phys. 141, S. 1. — ²³⁾ Deville u. Debray, Compt. rend. 80, p. 457; JB. 1875, S. 233. — ²⁴⁾ Deville u. Debray, Compt. rend. 83, p. 927; JB. 1876, S. 302. — ²⁵⁾ Philipp, Dingl. pol. J. 220, S. 95; Hofmann's Ber. über die Wien. Weltausst. 1874, S. 1007. — ²⁶⁾ Clässon, J. pr. Chem. [2] 15, S. 193. — ²⁷⁾ Deville u. Debray, Compt. rend. 87, p. 441; JB. 1878, S. 123. — ²⁸⁾ Wilm, Ber. 1880, S. 1198. — ²⁹⁾ Debray, Compt. rend. 90, p. 1195; JB. 1880, S. 368. — ³⁰⁾ Wilm, Bull. soc. chim. [2] 34, p. 679; JB. 1880, S. 1198. — ³¹⁾ Clarke, Phil. Mag. [5] 12, p. 101. — ³²⁾ Deville u. Debray, Compt. rend. 94, p. 15. — ³³⁾ Donath u. Mayrhofer, JB. 1883, S. 26. — ³⁴⁾ Wilm, Ber. 1883, S. 1524. — ³⁵⁾ Rose-Finkner, Handb. d. anal. Chem. 6. Aufl. — ³⁶⁾ Hoffmann u. Krüss, Ann. Chem. 238, S. 74; JB. 1883, S. 1572. — ³⁷⁾ Debray u. Joly, Compt. rend. 106, p. 328; i. Ausz. Ber. 1888, R. S. 171. — ³⁸⁾ Debray u. Joly, Compt. rend. 106, p. 1494; i. Ausz. Ber. 1888, R. S. 508. — ³⁹⁾ Joly, Compt. rend. 107, p. 994; i. Ausz. Ber. 1889, R. S. 92.

umgeschüttelt. Nachdem sich das entstandene Bariumsulfat abgesetzt hat, giesst man die Lösung von dem Rückstande ab und wäscht letzteren sorgfältig aus. Die vereinigten Flüssigkeiten destillirt man bis auf $\frac{1}{4}$ ihres ursprünglichen Volumens ab und fängt das osmiumhaltige Destillat in einer gut gekühlten Vorlage auf. Zu der auf ein geringes Volum eingedampften, rückständigen, rothen Lösung setzt man 2 bis 3 Thle. Salmiak und einige Cubikcentimeter Salpetersäure, und dampft im Wasserbad zur Trockne. Es resultirt eine schwärzliche, violette Masse, welche mit zur Hälfte gesättigter Salmiaklösung so lange ausgezogen wird, bis die Waschlösungsfarbe ungefärbt erscheint. Der schwarze Rückstand, welcher grösstentheils aus Iridiumsalmiak besteht, und sämmtliches Ruthenium enthält, wird durch Glühen zersetzt. Man bringt ihn zu diesem Zweck in einen Porzellantiegel, welcher in einem irdenen Tiegel steht, wobei die Zwischenräume zwischen beiden mit Kohlenstückchen ausgefüllt werden, und erhitzt so lange, bis die Masse roth geworden ist. Hierauf mengt man dieselbe mit 2 Thln. Salpeter und 1 Thl. Kali und erhitzt 1 bis $1\frac{1}{2}$ Stunden lang im Silbertiegel. Die erkaltete Schmelze wird gröblich gepulvert, mit Wasser ausgezogen und die orangegelbe Lösung von Kaliumruthenat durch einen mit Amianthpfropfen versehenen Trichter filtrirt. Das Filtrat wird mit Kohlensäure gesättigt, oder mit Salpetersäure neutralisirt. (Die Flüssigkeit darf hierbei nicht nach Osmiumsäure riechen.) Es entsteht ein schwarzer Niederschlag eines mit wenig Osmium, Iridium, Kieselsäure und Chromoxyd verunreinigten Rutheniumoxyds ($\text{Ru}_2\text{O}_5 + 2\text{H}_2\text{O}$ ³⁸). Diesen Niederschlag erhitzt man im Graphittiegel und schmilzt ihn dann auf Kalk vor der Knallgasflamme. Vorhandenes Osmium verflüchtigt sich in Gestalt von Osmiumsäure, ebenso entweicht ein kleiner Theil des Rutheniums als Dioxid (Debray u. Joly ³⁸), während Chromoxyd und Kieselsäure verschlackt werden. Um das Metall völlig rein zu erhalten, röstet man es nach dem Verfahren von Fremy ⁴) im Sauerstoffstrom, wobei die letzten Reste Osmium (mit etwas Ruthenium ³⁸) in Gestalt von Osmiumsäure entweichen. Das auf die eine oder andere Art gänzlich von Osmium befreite Ruthenium wird wiederum mit Kali und Salpeter geschmolzen. Die orangerothe Schmelze wird mit Wasser ausgezogen und die Lösung im Chlorstrom bei 80° der Destillation unterworfen ²⁴). Es geht reines Rutheniumtetroxyd über, welches man in Kalilauge auffängt. Sobald frisch vorgelegte Kalilauge durch das Destillat nicht mehr gelb gefärbt wird, ist sämmtliches Ruthenium überdestillirt. Man vereinigt die Destillate und fällt das Ruthenium mit Alkohol. Der aus $\text{Ru}_2\text{O}_5 + 2\text{H}_2\text{O}$ bestehende Niederschlag wird auf ein Filter gebracht, mit einer verdünnten Ammoniumsalzlösung und dann mit Wasser gewaschen. Das Oxyd wird im Leuchtgasstrom reducirt und das resultirende Metall nochmals mit Wasser gewaschen, um die letzten Reste Alkali zu entfernen. Hierauf schmilzt man das Metall in einem Tiegel von Retortenkohle mit der fünf- bis sechsfachen Menge Zinn zusammen. Behandelt man die erkaltete Legirung mit kochender Salzsäure, so bleibt eine Verbindung RuSn_3 in cubischen Krystallen zurück. Diese Krystalle werden in ein reines Kohlschiffchen gebracht und in einer Porzellanröhre unter Ueberleiten von Salzsäure so lange stark erhitzt, bis keine Gewichtsabnahme mehr stattfindet. Das Zinn verflüchtigt sich als Chlorid und reines, krystallisirtes Ruthenium bleibt zurück.

2) Verfahren von Claus ¹⁴). 1 Thl. möglichst zerkleinertes Osmiridium wird mit 2 Thln. Salpeter und 1 Thl. Kali gemischt und die Mischung in einzelnen Portionen in einen auf Rothgluth erhitzten Silbertiegel eingetragen, der in einem am Boden mit Magnesia bedeckten hessischen Tiegel steht. Nachdem alles eingetragen ist, setzt man das Erhitzen noch $1\frac{1}{2}$ Stunden fort. Die heisse Schmelze wird in eine eiserne Schale ausgegossen, nach dem Erkalten fein gepulvert und in einer verschliessbaren Flasche mit Wasser übergossen und vier Stunden lang an einem dunklen Orte stehen gelassen. Man erhält eine orangefarbene, alkalische Lösung, welche nach Osmiumsäure riecht. Dieselbe enthält neben salpetrigsaurem und salpetersaurem Kalium, überosmiumsaures, osmiumsaures und rutheniumsaures Kalium, aber keine Spur anderer Metalle. Man giesst die Lösung vom Bodensatz ab, den man nochmals mit Kali und Salpeter schmilzt. Die orangefarbene Lösung wird mit Salpetersäure neutralisirt. Hierbei entwickelt sich Stickstoffdioxid und es tritt der Geruch nach Osmiumsäure auf. Es entsteht ein Niederschlag von Osmiumoxydhydrat $\text{Os}(\text{OH})_4$, welcher circa 15 bis 20 Proc. Rutheniumsesquioxidhydrat $\text{Ru}_2(\text{OH})_6$ [nach Debray und Joly ³⁸) $\text{Ru}_2\text{O}_5 + 2\text{H}_2\text{O}$] enthält. Dieser Niederschlag wird in einer Retorte mit 1 Thl. Salzsäure und $1\frac{1}{2}$ Thln. Salpetersäure übergossen und die Säure bei gelinder Wärme so weit abdestillirt, bis eine Probe des Ungelösten, im Platinöfel abwechselnd in der Oxydations- und Reductionsflamme erhitzt, in der ersteren kein Aufleuchten mehr zeigt, was auf die vollständige Entfernung des Osmiums hindeutet. Der fast osmiumfreie, aus Chloriden des Rutheniums bestehende Destillationsrückstand wird in wenig siedendem Wasser

gelöst, die Lösung mit wenig Salmiak versetzt und erkalten gelassen. Es scheidet sich Rutheniumsäurechloridsalmiak als braune Krystallmasse ab. Die kirschrothe Lösung enthält den grössten Theil des Rutheniums als Rutheniumchloridsalmiak $\text{RuCl}_4 \cdot 2\text{NH}_4\text{Cl}$ [nach Joly²⁹⁾ $\text{Ru}_2\text{Cl}_6(\text{NO})_2 \cdot 4\text{NH}_4\text{Cl}$]. Die von dem Krystallpulver abgeessene Lösung wird zum Sieden erhitzt und mit viel Salmiak versetzt. Beim Erkalten scheidet sich Rutheniumchloridsalmiak als tief rothes Krystallpulver aus. Die Mutterlauge dampft man rasch ab und vereinigt das hierbei erhaltene Krystallpulver mit dem ersteren. Durch Waschen mit Weingeist entfernt man den überschüssigen Salmiak und krystallisirt um. Man erhält dunkel kirschrothe, octaëdrische Krystalle von $\text{RuCl}_4 \cdot 2\text{NH}_4\text{Cl}$ [$\text{Ru}_2\text{Cl}_6(\text{NO})_2 \cdot 4\text{NH}_4\text{Cl}$, Joly], welche beim Glühen reines Ruthenium in Gestalt eines lockeren, leichten, silberweissen Schwammes zurücklassen. Die durch Neutralisation mit Salpetersäure vom grössten Theil des Rutheniums befreite Lösung enthält noch neben Ueberosmiumsäure, etwas Kaliumheptaruthenat, KRuO_4 ³⁰⁾. Durch Destillation entfernt man aus derselben die Osmiumsäure, concentrirt die rückständige Lösung bis der überschüssige Salpeter auskrystallisirt ist, giesst von diesem ab und dampft die rosenrothe Lauge zur Trockne. Den rothen Rückstand löst man in Wasser, versetzt mit Schwefelammonium und säuert die Lösung an. Sämmtliches Ruthenium wird als Sulfid gefällt. Das Sulfid wird durch Rösten in Oxyd verwandelt und dieses, wie oben beschrieben, auf Rutheniumsalmiak verarbeitet. Debray²⁹⁾ löst das schwammförmige Metall, um es krystallisirt zu erhalten, in geschmolzenem Blei auf und erhitzt stark. Nach dem Erkalten behandelt man die metallische Schmelze mit Salpetersäure, wodurch alles Blei gelöst wird, während das Ruthenium, welches sich mit Blei nicht legirt, in glänzenden Krystallen zurückbleibt.

Das durch Reduction eines seiner Oxyde mit Wasserstoff erhaltene Ruthenium ist sehr spröde und selbst in der Knallgasflamme unschmelzbar³⁾. Nach Deville und Debray⁹⁾ ist es nach dem Osmium das am schwierigsten schmelzbare Metall; selbst geringe Mengen erfordern die höchste Temperatur der Knallgasflamme zum Schmelzen. Hierbei verflüchtigt sich ein Theil des Metalles und bildet einen schwarzen Rauch von Dioxyd, wobei starker Ozongeruch auftritt. Nach den letztgenannten Autoren²³⁾ ist der Entstehung von Rutheniumtetroxyd, welches sich sofort in Dioxyd und Sauerstoff zerlegt, sowohl die Verflüchtigung des Metalles als auch der Ozongeruch zuzuschreiben. Nach Claus ist das spec. Gew. = 8,6, nach späteren Angaben von Deville und Debray 11 bis 11,4. Nach neueren Untersuchungen dieser Letztgenannten²⁴⁾ kommt dagegen dem ganz reinen Metall das spec. Gew. 12,261 zu. Die specif. Wärme ist nach Bunsen²⁵⁾ 0,0611, das Atomvolumen nach Donath und Mayrhofer³³⁾ 8,77. Das Metall ist in allen Säuren, in compactem Zustande selbst in Königswasser unlöslich, wird es dagegen in sehr feiner Zerkleinerung längere Zeit mit Königswasser behandelt, so geht sehr wenig desselben mit pomeranzengelber Farbe als Sesquichlorid, Ru_2Cl_3 , in Lösung. Auch schmelzendes, saures Kaliumsulfat greift das Ruthenium nicht an; schmilzt man es dagegen mit den Oxydhydraten oder Oxyden und Nitraten oder Chloraten der Alkalien und Erdalkalien, so wird es in lösliches Ruthenat übergeführt. Ebenso wirkt schmelzendes Kali allein. In schmelzendem Zink und Blei ist das Metall ebenfalls löslich, bleibt aber beim Behandeln der metallischen Schmelzmassen mit Salpetersäure entweder in schwammförmigem oder krystallinischem Zustande zurück²⁹⁾. Sind dagegen geringe Mengen Ruthenium mit in Säuren löslichen Platinmetallen legirt, so löst es sich mit jenen auf⁶⁾. Erhitzt man das Metall im Chlorstrom, so entweicht ein gelber Rauch eines Chlorids (?), während der grösste Theil des Rutheniums unaufgeschlossen bleibt; erhitzt man es dagegen mit Kochsalz gemengt im Chlorstrom, so erfolgt vollkommenes Aufschliessen [Claus²⁾ 5)]. In seinen chemischen Eigenschaften steht das Ruthenium dem Osmium sehr nahe. Deville und Debray⁹⁾ vergleichen es wegen seines chemischen Verhaltens und wegen der Zusammensetzung seines Dioxys, welches dem Zinnstein isomorph ist, mit dem Zinn. Glüht man das fein vertheilte Metall an der Luft oder im Sauerstoffstrom, so nimmt es schnell 18,5 Proc. Sauerstoff auf²⁾; nach 10 Stunden beträgt die Sauerstoffaufnahme ca. 23 Proc.²⁷⁾. Das entstandene Product ist ein Gemenge von Dioxyd und unverändertem Metall. Es gelingt nicht auf diesem Wege, wie Claus²⁾ annahm, ein sauerstoffärmeres Oxyd zu erzeugen. Glüht man das Metall in einer Röhre im Sauerstoffstrom, so sublimirt etwas des Dioxys in glänzenden Krystallen. Auch diese Sublimation beruht nach Debray und Joly³⁸⁾ auf einer vorübergehenden Bildung von Tetroxyd, RuO_4 . Es gelang diesen Autoren, durch schnelle Abkühlung einen Theil des Tetroxyds dem sofortigen Zerfall in Dioxyd und Sauerstoff zu entziehen (s. auch Fremy⁴⁾). Nach Schönbein¹⁹⁾ begünstigt schwammförmiges Ruthenium in Chlorwasser die

Bildung von Salzsäure; Lösungen von unterchlorigsauren Salzen werden unter Sauerstoffentwicklung und Bildung von Chlormetall zersetzt. Leitet man nach Wöhler²¹⁾ den von mehreren Bunsen-Elementen erzeugten Strom durch verdünnte Natronlauge und benutzt als positiven Pol schwammförmiges Ruthenium, so entsteht eine gelbe Lösung von Natriumruthenat, während sich am negativen Pol Ruthenium als glänzender Metallüberzug abscheidet. Eine technische Verwendung scheint das Ruthenium bis jetzt noch nicht gefunden zu haben. W. F.

Rutheniumbasen. Eine Rutheniumammoniakbase lässt sich auf dem von Claus zur Herstellung der Basen der anderen Platinmetalle eingeschlagenen Wege, durch Behandlung der Chlorverbindungen mit Ammoniak nicht erhalten, da Ammoniak aus den Lösungen der Rutheniumchloride fast sämtliches Ruthenium als Sesquioxihydrat, $\text{Ru}_2(\text{OH})_6$, ausfällt. Dagegen beobachtete Claus bereits im Jahre 1847, dass eine Lösung des Kaliumrutheniumsesequichlorids, $\text{Ru}_2\text{Cl}_6 \cdot 4\text{KCl}$, durch Ammoniak nicht vollständig gefällt wird. Dampf man nämlich die von dem gefällten Rutheniumsesequioxihydrat getrennte Lösung ein, so erhält man das Chlorid einer Ammoniumbase⁵⁾, welches aber von Claus nicht näher untersucht wurde. Auch bei Behandlung von Rutheniumdioxihydrat, $\text{Ru}(\text{OH})_4$, mit Ammoniak scheint sich eine Rutheniumbase zu bilden. Es entsteht zuerst eine dunkel gefärbte Lösung, welche bei erneutem Ammoniakzusatz violettroth wird und einen gelbbraunen Niederschlag abscheidet. Die von dem Niederschlag getrennte Lösung scheint eine ammoniakalische Ruthenbase zu enthalten, die aber noch nicht untersucht ist. Bis jetzt sind nur zwei Basen des Rutheniums genau bekannt, die Ruthenodiammonium-, $\text{Ru}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{NH}_3$ und die Ruthenomonoammoniumbase, $\text{Ru}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{NH}_3$, welche sich beide von dem unbekannten Rutheniumchlorür ableiten und ebenfalls von Claus¹⁰⁾ dargestellt wurden. Nur die Salze der ersteren sind genauer untersucht. Versetzt man eine concentrirte Lösung des Rutheniumkaliumchlorids, $\text{RuCl}_4 \cdot 2\text{KCl}$ [$\text{Ru}_2\text{Cl}_6(\text{NO})_2 \cdot 4\text{KCl}$, Joly³⁹⁾], mit Ammoniak, so entsteht ein isabelfarbiger Niederschlag. Dieser Niederschlag ist das Chlorid der Diammoniumbase, $\text{RuCl}_2 \cdot 4\text{NH}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$, und dient als Ausgangsmaterial zur Herstellung beider Basen und ihrer Salze. (Um diese Bildung eines Oxydsalzes aus einem Oxydsalz zu erklären, nimmt Claus an, dass in der Lösung durch das überschüssige Ammoniak eine Reduction des Chlorids zu Chlorür stattfindet.) Die Gewinnung dieses Chlorids ist unten näher beschrieben.

I. Ruthenodiammoniumverbindungen. 1) Die Base, $\text{Ru}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{NH}_3$. Digerirt man die Lösung des Chlorids längere Zeit mit frisch gefälltem Silberoxyd, so erhält man eine gelbe, stark alkalische, die Schleimhäute angreifende Lösung, welche beim Eindampfen unter Ammoniakverlust in $\text{Ru}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{NH}_3$ übergeht. Die ursprüngliche Lösung zieht aus der Luft Kohlensäure an und treibt Ammoniak aus Ammoniumsalzen aus. Gegen Metallsalzlösungen verhält sich diese Base wie Kalilauge. Die in Kalilauge löslichen Oxydhydrate sind auch in diesem Fällungsmittel löslich, während die in Ammoniak löslichen Oxydhydrate von der Base nicht gelöst werden^{10) 14)}. Die Salze der Base erhält man durch Doppelzersetzung der Lösung des Chlorids mit Silbersalzen oder durch Neutralisation der Base mit Säuren. 2) Das Carbonat, $\text{RuCO}_3 \cdot 4\text{NH}_3 + 5\text{H}_2\text{O}$. Eine Lösung dieses Salzes erhält man durch längeres Erhitzen der Lösung des Chlorids der Base mit Silbercarbonat. Nachdem man von dem entstandenen Chlorsilber abfiltrirt hat, sättigt man das Filtrat mit Kohlensäure. Aus der Lösung krystallisiren beim freiwilligen Verdunsten luftbeständige, hellgelbe, rhombische Prismen, welche alkalisch reagiren. Das Salz ist in kaltem Wasser leicht, in Alkohol nicht löslich. 3) Das Chlorid, $\text{RuCl}_2 \cdot 4\text{NH}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$, wird am zweckmässigsten aus dem Rutheniumammoniumchlorid, $\text{RuCl}_4 \cdot 2\text{NH}_4\text{Cl}$ [$\text{Ru}_2\text{Cl}_6(\text{NO})_2 \cdot 4\text{NH}_4\text{Cl}$, Joly³⁹⁾], gewonnen und dient als Ausgangsmaterial zur Herstellung der Basen und der übrigen Salze, Claus¹⁴⁾ giebt zur Gewinnung dieses Salzes folgende Vorschrift: Man löst 16 g des Rutheniumammoniumchlorids in 250 ccm Wasser, fügt 500 ccm Ammoniakflüssigkeit vom spec. Gew. 0,98 und 16 g Ammoniumcarbonat hinzu und kocht bis die dunkel kirschrothe Lösung hellgelb geworden ist. Hierauf dampft man die Lösung zur Trockne. Die erhaltene Salzmasse wird mit wenig Wasser (16 ccm) behandelt und so lange mit schwachem Weingeist ausgewaschen, bis kein freier Salmiak mehr vorhanden ist. Den getrockneten Rückstand löst man in 60 ccm Wasser, welches etwas Ammoniumcarbonat enthält, erhitzt zum Sieden, filtrirt heiss und lässt krystallisiren. Das vollkommen reine Salz bildet durchsichtige, schiefe rhombische, flache Prismen von goldgelber Farbe. Die grösseren Krystalle haben einen Stich ins Orangefarbene. In Wasser ist das Salz leicht, in Alkohol nicht löslich¹⁰⁾. Die Lösung schmeckt salzig, zusammenziehend und ist neutral. Kalilauge entbindet in der Kälte und bei schwachem Erhitzen kein Ammoniak aus

der Lösung, Kaliumsulfidlauge wirkt dagegen zersetzend. Beim Erhitzen auf 120° zersetzt sich das Salz unter Zurücklassung von reinem Ruthenium. 4) Das Niträt, $\text{Ru}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{NH}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$. Dies Salz wird aus dem Chlorid durch Wechselsersetzung mit Silbernitrat erhalten. Es bildet kleine, stark glänzende, schwefelgelbe, rhombische Prismen. Dieselben sind in kaltem Wasser schwer, in heissem leicht löslich. Die Krystalle haben salpeterartigen Geschmack. Beim Erhitzen schmelzen sie und verpuffen, wobei das Ruthenium umhergeschleudert wird. 5) Das Platinchlorid-Doppelsalz ¹⁴⁾, $\text{RuCl}_2 \cdot 4\text{NH}_3 \cdot \text{PtCl}_4$, wird durch Platinchlorid aus der Lösung des Chlorids gefällt. Es bildet mikroskopische, prismatische Nadeln. 6) Das Quecksilberchlorid-Doppelsalz, $\text{RuCl}_2 \cdot 4\text{NH}_3 \cdot \text{HgCl}_2$, erhält man nach Gibbs ¹⁶⁾ durch Versetzen einer Lösung des Chlorids der Base mit Quecksilberchloridlösung. Es entsteht ein gelber, krystallinischer Niederschlag. Die Fällung des Rutheniums in Form des Doppelsalzes ist beinahe vollständig. Das Salz ist fast unlöslich in kaltem, löslich in siedendem Wasser. Beim Glühen der Verbindung erhält man silberweissen Rutheniumschwamm. 7) Das Sulfat, $\text{RuSO}_4 \cdot 4\text{NH}_3 + 4\text{H}_2\text{O}$, erhält man durch Wechselsersetzung des Chlorids mit Silbersulfatlösung. Lässt man die Lösung über Schwefelsäure verdunsten, so krystallisieren goldgelbe, durchsichtige, rhombische Tafeln, welche an der Luft unter Wasserverlust verwittern und dabei metallischen Glanz annehmen. Das Salz ist in Wasser leicht, in Weingeist nicht löslich.

II. Ruthenomon ammoniumverbindungen. Es wurde von Claus ^{10) 14)} nur die Base hergestellt und untersucht. Die Salze sind etwas dunkler gefärbt als die Diammoniumsalze und werden durch Sättigen der Base mit Säuren erhalten. Die Base, $\text{Ru}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{NH}_3 + 4\text{H}_2\text{O}$, erhält man beim Verdunsten einer Lösung der Diammoniumbase im Vacuum über Schwefelsäure. Sie bildet eine dunkelgelbe, poröse, schwammige, aus krystallinischen Flittern bestehende, hygroskopische Masse. An der Luft zieht sie begierig Kohlensäure und Feuchtigkeit an und zerfließt zu einer braunen, dicken Flüssigkeit, welche sehr ätzend wirkt. Beim Erhitzen im Wasserstoffstrom zersetzt sie sich unter Erglühen und Umherschleudern des reducirten Metalles.

Joly ³⁹⁾, welcher dem von Claus als Ausgangsmaterial benutzten Rutheniumsalmiak, $\text{RuCl}_4 \cdot 2\text{NH}_4\text{Cl}$, die Zusammensetzung $\text{Ru}_2\text{Cl}_6(\text{NO})_2 \cdot 4\text{NH}_4\text{Cl}$ zuschreibt, kündigt eine erneute Untersuchung der Rutheniumbasen und ihrer Salze an.

W. F.

Rutheniumchloride. 1) Rutheniumchlorür, RuCl_2 , erhält man nach Claus ³⁾ durch Erhitzen von fein vertheiltem Ruthenium unter öfterem Umrühren in Chlorstrom. Anfangs entwickelt sich ein gelber Rauch, später sublimirt Sesquichlorid, Ru_2Cl_6 . Nach zweistündigem Glühen erhält man das Chlorür als schwarze, krystallinische Masse, welche an Wasser etwas Sesquichlorid abgibt. Das Chlorür selbst ist in Wasser, Säuren und Alkalien unlöslich. Eine wässrige Lösung dieser Verbindung entsteht wahrscheinlich nach Claus ^{2) 3)} bei Behandlung der Lösung eines Sesquichlorids mit Reductionsmitteln, wie Schwefelwasserstoff, Zink oder Quecksilbercyanid. Man erhält eine lasurblaue Flüssigkeit. Wurde die Reduction mit Schwefelwasserstoff vorgenommen, so erfolgt dieselbe unter gleichzeitiger Abscheidung eines schwarzbraunen Niederschlages, welcher auf 2 At. Metall statt 3, 4 und mehr Atome Schwefel enthält. Die lasurblaue Lösung ist in der Kälte beständig; Alkalien fällen aus ihr nicht RuO , sondern $\text{Ru}_2(\text{OH})_6$. Raucht man die Lösung ab, so geht ihre Farbe in diejenige der Chromchlorürlösung über. Diese letztere, ebenso wie die lasurblaue Flüssigkeit werden beim Erhitzen mit Salpetersäure gelb, indem Lösungen des Sesquichlorids entstehen. Beim Erhitzen mit Salzsäure oder schwefliger Säure wird die blaue Lösung farblos. Doppelsalze des Chlorürs mit Alkalichloriden sind nicht bekannt. Erhitzt man ein Gemenge von Ruthenium mit Alkalichlorid im Chlorstrom, so entstehen nur Sesquichloriddoppelsalze (Joly ³⁹⁾).

2) Rutheniumsesquichlorid, Ru_2Cl_6 . Man löst nach Claus ³⁾ Rutheniumsesquioxhydrat, $\text{Ru}_2(\text{OH})_6$, oder nach Joly ³⁹⁾ Rutheniumtetroxyd, RuO_4 , in Salzsäure auf. Man erhält [in letzterem Falle unter Chlorentwicklung ^{10) 39)}] eine braune Lösung des Sesquichlorids. Wird diese Flüssigkeit zur Trockne abgeraucht, so entsteht eine pomeranzengelbe, zerfließliche Salzmasse. Dieselbe ist in Wasser und Weingeist, unter Zurücklassung eines Oxychlorids (dessen Zusammensetzung nicht angegeben ist), mit rothgelber Farbe löslich ³⁾. Beim Erhitzen, ebenso nach längerem Stehen in der Kälte, zersetzt sich die Lösung. Sie färbt sich hierbei dunkelbraun bis schwarz, manchmal auch kirschroth, während sich ein schwarzes Pulver, theils aus Oxychlorid ³⁾, theils aus Sesquioxhydrat bestehend ^{2) 4)}, abscheidet. Diese trübe Lösung hat eine so starke Färbekraft, dass 1 mg davon genügt, um 500 ccm Wasser fast undurchsichtig zu machen ²⁾. Kalium- und

Ammoniumchlorid geben nur in concentrirten Lösungen dunkelbraune, krystallinische Niederschläge³⁾. Folgende Doppelsalze des Sesquichlorids mit anderen Chloriden sind bekannt:

Das Ammoniumsalz, $\text{Ru}_2\text{Cl}_6 \cdot 4\text{NH}_4\text{Cl}$. Um diese Verbindung zu erhalten, versetzt man eine Lösung von Rutheniumsesquioxhydrat in Salzsäure mit Salmiak und engt unter geringem Salpetersäurezusatz ein³⁾. Das Salz krystallisirt nur schwer aus seiner Lösung; in krystallisirtem Zustande ist es aber in Salmiaklösung unlöslich³⁾. Es bildet ein braunes, dem Kalisalz ähnliches Krystallpulver. In Wasser ist es schwer löslich.

Das Bariumsalz konnte nicht krystallisirt erhalten werden. Beim Eindampfen einer mit Bariumchlorid versetzten Lösung des Sesquichlorids entsteht eine zerfliessliche Masse, welche an Alkohol Sesquichlorid abgiebt³⁾.

Das Kaliumsalz, $\text{Ru}_2\text{Cl}_6 \cdot 4\text{KCl}$. Zur Darstellung dieses Salzes löst man Rutheniumsesquioxhydrat in Salzsäure und raucht zur Trockne ab. Die schmutzig grüne Masse nimmt man mit Wasser auf, filtrirt und versetzt das Filtrat mit concentrirter Chlorkaliumlösung. Es entsteht ein anscheinend homogener, brauner, krystallinischer Niederschlag. Die mikroskopische Untersuchung zeigt indessen, dass derselbe vorwiegend aus cubischen, orangefarbenen Krystallen besteht, denen wenige octaëdrische, gelbe, durchsichtige, ferner einige prismatische, dunkelblaue Kryställchen und sehr wenige amorphe, undurchsichtige Körnchen beigemengt sind. Die prismatischen und octaëdrischen Kryställchen lassen sich durch Waschen mit schwach salzsaurem Wasser, und die Körnchen durch Schlämmen mit Wasser entfernen. Die Analyse des so gereinigten und bei 200° im Chlorstrome getrockneten Salzes ergab die durch die Formel ausgedrückte Zusammensetzung³⁾. Das Salz bildet ein braunes, ins Violette spielendes Krystallpulver, welches, wenn es fein zerrieben wird, eine gelbe Farbe annimmt. In schwefliger Säure ist es fast unlöslich, färbt sich aber bei Behandlung mit dieser Säure oberflächlich pomeranzengelb. In kaltem Wasser ist es schwer, in siedendem etwas leichter löslich. In krystallisirtem Zustande ist es in 80 proc. Alkohol völlig unlöslich, indessen wird es selbst aus einer concentrirten wässerigen Lösung durch Alkoholzusatz nur unvollkommen gefällt. Mengt man das Salz mit einem in Alkohol löslichen Chlorid und digerirt nun längere Zeit mit Alkohol, so löst sich um so mehr des Doppelsalzes auf, je mehr von dem alkoholischen Chlorid vorhanden ist. In einer concentrirten Lösung von Chlorammonium ist das Salz völlig unlöslich³⁾.

Das Natriumsalz konnte nicht krystallisirt erhalten werden. Beim Eindampfen eines Gemisches von Kochsalz- und Rutheniumsesquichloridlösung erhält man eine zerfliessliche, in Alkohol und Wasser leicht lösliche Masse^{3) 4)}.

Verbindungen des Rutheniumsesquichlorids mit Stickstoffoxyd (Joly³⁹⁾).

Erhitzt man nach Joly die Lösung des Sesquichlorids mit Salpetersäure, so wird die Lösung rothviolett und unkrystallisirbar, und giebt mit Alkalichloriden Doppelsalze von der allgemeinen Formel $\text{Ru}_2\text{Cl}_6(\text{NO})_2 \cdot 4\text{MeCl}$. In der Kälte wirkt Salpetersäure nicht auf das Sesquichlorid ein. Auch durch Erhitzen der Sesquichloridsalze in einem Strom von Stickstoffdioxid erhält man diese Verbindungen (s. oben). Dieselben sind nach Joly identisch mit den rothen Rutheniumchloridverbindungen, denen Claus die allgemeine Formel $\text{RuCl}_4 \cdot 2\text{MeCl}$ giebt (s. diese unten). [Das Verhalten der Sesquichloridlösungen gegen Silbernitrat spricht ebenfalls für die Ansicht Joly's. Silbernitrat giebt in der Lösung eines Sesquichloridsalzes einen schwarzen Niederschlag; trennt man denselben nicht von der Lösung, so wird er allmählig weiss, und die überstehende Flüssigkeit färbt sich kirschroth (Claus⁵⁾). Hier bewirkt augenscheinlich die Salpetersäure des Silbernitrate die Bildung eines Claus'schen rothen Salzes, d. h. nach Joly einer Stickstoffoxydverbindung des Sesquichlorids.] Kaliumchlorat, welches das Ruthenium aus den Lösungen seiner Sesquichloridsalze beim Erwärmen völlig in Gestalt von Tetroxyd, RuO_4 , austreibt, wirkt auf diese Verbindungen nicht ein. Joly stellte folgende Salze dar:

Das Ammoniumsalz, $\text{Ru}_2\text{Cl}_6(\text{NO})_2 \cdot 4\text{AmCl}$, erhält man aus dem Natriumsalz, indem man eine heisse Lösung desselben mit Chlorammonium versetzt. Beim Erkalten krystallisirt das von Claus als Ammonium-Rutheniumchlorid (s. unten) beschriebene rothe Salz aus, welches nach der Analyse die durch obige Formel ausgedrückte Zusammensetzung hat.

Das Kaliumsalz, $\text{Ru}_2\text{Cl}_6(\text{NO})_2 \cdot 4\text{KCl}$. Man löst die durch Schmelzen von Ruthenium mit Kali und Salpeter erhaltene Masse in Salzsäure, engt die Lösung

etwas ein, und entfernt durch Krystallisation überschüssiges Chlorkalium und Salpeter. Aus der Mutterlauge krystallisiren, nach nochmaliger Concentration, $\text{Ru}_2\text{Cl}_6 \cdot 4\text{KCl}$ und $\text{Ru}_2\text{Cl}_6(\text{NO})_2 \cdot 4\text{KCl}$. Letzteres Salz wird durch Umkrystallisiren von ersterem befreit. Es bildet schwarze, in dünner Schicht durchscheinende Krystalle; dieselben leiten sich von einem orthorhombischen Prisma ab (Reguläroctaëder, wie Claus sie beobachtet haben will, kommen nach Joly nicht vor. Allerdings haben die Krystalle häufig das Aussehen von Reguläroctaëdern; ihr Verhalten gegen polarisirtes Licht lässt indessen keinen Zweifel über ihre Natur.) Das Salz ist in Wasser ziemlich leicht löslich. Die Lösung ist violettroth.

Das Natriumsalz, $\text{Ru}_2\text{Cl}_6(\text{NO})_2 \cdot 4\text{NaCl} + 6\text{H}_2\text{O}$, wird auf demselben Wege wie das Kaliumsalz erhalten. Da es sehr leicht in Wasser löslich ist, muss es, zur Reindarstellung, sehr oft umkrystallisirt werden. Es ist im Aussehen dem Kalisalz sehr ähnlich.

3) Rutheniumchlorid, RuCl_4 . Weder durch Behandlung mit Königswasser, noch mit Salzsäure und Kaliumchlorat lässt sich das Sesquichlorid in ein höheres Chlorid verwandeln. Wie schon erwähnt, entweicht in letzterem Falle Rutheniumtetroxyd (Claus⁹). Löst man dagegen das Claus'sche Rutheniumoxydhydrat, $\text{Ru}(\text{OH})_4$, in Salzsäure auf, so soll¹⁰) eine Lösung des Chlorids, RuCl_4 , entstehen. Dieselbe ist anfangs gelb, wird aber beim Concentriren roth und hinterlässt beim Eindampfen ein braunrothes Salz, welches mit Chlorkalium verunreinigt ist (herrührend von einem Alkaligehalte des mit Kalilauge gefällten Oxydhydrats). In Wasser und Weingeist ist das Salz leicht löslich. Nach Eichler¹¹) bildet es nur schwierig mit Kaliumchlorid ein Doppelsalz; nach Claus bildet es dagegen mit Alkalichloriden krystallisirende Doppelverbindungen von der allgemeinen Formel $\text{RuCl}_4 \cdot 2\text{MeCl}$, Joly¹²), welcher diese Salze einer erneuten Untersuchung unterwarf, bestreitet deren Existenz. Nach seinen, unter einander sehr übereinstimmenden Analysen sind die hier beschriebenen Claus'schen rothen Salze Stickstoffoxydverbindungen des Sesquichlorids (s. oben), und es kommt ihnen die

allgemeine Formel $\text{Ru}_2\text{Cl}_6(\text{NO})_2 \cdot 4\text{MeCl}$ zu. Claus hatte den Gehalt an Stickstoffoxyd übersehen; er unterliess es eine Chlorbestimmung in den Salzen zu machen, sondern berechnete den Chlorgehalt aus der Differenz der Analyse. In Folge des geringen Unterschiedes zwischen dem Molekulargewicht des Stickstoffoxyds und dem Atomgewicht des Chlors stimmt der Gehalt an Ruthenium und an Alkalimetall auf beide Formeln. Das von Claus zur Darstellung der hierher gehörigen Salze benutzte sogenannte Rutheniumoxydhydrat, $\text{Ru}(\text{OH})_4$, ist nach Joly ebenfalls eine Stickstoffoxyd enthaltende Verbindung (s. auch die Darstellung dieses Hydrats). Da diese Verhältnisse noch nicht genügend aufgeklärt erscheinen, sind die von Claus dargestellten Doppelsalze hier beschrieben unter Benutzung der Claus'schen Formeln.

Das Ammoniumsalz, $\text{RuCl}_4 \cdot 2\text{NH}_4\text{Cl}$. Man versetzt eine Lösung von Rutheniumoxydhydrat in Salzsäure mit Salmiak, dampft ein und lässt krystallisiren¹³). Die Verbindung bildet eine rothe, aus prismatischen Krystallen bestehende Masse. Beim langsamen Verdunsten einer concentrirten Lösung erhält man grössere, dunkel kirschrothe Octaëder, welche dem Rhodiumsalz, $\text{Rh}_2\text{Cl}_6 \cdot 6\text{NH}_4\text{Cl} + 3\text{H}_2\text{O}$, sehr ähnlich sind¹⁴).

Das Kaliumsalz, $\text{RuCl}_4 \cdot 2\text{KCl}$. Dies Salz ist nach Claus⁹)¹⁰) identisch mit dem von Berzelius⁷) beschriebenen Kalium-Iridiumsesquichlorid, $\text{Ir}_2\text{Cl}_6 \cdot 6\text{KCl}$. Claus stellte das Salz auf dieselbe Weise wie das Ammoniumsalz aus dem Oxydhydrat dar. Der bereits unter der Joly'schen Formel, $\text{Ru}_2\text{Cl}_6(\text{NO})_2 \cdot 4\text{KCl}$, beschriebenen Darstellungsweise bediente sich Claus ebenfalls, um das Salz direct aus metallischem Ruthenium zu gewinnen¹⁰). Nach ihm ist dieses Salz dimorph. Gewöhnlich bildet es rothe, wasserfreie Reguläroctaëder. Einmal wurde es aber als rothe Krystallmasse erhalten, deren mikroskopische Untersuchung bei 300 facher Vergrösserung erkennen liess, dass dieselbe aus durchsichtigen, rosenrothen, mit zugespitzten Endflächen versehenen, hexagonalen Prismen bestand³). In Wasser ist das Salz sehr leicht zu einer violettrothen Flüssigkeit löslich; in 70 proc. Alkohol ist es unlöslich, sehr schwer löslich in einer concentrirten Lösung von Salmiak. Alkohol fällt es indessen nur unvollständig aus seiner wässrigen Lösung. Alkalien geben erst beim Abdampfen einen gelbbraunen, gelatinösen Niederschlag, welcher sehr viel Alkali enthält, und beim Erhitzen im Platinlöfel unter plötzlichem Erglühen schwach explodirt. (Diese Verpuffung ist wohl dem von Joly erkannten Stickstoffoxydgehalt zuzuschreiben!) Ammoniak und Ammoniumsalze scheiden beim Concentriren einen isabellfarbenen Niederschlag des Chlorids der

⁹) Ann. Phys. 13, S. 477.

Diammoniumbase, $\text{RuCl}_2 \cdot 4\text{NH}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$, ab. Beim Erhitzen geht das Kaliumrutheniumchlorid unter Chlorverlust und unter Reduction eines Theiles des Rutheniums zu Metall in Chlorsalz über (Claus). Mit Luteokobaltchlorid giebt das Rutheniumchlorid nach Gibbs¹⁶⁾ ein leicht lösliches Doppelsalz, welches nicht näher beschrieben ist.

W. F.

Rutheniumcyanide. 1) Rutheniumsescuicyanid, Ru_2Cy_6 . Erhitzt man nach Claus⁵⁾ eine Lösung des Ruthenocyanalkaliums, $\text{K}_2\text{Ru}_2\text{Cy}_{12}$, mit Salzsäure, so entweicht Cyanwasserstoff und es entsteht ein tief violettblauer Niederschlag des Sesquicyanids. Auch die Entfärbung einer Lösung von Rutheniumsescuichlorid-Chlorkalium durch Ferrocyankalium ist nach demselben Autor der Bildung von Sesquicyanid zuzuschreiben.

2) Rutheniumcyanid, RuCy_4 . Leitet man nach Claus⁵⁾ in eine Lösung des Ruthenocyanalkaliums Chlor, so wird die Flüssigkeit durch das entstandene Cyanid braunlich gefärbt. Die Verbindung konnte nicht krystallisiert erhalten werden. Aus der Lösung fällt Salzsäure einen flockigen, braunen Niederschlag, den Claus nicht näher beschreibt.

3) Ruthenocyanwasserstoffsäure, $\text{H}_3\text{Ru}_2\text{Cy}_{12}$. Versetzt man eine Lösung des Kalisalzes der Säure mit Salzsäure und dann mit Aether, so erhält man einen schneeweißen, perlmutterglänzenden, aus schuppigen Blättchen bestehenden Niederschlag der Säure; dieselbe schmeckt zusammenziehend, sauer. Die Krystalle sind luftbeständig und wasserfrei; in Wasser und Weingeist sind sie leicht löslich, in Aether unlöslich; beim Trocknen an der Luft bekommen die Krystalle einen schwach bläulichen Stich (Claus⁵⁾). Das Kaliumsalz, $\text{K}_2\text{Ru}_2\text{Cy}_{12} + 6\text{H}_2\text{O}$, erhielt Claus durch Schmelzen von Ruthenium-Ammoniumchlorid, $\text{RuCl}_4 \cdot 2\text{AmCl}$, mit Cyankalium. Das Salz ist wie das entsprechende Osmiumsalz isomorph mit dem gelben Blutlaugensalz, mit dem es in allen Verhältnissen zusammenkrystallisiert. Es bildet durchsichtige, weisse (Martius¹³⁾), quadratische Tafeln, deren Kanten durch Pyramidenflächen abgestumpft sind. Die Lösung giebt mit Eisenoxydulsalzlösungen einen hell violettblauen, mit Eisenoxydsalzen einen dunkel violettblauen, mit Kupfersulfat einen rothbraunen, mit Quecksilberoxydulnitrat, Bleiacetat und Zinksulfat einen weissen Niederschlag. Platinchloridzusatz färbt die Flüssigkeit dunkelbraun.

W. F.

Rutheniumjodid, Ru_2J_6 . Versetzt man eine Lösung von Rutheniumsescuichlorid-Chlorkalium mit Jodkalium, so entsteht nach Claus⁵⁾ ein schwarzer Niederschlag des Jodids.

W. F.

Rutheniumlegirungen. Mit Blei legirt sich das Ruthenium nicht. Schmilzt man es bei hoher Temperatur mit Blei zusammen, so löst es sich auf und scheidet sich beim Erkalten aus der Schmelze krystallinisch ab. Zieht man nach dem Erkalten das Blei mit Säuren aus, so bleibt das Ruthenium als glänzendes, krystallinisches, in Säuren, selbst in Königswasser unlösliches, krystallinisches Pulver zurück (Debray²⁹⁾). — Mit Iridium erhielten Deville u. Debray⁹⁾ eine Legirung, welche auf 8 Thle. Ruthenium 1 Thl. Iridium enthielt; dieselbe hat das spec. Gew. 14. — Mit Zink verbindet sich das Ruthenium wie das Rhodium unter starker Wärmeentwicklung zu einer, hexagonale Prismen bildenden Legirung⁹⁾. Behandelt man dieselbe mit Salzsäure, so bleibt ein schwarzer, amorpher Rückstand, welcher sich beim Erhitzen auf 300° unter lebhaftem Erglühen, wahrscheinlich in eine isomere Modification verwandelt. Vor dieser Umwandlung ist die Legirung durch Königswasser angreifbar, danach aber hat sie metallisches Aussehen angenommen und ist in Königswasser unlöslich. Platin, welches nur 1 bis 2 Proc. Ruthenium enthält, zeigt, nachdem es mit Zink legirt ist, bei gleicher Behandlungsweise der Legirung, noch sehr deutlich das beschriebene thermische Phänomen (Deville und Debray³²⁾). — Mit Zinn bildet das Ruthenium eine Legirung von constanter Zusammensetzung, RuSn_2 . Dieselbe erhält man beim Zusammenschmelzen von Ruthenium mit der 10- bis 15fachen Menge Zinn. Zieht man das erkaltete Schmelzproduct mit Salzsäure aus, so bleibt die Verbindung in nadelförmigen Krystallen zurück. Sie bildet prachttvolle Würfel von 90° (Deville und Debray⁹⁾), welche die Flächen des Dodekaeders zeigen²⁴⁾. Glüht man sie im Kohlenschiffchen in einem Porzellanrohr unter Ueberleiten von Chlorwasserstoff, so entweicht das Zinn als Chlorid und reines, krystallisiertes Ruthenium bleibt zurück.

W. F.

Rutheniumoxyde. Nach Claus existiren folgende Sauerstoffverbindungen des Rutheniums: Das Monoxyd, RuO , das Sesquioxyd, Ru_2O_3 , das Dioxyd, RuO_2 , das Trioxyd, RuO_3 , und das Tetroxyd, RuO_4 . Debray u. Joly³⁷⁾³⁸⁾ konnten indessen bei neueren Untersuchungen keine sauerstoffärmere Verbindung als das Dioxyd

erhalten und bezweifeln, dass Claus das Monoxyd und Sesquioxyd in Händen hatte. Nach ihnen existiren vier Oxyde des Rutheniums: Das Dioxyd, RuO_2 , das Ruthensäureanhydrid, RuO_3 , das Heptaruthensäureanhydrid, Ru_2O_7 , und das Hyperruthensäureanhydrid, RuO_4 . Ausser diesen erhielten sie noch Sauerstoffverbindungen von der Zusammensetzung Ru_2O_5 und Ru_4O_9 , welche sie aber als Gemenge von RuO_2 und RuO_3 auffassen. Die Anhydride der Ruthensäure und Heptaruthensäure sind in freiem Zustande nicht bekannt; dagegen existiren wohl charakterisirte, beständige Salze dieser Säuren, welche den Manganaten und Permanganaten zwar nicht isomorph, aber in ihren chemischen Eigenschaften sehr ähnlich sind und ihnen in der Zusammensetzung entsprechen.

1) Rutheniummonoxyd, RuO . Zur Darstellung dieses Oxyds glüht man nach Claus³⁾ Rutheniumchlorür (?) mit etwas mehr als 1 Aeq. calcinirter Soda gemengt im Kohlensäurestrom und zieht die erkaltete Masse mit Wasser aus. Die Lauge ist durch etwas in Lösung gegangenes Ruthenium blaugrün gefärbt. Das Monoxyd bleibt als schwarzgraues, metallisch aussehendes, in Säuren unlösliches Pulver zurück. Durch Wasserstoff wird es bei gewöhnlicher Temperatur reducirt. Ein Hydrat dieses Oxyds konnte nicht erhalten werden. Ausser den bisher bekannten Rutheniumbasen, welche sich, wie es scheint, von diesem Oxyd ableiten, ist nur ein Salz des Monoxyds, das Ruthenium-Kaliumsulfat, bekannt. Kocht man eine Lösung des Rutheniumsesequichlorid-Chlorkaliums, $\text{Ru}_2\text{Cl}_6 \cdot 4\text{KCl}$, mit Kaliumsulfat, so nimmt die rothe Farbe der Lösung an Intensität zu, und es entsteht ein isabelfarbener Niederschlag von Ruthenium-Kaliumsulfat, $\text{RuSO}_3 \cdot \text{K}_2\text{SO}_3$. Die Analyse ergab im Mittel 29,34 Proc. Ru (Theorie 29,98 Proc.) (Claus).

2) Rutheniumsesequioxyd, Ru_2O_5 . Glüht man pulverförmiges Ruthenium stark in einem Platintiegel, so nimmt das Metall nach Claus²⁾ rasch 18,49 Proc. Sauerstoff auf und wird schwarz. Die Sauerstoffaufnahme nimmt dann nur noch langsam zu, bis sie 23 bis 24 Proc. erreicht hat und die Masse zu schwarzblauem Sesquioxyd geworden ist (Claus³⁾) (Theorie $\text{Ru}_2\text{O}_5 = 23,64$ Proc.). Allein bei weiterem Glühen wird auch jetzt noch sehr langsam Sauerstoff aufgenommen, ohne dass die Masse vollkommen in Dioxyd übergeht. Nach Debray u. Joly³⁸⁾, welche bei gleicher Behandlung des Rutheniums eine Sauerstoffaufnahme von 23,19 Proc. beobachteten, ist diese schwarzblaue Masse ein Gemenge von Ruthenium und Rutheniumdioxyd. Zur Unterstützung dieser Behauptung erwähnen sie, dass das Dioxyd nach 10 Stunden langem Glühen im Vacuum oder in einer Stickstoffatmosphäre direct in Metall und Sauerstoff zerfällt, ohne eine sauerstoffärmere Verbindung zu bilden.

Das Hydrat des Sesquioxyds, $\text{Ru}_2(\text{OH})_6$, erhält man nach Claus³⁾ als schwarzbraunes Pulver durch Fällen einer Lösung des Sesquichlorids mit Alkali, Alkalicarbonat, -Phosphat oder -Borat. Selbst nach mehrtägigem Waschen hält das Hydrat noch ca. 1 Proc. Alkali zurück. Beim Erhitzen erglüht es plötzlich und verliert sein Wasser. Von Wasserstoff wird es bei gewöhnlicher Temperatur nicht völlig reducirt. In Säuren löst es sich mit pomeranzengelber Farbe auf; in Alkalien ist es nicht, in Ammoniak sehr wenig löslich³⁾. Den schwarzen Niederschlag, welcher beim Neutralisiren einer alkalischen Lösung des Kaliumruthenats mit Salpetersäure entsteht, hielt Claus³⁾ ebenfalls für Sesquioxydhydrat, nach Debray u. Joly³⁸⁾ besteht derselbe dagegen aus $\text{Ru}_2\text{O}_5 + 2\text{H}_2\text{O}$ (s. Kaliumruthenat).

Von Salzen des Sesquioxyds mit Oxyssäuren sind nur zwei bekannt; es sind dies die Doppelsalze des Rutheniumnitrits mit Kalium- und Natriumnitrit: $\text{Ru}_2(\text{NO}_2)_6 \cdot 6\text{KNO}_2$ und $\text{Ru}_2(\text{NO}_2)_6 \cdot 6\text{NaNO}_2$ [Gibbs¹⁶⁾, Claus¹⁵⁾, Lang¹⁷⁾]. Man erhält eine orangegelbe Lösung dieser Salze, wenn man die Lösung eines Sesquichlorids mit Alkalinitrit versetzt. Beide sind in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich. Versetzt man die durch Kaliumcarbonat alkalisch gemachte Lösung des Kaliumsalzes mit wenig farblosem Schwefelammonium, so geht die gelbe Farbe der Lösung in Carmoisinroth über¹⁶⁾ (s. a. ¹⁸⁾). Lea¹⁸⁾ konnte diese Reaction nicht erhalten.

3) Rutheniumdioxyd, RuO_2 . Man erhält diese Verbindung durch Glühen von Schwefelruthenium oder von Rutheniumsulfat, $\text{Ru}(\text{SO}_4)_3$, an der Luft als metallisch glänzende, graue, in Blau und Grün schillernde Partikelchen (Claus³⁾, oder als krystallinisches Sublimat beim Rösten von Ruthenium haltigem Osmiridium in einer Porzellanröhre (Fremy⁴⁾). Ebenfalls als Sublimat erhält man nach Deville und Debray⁹⁾ ²⁴⁾ ²⁷⁾ dieses Oxyd beim Glühen des Metalles im Sauerstoffstrom. Es gelingt aber auf diesem Wege nicht, sämmtliches Ruthenium in Dioxyd überzuführen; man erhält immer nur ein Gemenge von Dioxyd und Metall; ein kleiner Theil des ersteren sublimirt²⁸⁾. Nach den letztgenannten beiden Autoren²⁹⁾ beruht diese Sublimation auf der vorübergehenden Bildung des flüch-

tigen Tetroxyds, RuO_4 . Schmilzt man z. B. Ruthenium vor der Knallgasflamme, so entweicht stets ein Theil des Metalles in Gestalt eines schwarzen Rauches von Dioxyd, wobei starker, ozonartiger Geruch auftritt. Dieser Geruch ist aber dem Tetroxyd eigenthümlich. Debray u. Joly³⁸⁾ glauben deshalb, dass bei der sehr hohen Temperatur der Knallgasflamme Tetroxyd entsteht, welches sich aber bei etwas niedriger Temperatur sofort wieder in Dioxyd und Sauerstoff zersetzt. In der That gelang es ihnen, als sie Ruthenium oder Rutheniumdioxyd im Sauerstoffstrom auf 1000° erhitzen, einen Theil des entstandenen Tetroxyds durch schnelles Abkühlen dem Zerfall zu entziehen, wodurch gleichzeitig der Beweis geliefert wurde, dass das Tetroxyd (s. u.) zu den Körpern gehört, welche nur bei sehr hoher und bei verhältnissmässig niedriger Temperatur beständig sind, sich aber bei zwischen diesen Grenzen liegenden Temperaturgraden zersetzen. Glüht man das Dioxyd 10 Stunden lang im Vacuum oder in einer Stickstoffatmosphäre auf 1000° , so zersetzt sich ein Theil zu Metall und Sauerstoff, während ein anderer Theil unverändert in schönen Krystallen sublimirt, ausserdem wird bei dieser Operation ein schwarzer Anflug einer amorphem, noch nicht untersuchten Sauerstoffverbindung erhalten. Auch hier gelang es Debray u. Joly, die vorübergehende Bildung von Tetroxyd nachzuweisen, so dass sich der Vorgang durch folgende Gleichungen ausdrücken lässt: $2 \text{RuO}_2 = \text{RuO}_4 + \text{Ru}$; $\text{RuO}_4 = \text{RuO}_2 + \text{O}_2$. Das krystallisirte Dioxyd ist nach Senarmont (Freymy⁴⁾) und Dufet (Debray und Joly³⁸⁾) dem Rutil und Zinnstein isomorph. Die Krystalle gehören dem quadratischen System an. Beobachtet wurden $\infty P.P.P\infty$. Die Krystalle sind dunkelviolet³⁸⁾ und besitzen grosse Härte⁴⁾. Spec. Gewicht = 7,2 (Deville und Debray⁹⁾). Von Wasserstoff wird das Dioxyd leicht reducirt; in schmelzendem Kali löst es sich mit brauner Farbe auf; in Säuren ist es unlöslich.

Das Hydrat des Dioxyds, $\text{Ru}(\text{OH})_4 + 3 \text{H}_2\text{O}$, ist identisch mit dem von Berzelius^{*)} beschriebenen Iridiums sesquioxidhydrat. Claus⁵⁾ erhielt es durch Versetzen einer Lösung von Rutheniumchlorid-Chlorkalium, $\text{RuCl}_4 \cdot 2 \text{KCl}$, $(\text{Ru}_2\text{Cl}_6[\text{NO}])_2 \cdot 4 \text{KCl}$ ³⁹⁾ mit Natriumcarbonat. Es entsteht ein gelatinöser, gelbbrauner Niederschlag. Um das Hydrat in grösserer Menge darzustellen, dampft Claus¹⁰⁾ eine Lösung des durch Oxydation mit Salpetersäure aus dem Sulfid erhaltenen Sulfats, $\text{Ru}(\text{SO}_4)_2$, mit Kalilauge ein. Das Hydrat scheidet sich als dunkel ockerfarbiger, schleimiger Niederschlag ab, welcher hartnäckig Alkali zurückhält. Beim Trocknen wird derselbe rostfarbig; in Säuren löst er sich mit gelber Farbe; die Lösung wird beim Eindampfen rosenroth. Erhitzt man das Hydrat auf 300° , so verliert es ohne Farbenveränderung $\frac{3}{5}$ seines Wassers. Nach Joly³⁹⁾, welcher eine erneute Untersuchung dieses Hydrats in Aussicht stellt, enthält dasselbe, wie auch die daraus dargestellten Chlorverbindungen, Stickstoffoxyd.

Salze des Dioxyds. Ausser den Chlorverbindungen, welche sich nach Claus von diesem Oxyd ableiten, deren Existenz aber nach Joly's Untersuchungen zweifelhaft ist, ist nur ein Salz des Dioxyds mit einer Oxyssäure, das Sulfat, $\text{Ru}(\text{SO}_4)_2$, bekannt. Zu seiner Darstellung wird das mit Schwefelwasserstoff aus der Lösung eines Sesquichloridsalzes gefällte braune Sulfid mit Salpetersäure oxydirt (Claus³⁾). Die pomeranzengelbe Lösung wird abgeraucht und hinterlässt das Sulfat als gelbbraune, amorphe, zerfliessliche Masse, von saurem, zusammenziehendem Geschmack. In Wasser ist das Salz leicht löslich. Durch Schwefelwasserstoff wird die Lösung nicht blau gefärbt, wie dies bei den Lösungen der Sesquichloride der Fall ist. Alkalien geben beim Eindampfen einen gelbbraunen Niederschlag des Hydrats. Beim Glühen des Sulfats hinterbleibt amorphes Dioxyd¹⁴⁾.

Die nun folgenden beiden Sauerstoffverbindungen des Rutheniums, denen die Formeln Ru_2O_5 und Ru_4O_9 zukommen, bilden nach Debray und Joly³⁷⁾ Uebergangsstufen zwischen dem Dioxyd und dem nur in Form seiner Salze, der Ruthenate, bekannten Trioxyd oder Ruthensäureanhydrid.

4) $\text{Ru}_2\text{O}_5 = \text{RuO}_2 + \text{RuO}_3$. Lässt man eine wässrige Lösung des Tetroxyds längere Zeit in einem geschlossenen Gefässe stehen, so trübt sie sich und scheidet einen schwarzen Niederschlag ab, während sich an den Gefässwänden glänzende, schwarze Schuppen absetzen. Im Innern des Gefässes herrscht von dem bei der Zersetzung frei gewordenen Sauerstoff Ueberdruck. Beim Oeffnen des Gefässes gleicht sich derselbe aus; der charakteristische Geruch der Lösung nach Rutheniumtetroxyd ist verschwunden. Der Niederschlag, wie auch die krystallinischen Schuppen bilden nach dem Trocknen bei 100° ein Oxyd von der durch obige Formel ausgedrückten Zusammensetzung. Erhitzt man die Verbindung auf 380° , so geht sie in die nächste, Ru_4O_9 , über. Auch aus verdünnten Lösungen der Ruthenate wird nach langem Stehen oder sofort durch verdünnte Säuren dieses

*) Ann. Phys. 13, S. 480.

Oxyd abgeschieden, und die Lösung enthält nun Heptaruthenat. In Salzsäure löst sich das Ru_2O_5 unter Chlorentwicklung. (Diese Chlorentwicklung entging Claus, welcher schon die Entstehung eines Niederschlages in der Lösung eines Ruthenats durch verdünnte Säuren und durch Alkohol beobachtete. Er hielt diesen Niederschlag für Sesquioxidhydrat³⁾).

5) $\text{Ru}_4\text{O}_9 = 3\text{RuO}_2 + \text{RuO}_3$. Die wässrige Lösung des Tetroxyds zersetzt sich besonders schnell, wenn man sie auf 100° erhitzt, und zwar zerfällt das Tetroxyd dabei direct in Ru_4O_9 , welches sich in glänzenden, schwarzen Schuppen abscheidet, und in Sauerstoff. Ersteres lässt sich auf 360° erhitzen, ohne weiter Sauerstoff zu verlieren. Bei 440° zerfällt es in Sauerstoff und blauviolette, amorphe Dioxyd.

6) Rutheniumtrioxyd (Ruthensäureanhydrid), RuO_3 , ist im freien Zustande nicht bekannt, dagegen existiren wohl charakterisirte, beständige Salze der Ruthensäure. Erhitzt man metallisches Ruthenium oder eine Sauerstoffverbindung desselben mit dem Oxyd oder Oxydhydrat und Nitrat oder Chlorat eines Alkalis^{2) 3)} oder Erdalkalis²⁾ gemengt in einem Silbertiegel auf helle Rothgluth, so erhält man, je nach der Art der verwendeten Base, eine gelbe oder schwarze Schmelze, welche das betreffende Salz der Ruthensäure, gemengt mit überschüssigem Nitrat und Oxyd der Base, enthält. Um die Ruthenate rein zu erhalten, geht man nach Debray u. Joly²⁸⁾ von dem Rutheniumtetroxyd, RuO_4 , aus. Diese Verbindung, welche leicht rein erhalten wird, wird durch alkalische Lösungen unter Sauerstoffentwicklung zersetzt, wobei sich, je nach den Mengenverhältnissen, entweder Ruthenate oder Heptaruthenate bilden. Der von den erwähnten Autoren zur Darstellung der Ruthenate befolgte Weg ist bei der Darstellung des Kaliumsalzes beschrieben. — Das Bariumsalz, $\text{BaRuO}_4 + \text{H}_2\text{O}$, erhält man beim Auflösen des Tetroxyds in Barytwasser. Die Lösung nimmt zuerst die grüne Farbe des Perruthenats an und es entsteht ein schwarzer, gelatinöser Niederschlag; derselbe geht unter Sauerstoffentwicklung bald in das zinnoberröthe, krystallinische Bariumruthenat über. Denselben Niederschlag erhält man durch Versetzen einer Lösung des Kaliumsalzes mit Bariumchlorid. — Das Calciumsalz, CaRuO_4 , wird durch Versetzen der Lösung von Kaliumruthenat mit Calciumchlorid erhalten. Es bildet einen schwarzen, amorphen Niederschlag. — Das Kaliumsalz, $\text{K}_2\text{RuO}_4 + \text{H}_2\text{O}$. 70 g Kali werden in 500 ccm Wasser gelöst und in die auf 60° erhitzte Lösung 50 g unter Wasser geschmolzenes Tetroxyd allmählig eingetragen. Man hält die Temperatur der Flüssigkeit so lange auf 60° , bis die Sauerstoffentwicklung beendet ist. Die dunkelorange gefärbte Lösung lässt man im Vacuum verdunsten. Es scheiden sich orthorhombische, bis zu 2 cm lange Prismen ab von metallischem, schwarzem Aussehen, welche das Licht grün reflectiren [Krystallmessungen von Dufet s. Orig.³⁰⁾ S. 1497]. Die kleineren Krystalle sind roth durchscheinend. Selbst die im Vacuum völlig getrockneten Krystalle ziehen an der Luft Feuchtigkeit und Kohlensäure an und zersetzen sich. Im Vacuum auf 106° erhitzt, erleidet das Salz noch keine Veränderung; bei 200° verliert es 6,64 Proc. Wasser (Theorie 6,88 Proc.) und kann dann auf 400° erhitzt werden, ohne sich zu zersetzen. In Wasser ist das Kaliumruthenat sehr leicht löslich. Die Lösung ist von orangegelber Farbe; sie schmeckt zusammenziehend wie Gerbsäure; organische Körper werden beim Eintauchen schwarz gefärbt, indem sie sich mit einem durch Reduction entstandenen schwarzen Oxyd überziehen (Claus³⁾). Die verdünnte Lösung verändert sich an der Luft sehr schnell. Sie nimmt die dunkelgrüne Farbe des Heptaruthenats an und es scheidet sich Ru_2O_5 ab. Verdünnte Säuren, auch Kohlensäure, ferner Chlor und Brom beschleunigen diese Zersetzung: $4\text{K}_2\text{RuO}_4 + 6\text{HCl} = 2\text{KRuO}_4 + \text{Ru}_2\text{O}_5 + 6\text{KCl} + 3\text{H}_2\text{O}$. Aus concentrirten Lösungen fallen Säuren, ebenso Chlor und Brom Heptaruthenat (s. auch Deville u. Debray²⁴⁾), welches weiter zu Ru_2O_5 und Tetroxyd zerfällt, von welchen letzteres entweicht. Im Gegensatz zu dieser Zersetzung verwandeln Alkalien in Lösung befindliche Heptaruthenate unter Sauerstoffentwicklung in Ruthenate, wobei die grüne Farbe der Lösung in Orange übergeht, $2\text{KRuO}_4 + 2\text{KOH} = 2\text{K}_2\text{RuO}_4 + \text{H}_2\text{O} + \text{O}$. — Das Magnesiumsalz, MgRuO_4 , wird durch Versetzen einer Lösung des Kaliumruthenats oder -heptaruthenats mit Magnesiumchlorid als schwarzer Niederschlag erhalten. — Das Natriumruthenat, Na_2RuO_4 , liess sich in fester Form nicht rein darstellen, da es wegen seiner leichten Löslichkeit nicht von überschüssigem Alkali befreit werden konnte. — Das Silber- und das Strontiumsalz wurden aus dem Kaliumsalz erhalten durch Wechsellösung mit Silbernitrat- resp. Strontiumchloridlösung; ersteres als schwarzer, letzteres als zinnoberröther, amorpher Niederschlag.

7) Rutheniumheptoxyd (Heptaruthensäureanhydrid), Ru_2O_7 , ist in freiem Zustande nicht bekannt. Das Kaliumsalz der Säure wurde von Deville und

Debray²⁴⁾ entdeckt, als sie zur Darstellung von Tetroxyd, Chlor durch eine alkalische Lösung des Ruthenats leiteten. Es ist nur das Kalium- und das Natriumsalz der Säure bekannt. Versucht man die Salze der alkalischen Erden durch Wechsellagerung der Lösung des Kaliumsalzes mit den Chloriden der Erdalkalien darzustellen, so erhält man wohl Niederschläge; dieselben bestehen aber aus den Ruthenaten, und die überstehende Flüssigkeit enthält Tetroxyd: $2 \text{K RuO}_4 + \text{CaCl}_2 = \text{Ca RuO}_4 + 2 \text{KCl} + \text{RuO}_4$. Um die Heptaruthenate darzustellen, leitet man Chlor in die Lösung der Ruthenate, oder man versetzt eine concentrirte Lösung der letzteren mit Säuren. Das betreffende Heptaruthenat scheidet sich in krystallinischer Form aus. Am einfachsten erhält man diese Salze durch Auflösen von Tetroxyd in Kalilauge, wobei man verhältnissmässig etwas weniger Kali nimmt wie bei der Herstellung der Ruthenate (Debray und Joly³⁸⁾). — Das Kaliumsalz, KRuO_4 . Man löst 60 g Kali in 250 ccm Wasser und erhitzt auf 60°. In diese Lösung trägt man allmählig 50 g unter Wasser geschmolzenes Tetroxyd ein. Es entwickelt sich sofort Sauerstoff und die Lösung wird durch das entstehende Heptaruthenat grün gefärbt. Nachdem sämmtliches Tetroxyd in Lösung gegangen ist und die Sauerstoffentwicklung abgenommen hat, lässt man in einem verschlossenen Gefässe erkalten. Nach dem Erkalten giesst man die dunkelrothe Flüssigkeit, welche fast nur noch Ruthenat enthält, ab und findet die Wandungen des Gefässes mit treppenförmigen Krystallen des Heptaruthenats bedeckt. Die im Vacuum auf unglasirten Porzellanplatten völlig getrockneten Krystalle verändern sich nicht an der Luft. Sie sind undurchsichtig und schwarz und bestehen nach Dufet aus quadratischen Pyramiden [genaue Messungen s. Original³⁸⁾ S. 1496]. Auf 440° erhitzt, zersetzt sich das Salz unter plötzlicher Sauerstoffentwicklung, wahrscheinlich nach folgender Gleichung: $2 \text{K RuO}_4 = \text{K}_2 \text{RuO}_4 + \text{RuO}_2 + \text{O}_2$. Lässt man in der Kälte Chlor auf das Salz einwirken, so sublimirt Tetroxyd und Chlorkalium bleibt zurück. Das Salz ist in Wasser schwer löslich. Die Lösung ist schwarzgrün und zersetzt sich schnell, besonders in einer, freies Alkali enthaltenden Flüssigkeit. — Das Natriumsalz, $\text{NaRuO}_4 + \text{H}_2\text{O}$, erhielten die Verfasser auf gleiche Weise wie das Kaliumsalz. Es ist diesem sehr ähnlich und bildet schwarze, schwer lösliche Krystalle.

8) Rutheniumtetroxyd (Ueberruthensäureanhydrid), RuO_4 . Claus³⁾ beobachtete im Jahre 1847, dass bei Behandlung von Rutheniumsesquichloridlösung mit Salzsäure und chloresauerm Kali oder mit Chlor (nicht aber mit Königswasser¹⁴⁾) ein Theil des Rutheniums mit den Wasserdämpfen überdestillirt. Er hielt anfangs diese flüchtige Verbindung für eine höhere Chlorverbindung des Rutheniums, erkannte aber bald, dass es eine flüchtige Sauerstoffverbindung sei¹²⁾. Dieselbe wird leicht gewonnen aus dem durch Schmelzen von Ruthenium mit Kali und Salpeter erhaltenen Ruthenat. Man leitet in die, in einer mit Vorlage verbundenen tubulirten Retorte befindliche, alkalische Lösung der Schmelze einen starken Chlorstrom. Durch den stattfindenden chemischen Vorgang wird so viel Wärme entwickelt, dass sich das Tetroxyd verflüchtigt und in der gekühlten Vorlage ansammelt. Um schliesslich sämmtliches Metall in Tetroxyd überzuführen, erhitzt man, unter fortgesetztem Einleiten von Chlor, die Retorte im Wasserbad. Das in der Vorlage verdichtete Oxyd bildet eine feuchte, goldgelbe, krystallinische Masse, in welcher man einzelne rhombische Prismen bemerkt. Die Masse enthält circa 13 Proc. Wasser. Um das Tetroxyd wasserfrei zu erhalten, destilliren Debray und Joly³⁷⁾ dasselbe mehrere Male im luftverdünnten Raum über entwässertes Calciumchlorid. Auch beim Erhitzen von Ruthenium oder einem Rutheniumoxyd in der Knallgasflamme oder im Sauerstoffstrom entsteht Tetroxyd, erkennbar an dem dabei auftretenden Ozongeruch (Deville u. Debray²⁸⁾). Das völlig getrocknete Tetroxyd lässt sich unverändert in zugeschmolzenen Glasröhren aufheben, greift aber, besonders bei Lichtzutritt, das Glas etwas an. Die goldgelbe Krystallmasse hat einen an salpetrige Säure erinnernden, ozonartigen Geruch und schmeckt zusammenziehend, nicht sauer¹²⁾. Bei 25,5° schmilzt die Verbindung zu einer orangerothen Flüssigkeit, welche beim Erstarren nur schlecht krystallisirt. Gut ausgebildete Krystalle erhält man durch Sublimation der Verbindung in einer luftleeren Röhre. Unter einem Druck von 3 bis 4 mm sublimirt das Tetroxyd beim geringsten Temperaturzuwachs. Es genügt die zugeschmolzene Röhre an der Stelle, wo das Tetroxyd sich befindet, mit der Hand zu erwärmen, um es nach einem anderen Theile der Röhre zu sublimiren. Man erhält es auf diese Art in grossen, vollkommen durchsichtigen, gelben, in auffallendem Licht orangerothen Krystallen. Unter Atmosphärendruck siedet diese Verbindung noch nicht bei 106°. Zwischen 106° und 107° zersetzt sie sich plötzlich unter Auftreten einer stark russenden Flamme. Der schwarze Rauch setzt sich an den Gefässwänden als amorphes Dioxyd ab. Die zurückbleibende Masse ist völlig in krystallinisches Dioxyd verwandelt und

der charakteristische Geruch des Trioxyds ist geschwunden. Erhitzt man dagegen Ruthenium oder dessen Dioxyd in einer Porzellanröhre auf Silbermelzhitze und leitet einen schnellen Sauerstoffstrom darüber, so bildet sich Tetroxyd, welches man zum Theil durch schnelles Abkühlen dem Zerfall entziehen und in einer Vorlage ansammeln kann. Kühlt man nicht schnell genug, so zerfällt die Verbindung wenig unterhalb der Entstehungstemperatur wieder in Dioxyd und Sauerstoff. Demnach zerfällt das Tetroxyd bei einer wenig unter 107° liegenden Temperatur, kann aber bei einer über 1000° liegenden Temperatur wieder entstehen, d. h. es ist bei Temperaturen unter 107° und über 1000° beständig⁸⁸⁾. Schon bei 0° haben die Krystalle eine merkbare Tension; dieselbe konnte aber nicht bestimmt werden, da die Dämpfe Quecksilber angreifen. Bei $100,8^{\circ}$ und 183 mm Druck destillirt das Tetroxyd ohne zu sieden; ebenso verhält es sich bei 42° und unter 43 mm Druck. Debray und Joly glauben, dass die Dämpfe erst bei einer über 107° liegenden Temperatur eine Tension von 760 mm haben. Die Dampfdichte beträgt bei 100° und 106 mm Druck $5,77$, woraus hervorgeht, dass das Atomgewicht des Rutheniums nicht grösser als 102 sein kann⁸⁹⁾. Der Dampf hat eine goldgelbe Farbe und denselben ozonartigen Geruch wie die Krystalle oder deren wässrige Lösung. Er reizt stark zum Husten, greift aber die Augen nicht an (Claus¹²⁾. In Wasser löst sich das Tetroxyd langsam mit goldgelber Farbe; ein Hydrat scheint es nicht zu bilden. Die wässrige Lösung zersetzt sich schon in der Kälte, besonders schnell am Licht und scheidet unter Sauerstoffentwicklung schwarzes $Ru_2O_3 + 2H_2O$ ab. Die auf 100° erhitzte Lösung zersetzt sich unter Abscheidung von Ru_4O_9 . Organische Substanzen, besonders Alkohol, reduciren die Lösung leicht¹²⁾. Mit Basen bildet das Tetroxyd keine salzartigen Verbindungen. Mit Alkaliläugen übergossen, zersetzt es sich unter Sauerstoffentwicklung und bildet Ruthenate und Heptaruthenate. Gegen Reagentien verhält sich die wässrige Lösung folgendermaassen (Claus¹²⁾): Wenig Ammoniak färbt die Flüssigkeit dunkel, auf erneuten Zusatz wird sie violettroth; es bildet sich ein gelbbrauner Niederschlag, und in der Lösung scheint eine ammoniakalische Rutheniumbase zu sein. Salzsäure färbt die Lösung in der Kälte dunkler, ohne dass der Geruch nach Tetroxyd verschwindet, erhitzt man aber diese Lösung, so entweicht Chlor und es entsteht Sesquichlorid. Durch schweflige Säure wird die Lösung zuerst purpurroth und beim Erhitzen violettblau gefärbt. Gerbsäure erzeugt einen braunen Niederschlag. Schwefelwasserstoff färbt die Lösung zuerst rosenroth, und erst nach einiger Zeit entsteht ein Niederschlag eines sammtschwarzen Oxysulfids von wechselnder Zusammensetzung. Die Fällung ist quantitativ.

W. F.

Rutheniumoxysulfid s. Art. Rutheniumsulfid.

Rutheniumsalze s. Art. Rutheniumoxyde.

Rutheniumsulfide. Eine natürliche Schwefelverbindung bildet der Laurit, durch dessen Gegenwart nach Wöhler²¹⁾ der Rutheniumgehalt im Osmiridium bedingt ist. Nach Wöhler's Analysen kommt diesem geschwefelten Erz die Formel Ru_2S_3 zu. (Sieht man von einem Osmiumgehalt ab, so ergab die Analyse: Ru $67,28$ Proc., S $32,72$ Proc.; berechnet: Ru $67,89$ Proc., S $32,14$ Proc.) Der Laurit findet sich in kleinen Körnern, hauptsächlich dem Osmiridium von Borneo und Oregon beigemengt; er ist von eisenschwarzer Farbe, hat starken Metallglanz und krystallisirt regulär: $\infty 0\infty$, 202 , $\infty 02$; spaltbar nach O . Härte = 7 . Spec. Gew. = 6 . Königswasser und schmelzendes, saures Kaliumsulfat greifen ihn nicht an. Beim Schmelzen mit Kali und Salpeter bildet sich Ruthenat.

Durch Glühen von Ruthenium mit Schwefel im Kohlensäurestrom konnte Claus⁹⁾ keine Schwefelverbindung erhalten. Schwefelwasserstoff giebt in Rutheniumsalzlösungen einen braunen, mit Schwefel gemengten Niederschlag eines Sulfids. Ein Product von constanter Zusammensetzung lässt sich indessen nicht erhalten. Die Niederschläge oxydiren sich leicht beim Trocknen und gehen, besonders leicht bei Behandlung mit Salpetersäure, in Sulfat über. Erhitzt man das aus einer Lösung von Sesquichlorid gefällte Sulfid im Kohlensäurestrom, so entweicht unter Erglühen und schwacher Explosion Schwefel und Wasser, und der zurückbleibenden Masse scheint die Formel Ru_2S_3 zuzukommen.

Oxysulfid. Leitet man nach Claus¹²⁾ Schwefelwasserstoff in die wässrige Lösung von Rutheniumtetroxyd, so färbt sich dieselbe zuerst rosenroth, und erst allmählig fällt alles Ruthenium als sammtschwarzes Oxysulfid aus, dessen Zusammensetzung von der Dauer der Einwirkung des Schwefelwasserstoffs abhängig ist. Trocknet man den Niederschlag bei 100° , so verglimmt er plötzlich und verbrennt unter Entwicklung von Schwefeldioxyd.

W. F.

Rutheniumverbindungen, Erkennung und Bestimmung³⁵⁾. Selbst das fein vertheilte Ruthenium ist in allen Säuren unlöslich, Königswasser wird nur ganz schwach gelb davon gefärbt. Schmilzt man das Metall mit einem Gemenge von Alkalien oder Erdalkalien und deren Nitraten oder Chloraten, so wird das Ruthenium wie auch sämtliche Verbindungen desselben in lösliches Ruthenat übergeführt. Die Färbekraft des, eine orangeroth-schmelze liefernden Kaliumruthenats ist fast ebenso stark, wie die des Kaliummanganats³⁶⁾. Dieses Verhalten des Rutheniums benutzt Bunsen²²⁾ zum Nachweis geringer Mengen des Elementes. Man schmilzt einige Milligramm der Substanz mit einem Ueberschuss von Salpeter in einem Platinlöffelchen, bis die Masse ruhig fliesst. Die erkaltete, orangeroth gefärbte Schmelze löst man in wenig Wasser und setzt zu der pomeranzengelben Lösung etwas Salpetersäure; es entsteht ein voluminöser, schwarzer Niederschlag. Ohne diesen von der Lösung zu trennen, versetzt man mit Salzsäure und erhitzt in einem Porzellanschälchen, bis der Niederschlag wieder mit orangerother Farbe gelöst ist. Durch diese Lösung leitet man so lange Schwefelwasserstoff, bis sie durch das ausgeschiedene, in ihr suspendirte Rutheniumsulfid fast schwarz erscheint, und filtrirt ab. Man erhält ein lasurblaues, Rutheniumchlorür enthaltendes Filtrat. Durch fortgesetztes Einleiten von Schwefelwasserstoff wird hieraus allmählig sämtliches Ruthenium als Sulfid gefällt.

Allgemeine Reactionen der Rutheniumsalzlösungen: Alkalien, ebenso deren Carbonate, Borate und Phosphate geben in den Lösungen der Sesquioxyd- und der Dioxydsalze schwarze resp. rothbraune Niederschläge des entsprechenden Hydrats. Die Niederschläge sind in Säuren löslich. Auf die Lösungen der Ruthenate wirken die Alkalien nicht ein; die Heptaruthenate, wie auch die wässrige Lösung des Tetroxyds werden unter Sauerstoffentwicklung und Bildung von löslichem Ruthenat zersetzt. Schwefelwasserstoff fällt bei genügend langer Einwirkung, besonders beim Erhitzen, aus sauren Lösungen sämtliches Ruthenium als braunes Sulfid, aus der wässrigen Lösung des Tetroxyds als Oxydsulfid. Beide Niederschläge sind von wechselnder Zusammensetzung und enthalten fast immer freien Schwefel beigemengt. Sesquichloridsalzlösungen werden durch Schwefelwasserstoff zuerst zu Chlorür reducirt, welches der Flüssigkeit eine lasurblaue Farbe ertheilt. Schwefelammonium scheidet das Ruthenium nur unvollständig als Sulfid ab. Specielle Reactionen der Sesquioxydsalze^{5) 12) 18)}. Ammoniak giebt einen schwarzen Niederschlag des Hydrats, welches in einem grossen Ueberschuss des Fällungsmittels mit grünblauer Farbe löslich ist. Beim Erhitzen scheidet sich das Hydrat grösstentheils wieder ab, etwas davon bleibt mit gelber Farbe gelöst. Ist neben Ruthenium eine gewisse Menge Iridium in der Lösung, so entsteht zwar durch Ammoniak ein schwarzer Niederschlag, aber die über demselben stehende Flüssigkeit wird tief purpurroth gefärbt, eine Reaction, die weder den Lösungen des reinen Iridiumchlorids noch des reinen Rutheniumchlorids eigen ist. [Betreff des Verhaltens der Rutheniumlösungen gegen Ammoniak bei Gegenwart anderer Platinmetalle s. Original⁵⁾ S. 16 u. f.] Bariumhydrat giebt in der Kälte vollständige Fällung des Hydrats. Jodkalium fällt in der Kälte nach einiger Zeit, beim Erhitzen sofort, schwarzes Jodid. Kaliumnitrit^{15) 16)} giebt keinen Niederschlag; giebt man aber zu der mit diesem Reagens versetzten und mit Natriumcarbonat alkalisch gemachten Lösung einige Tropfen farbloses Schwefelammonium, so färbt sich die Flüssigkeit carmoisinroth, ohne dass Rutheniumsulfid ausfällt [Lea¹⁸⁾ konnte diese Reaction nicht erhalten]. Eine ammoniakalische Lösung von Natriumthiosulfat bewirkt selbst bei starker Verdünnung prachtvoll purpurrothe Färbung. Ferrocyankalium entfärbt die Lösung anfangs, färbt sie aber beim Erhitzen chromgrün. Ferrocyankalium färbt rothbraun. Rhodankalium bewirkt anfangs rothe Färbung; die Farbe geht bald in tiefes Purpurroth und schliesslich, beim Erhitzen, in Violett über. Diese Reaction tritt nicht ein bei Gegenwart anderer Platinmetalle. Metallisches Zink, ebenso Quecksilbercyanid wirken in den Chloridlösungen reducirend; es entsteht die lasurblaue Lösung des Chlorürs. Nach einiger Zeit, besonders aber beim Kochen wird die Lösung farblos und sämtliches Ruthenium wird als Metall abgeschieden. A. meissensaures Natron und Eisenoxydsalz entfärben wohl, scheiden aber kein Metall ab. Schweflige Säure und Oxalsäure wirken ebenfalls nicht reducirend³⁶⁾. Bleiacetat giebt einen purpurrothen, ins Schwärzliche ziehenden Niederschlag, die über demselben stehende Flüssigkeit ist rosenroth. Quecksilberoxydulnitrat giebt einen rosenrothen Niederschlag, die Flüssigkeit wird braunroth. Silbernitrat giebt einen schwarzen Niederschlag, welcher nach 24 Stunden weiss wird; die Lösung ist kirschroth gefärbt. Gerbsäure wirkt bei gewöhnlicher Temperatur nicht ein, beim Erhitzen geht die gelbe Farbe der Lösung in Blaugrün über.

Specielle Reactionen der Claus'schen Dioxydsalzlösungen: Die Lösung des Claus'schen Rutheniumchlorids RuCl_4 giebt mit Chlorkalium- und mit Salmiaklösungen Niederschläge der entsprechenden Doppelsalze $\text{RuCl}_4 \cdot 2\text{MeCl}$ ($\text{RuCl}_4 \cdot [\text{NO}_3]_4 \cdot 4\text{MeCl}$, Joly²⁰⁾); deren Lösungen verhalten sich gegen Reagentien folgendermassen: Ammoniak fällt das gelbe, krystallinische Chlorid der Diammoniumbase. Jodkalium färbt braun, Ferrocyankalium dunkelbraun, Rhodankalium beim Erhitzen dunkelblau. Eine ammoniakalische Lösung von Zinkchlorid giebt einen rosenrothen, Quecksilberoxydulnitrat einen hellgelben, Silbernitrat einen rosenrothen, Natriumsulfantimoniat (Schlippe's Salz) in ammoniakalischer Lösung beim Erwärmen einen hell ziegelrothen Niederschlag. Zinnchlorür giebt beim Kochen einen hellgelben Niederschlag, welcher im Ueberschuss des Fällungsmittels mit blutrother Farbe löslich ist; in Kalilauge löst er sich mit brauner Farbe.

Um das Ruthenium quantitativ zu bestimmen, scheidet man es in metallischer Form aus seinen Verbindungen ab. Betreffs der Bestimmung des Rutheniums in den Platinerzen sei auf die Originalabhandlungen von Claus^{5) 12)} und auf den Art. „Platinerz“ verwiesen. Zur Analyse des Rutheniums, seiner Legirungen und Verbindungen geben Deville und Debray²⁴⁾ folgende Vorschrift: 0,5 g der Substanz werden mit 2 g Salpeter und 5 g Kali gemengt und in einem Goldtiegel auf Rothgluth erhitzt. Die Schmelze wird mit Wasser ausgezogen und der Tiegel mit einer Lösung von Natriumhypochlorit gewaschen. Die Lösung unterwirft man im langsamen Chlorstrom der Destillation, wobei man das Destillationsgefäss im Wasserbad auf ca. 80° erhitzt. [Die Beschreibung des Apparates s. Orig.²⁴⁾ S. 93.] Das Destillat wird in einer mit Kalilauge beschickten Vorlage aufgefangen. Damit kein Rutheniumtetroxyd entweicht, schliesst sich an die erste Vorlage noch eine zweite an, welche mit Alkohol beschickt ist; dieser hält die letzten Spuren Tetroxyd zurück. Die Destillation des Rutheniums ist beendet, sobald frisch vorgelegte Kalilauge durch das Destillat nicht mehr gefärbt wird. Sämmtliche Destillate werden vereinigt und mit etwas Alkohol versetzt. Die grüne Lösung wird gelb, trübt sich dann und scheidet schon in der Kälte alles Ruthenium in Form von schwarzem Ru_2O_3 ab. Der Niederschlag wird zuerst so lange mit einer verdünnten Ammoniumsalzlösung behandelt, bis kein Kali mehr ausgezogen wird, und darauf mit Wasser gewaschen. Den Niederschlag glüht man mit dem Filter im Leuchtgasstrome bei 500°, bis das Filter verkohlt ist, und erhitzt diese Masse, um das Filter zu verbrennen, in einem Tiegel auf dunkle Rothgluth. Das reine Dioxyd wird im Wasserstoffstrom reducirt und das erhaltene Metall nach beendeter Reduction, im Kohlensäurestrom, erkalten gelassen. Um die letzten Spuren Chlorkalium zu entfernen, zieht man das Metallpulver nochmal mit heissem Wasser aus, behandelt es dann mit Flusssäure, um Kieselsäure zu entfernen, welche aus dem Glase oder dem Filter aufgenommen sein kann, trocknet und wägt. Liegt eine in Königswasser lösliche Legirung oder Verbindung des Rutheniums vor, so behandelt man die Lösung auf oben beschriebene Weise im Chlorstrom. W. F.

Rutherfordit aus Rutherford County in Nord-Carolina, monokline Krystalle und Körner ohne Spaltungsflächen, nach C. U. Shepard*) schwärzlichbraun, undurchsichtig, in dünnen Splintern braun durchscheinend, hat auf den muscheligen Bruchflächen wachsartigen Glasglanz, H. = 5,5, spec. Gew. = 5,55 bis 5,69 und enthält Titansäure und Ceroyd, wahrscheinlich auch Uranoyd und Yttererde. T. S. Hunt**) fand 58,5 und mehr Titansäure und 10 Proc. Kalkerde neben anderen nicht bestimmten Bestandtheilen. Kt.

Rutil, krystallisirt quadratisch, die Krystalle, auf- und eingewachsen vorkommend, sind vorwiegend prismatisch, kurz bis lang, dick bis dünn, selbst faserig; ausserdem findet er sich derb und eingesprengt, selten als Geschiebe. In den Combinationen von ∞P und $\infty P\infty$, zu denen auch octogonale Prismen treten, sind an den Enden häufig die Pyramide P mit dem Endkantenwinkel = $123^\circ 8'$ und mit dem Neigungswinkel = $132^\circ 20'$ gegen ∞P und $P\infty$ mit dem Neigungswinkel = $122^\circ 47' 30''$ gegen $\infty P\infty$, auch damit octogonale Pyramiden combinirt. Häufig sind Contactzwillinge nach $P\infty$, Drillinge u. s. f. Nadelförmige Krystalle bilden auch trigonale, gitterartige bis netzförmige Gruppen (der sogenannte Sagenit). Er ist vollkommen spaltbar parallel ∞P , weniger deutlich parallel $\infty P\infty$; der Bruch ist muschelighis bis uneben. Der Rutil ist röthlichbraun, bräunlichbis gelblichroth, blutroth, röthlichgelb bis gelb, braun bis schwarz (Nigrin), selten

*) Am. J. sc. [2] 12, p. 209. — **) Ebend. [2] 14, p. 344.

gelblichgrau bis fast farblos, hat diamantartigen bis halbmetalischen Glanz, der faserige seidenartige ist halbdurchsichtig bis undurchsichtig, hat gelblichbraunen bis gelblichgrauen Strich, spec. Gew. = 4,2 bis 4,3, H. = 6,0 bis 6,5 und ist spröde. Wesentlich TiO_2 , oft mit geringem Eisengehalt. Vor dem Löthrohre unschmelzbar und unveränderlich, mit Phosphorsalz auf Titan reagirend, mit Soda auf Kohle mit Brausen zusammenschmelzend. In Säuren unlöslich, als sehr feines Pulver in concentrirter Schwefelsäure wenig löslich. Kt.

Rutilin bzw. Rutilinschwefelsäure s. unter Salicin.

Rutilit ist Titangranat.

Rutin syn. Rutinsäure von Stein; Melin, Phytomelin s. unter Quercitrin (Bd. V, S. 1143).

Rutinsäure syn. Caprinsäure s. d. Art. (Bd. II, S. 390).

Rutylchlorid syn. Caprinylchlorid $\text{C}_9\text{H}_{19}\text{COCl}$ s. Bd. II, S. 392.

Rutylen $\text{C}_{10}\text{H}_{18}$. Ein Kohlenwasserstoff der Reihe $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$, isomer mit Sebacin und Decenylen, wurde von Bauer¹⁾ durch Erhitzen von Diamylenbromid mit alkoholischem Kali dargestellt. Farblose Flüssigkeit, leichter als Wasser, von angenehmem, an Terpentinöl erinnernden Geruch, Siedepunkt circa 150° ; Dampfdichte, gef. 4,84, ber. 4,78. Löst sich in Alkohol und Aether und giebt mit Brom ein Bromid, das sich bei gewöhnlicher Temperatur zersetzt. Auch Silberacetat und alkoholisches Natron wirkt heftig ein unter Bildung eines Kohlenwasserstoffs von der Zusammensetzung der Terpene, $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$. Farblose Flüssigkeit, vom Geruch des Terpentinöls. Siedepunkt zwischen 145° bis 150° . Verbindet sich mit Salzsäuregas zu einer gegen 180° nicht unzersetzt siedenden Verbindung. Mit Brom entsteht zuerst ein Additionsproduct, später treten auch Substitutionsproducte auf²⁾. Das Bromid giebt beim Erhitzen kein Cymol³⁾. Bei der Oxydation entsteht auch keine Phtalsäure³⁾. C. H.

Rutyliden nannte Gieseke⁴⁾ den aus dem Nonylmethylketon des Rautenöls [Erhitzen des mittelst Phosphorchlorid erhaltenen Chlorids $\text{C}_{11}\text{H}_{22}\text{Cl}_2$ (s. Bd. II, S. 393) mit alkoholischem Kali] erhaltenen Kohlenwasserstoff $\text{C}_{11}\text{H}_{20}$. Farblose Flüssigkeit, siedet bei 198° bis 202° , nach Bruylants⁵⁾ bei 210° bis 215° . Giebt mit Silberlösung einen weissen, schon unter Wasser sich bräunenden, mit ammoniakalischer Kupferlösung einen braungelben Niederschlag. C. H.

Rutylwasserstoff syn. Dekan.

Ryakolith s. Rhyakolith.

¹⁾ Bauer, Ann. Chem. 135, S. 344. — ²⁾ Bauer u. Verson, Ebend. 151, S. 52. —

³⁾ Tugolessow, Ber. 1881, S. 2063. — ⁴⁾ Zeitschr. Chem. 1870, S. 431. — ⁵⁾ Ber. 1875, S. 412.

Alphabetisches Register.

P.

(Fortsetzung.)

	Seite		Seite
Phenol	1	Dinitrophenole	31
Übersicht der Bildungs- und		Trinitrophenole u. deren	
Darstellungsweisen	2	Aether	34
Fernerer Verhalten des Phenols		Prüfung der Pikrinsäure	
gegen Reagentien	7	auf ihre Reinheit	37
Phenolfarbstoffe	8	Anwendung der Pikrin-	
Physiologisches Verhalten und		säure	—
Verwendung als Desinfections-		Salze der Pikrinsäure	39
mittel	9	Verbindungen der Pikrin-	
Verbindungen des Phenols mit		säure mit Kohlenwasser-	
Wasser, mit Basen und mit		stoffen und Phenolen	40
Säuren	10	Aether der Pikrinsäure	41
Aether des Phenols	11	Isopurpursäure	—
Verhalten der Phenyläther gegen		Isomere der Pikrinsäure	
Reagentien	13	und Trinitrophenol	42
Ester des Phenols mit unorga-		Phenolderivate, welche gleich-	
nischen Säuren	14	zeitig die Nitrogruppe und	
Borsäure-Phenylester	—	Chlor, Brom oder Jod ent-	
Kieselsäure-Phenylester	—	halten	43
Phosphorsäure-Phenylester	—	Chlornitrophenole	—
Schwefelsäure-Phenylester	15	Chlordinitrophenole	45
Ester des Phenols mit organi-		Bromnitrophenole	48
schen Säuren	16	Bromdinitrophenole	50
Substitutionsproducte des Phenols		Dibromnitrophenole	—
mit anorganischen Radicalen	17	Jodnitrophenole	52
Allgemeine Regeln für die		Joddinitrophenole	—
Substitution	—	Dijodnitrophenole	53
Darstellung der substituirt-		Bromjodnitrophenole	—
ten Phenole	18	p-Nitrosophenol	—
Eigenschaften der substituirt-		Farbstoffe des Nitrosophe-	
ten Phenole und Verhalten		nols	55
zu Reagentien	19	Amidophenole	56
Halogen-, Nitro- und Nitroso-		Ortho-Amidophenol u. dessen	
phenole	—	Derivate	57
Chlorsubstitutionsproducte		Chlor-, Brom- und Nitro-	
des Phenols und deren		derivate des o-Amido-	
Aether	—	phenols	66
Bromsubstitutionsproducte		Paraamidophenol und dessen	
des Phenols und der Phenyläther	23	Derivate	71
Jodsubstitutionsproducte		Chlor-, Brom-, Jod- und	
des Phenols	25	Nitroderivate des p-	
Nitrophenole, Nitrophenyl-		Amidophenols	74
äther und -Ester	26	Indophenolartige Farb-	
		stoffe	77

	Seite
Meta-Amidophenol und dessen	
Derivate	79
Di- u. Triamidophenole	80
Azo- u. Diazoverbindungen des	
Phenols	83
Azophenole	85
Diazophenole	87
Oxyazobenzol	89
Hydrazine des Phenols	92
Schwefelverbindungen des Phenols	
Phenolsulfide	93
Oxysulfobenzid	94
Sulfosäuren des Phenols und	
substituierter Phenole	97
Halogenirte Phenolsulfosäuren	102
Nitrophenolsulfosäuren	105
Halogenirte Nitrophenol-	
sulfosäuren	107
Amido-, Diazo- u. Azo-	
phenolsulfosäuren	108
Sulfosäuren des Oxyazoben-	
zols	110
Substitutionsproducte des Phenols	
mit organischen Radicalen; Di-	
phenole und homologe Phenole	111
Homologe Phenole	—
Diphenole	119
Homologe Diphenole	123
Weitere Substitutions-	
producte des Phenols	
durch organische Ra-	
dicale	127
Farbstoff aus Phenol und	
Glycerin	129
Farbstoffe aus Salicyl-	
aldehyd resp. Paraoxy-	
benzaldehyd u. Phenol	—
Condensationsproduct	
aus Paranitrobenzalde-	
hyd und Orthoanisidin	131
Phenolcarbonsäuren	132
Phenole	—
Phenolfarbstoffe s. Bd. V, S. 8, 41,	
55, 64, 77, 129 ff.	
Phenolith	—
Phenolphthaläin, Phenolphthalidäin,	
Phenolphthalidin, Phenolphthalin,	
Phenolphthalol s. unter Phthaläine.	
Phenomalsäure	—
Phenose	133
Phenoxacetsäure, Phenoxylessig-	
säure s. unter Glycolsäure, Bd. III,	
S. 464.	
Phenoxylpropionsäure, Phenolpro-	
pionsäure s. unter Milchsäure,	
Bd. IV, S. 457.	
Phensäure syn. Phenol.	
Phenschwefelsäure	134
Phenyl	—
Verbindungen von Phenyl mit	
Metalloiden	135
Arsenverbindungen	—
Antimonverbindungen	141
Borverbindungen	—

	Seite
Siliciumverbindungen	142
Verbindungen von Phenyl mit	
Metallen	143
Quecksilberverbindungen	—
Zinnverbindungen	144
Verbindungen von Phenyl mit	
Fettkohlenwasserstoffen	146
Mit Kohlenwasserstoffen der	
Sumpfgasreihe	—
Methanderivate des Phenyls	—
Derivate des Triphenyl-	
methans	149
Aethanverbindungen des	
Phenyls	153
Derivate des Aethylben-	
zols	—
Derivate des α -Diphenyl-	
äthans	156
Derivate des Tetraphenyl-	
äthans	158
Propanverbindungen des	
Phenyls	—
Quartanverbindungen des	
Phenyls	—
Derivate des Isobutyl-	
benzols	159
Pentanverbindungen des	
Phenyls	161
Hexanverbindung des Phenyls	
.	162
Mit Kohlenwasserstoffen der	
Aethylenreihe	—
Aethylenverbindungen des	
Phenyls	—
Derivate des Diphenyl-	
äthylens	—
Propylenverbindungen des	
Phenyls	163
Butylenverbindungen des	
Phenyls	—
Amylenverbindungen des	
Phenyls	164
Hexylenverbindung	165
Mit Kohlenwasserstoffen der	
Acetylenreihe	—
Acetylenverbindungen	—
Crotonylenverbindung	166
Verbindungen von Phenyl mit	
aromatischen Kohlenwasser-	
stoffen	—
Additionsproducte des Diphe-	
nyls	170
Substitutionsproducte des Di-	
phenyls	171
Halogenderivate	—
Chlorderivate	—
Bromderivate	173
Jodderivat	174
Nitroderivate	—
Halogen-Nitroderivate	175
Amidoderivate	176
Monoamidodiphenyle	—
Diamidodiphenyl	177
Halogen-Amidoderivate	182
Nitro-Amidoderivate	183

	Seite		Seite
Azoderivate	184	Phenylacridin	227
Tetrazoverbindungen . .	—	Phenylacrylsäure	229
Sulfoderivate	186	Phenyläthan, Phenyläthylalkohol,	
Carbonsäuren	193	Phenyläthylamin, Phenyläthyl-	
Monocarbonsäuren des		bromid, Phenyläthylchlorid etc.	
Diphenyls	—	s. unter Aethyl-Benzol, Bd. V,	
Oxymonocarbonsäuren		S. 153.	
des Diphenyls	196	Phenyläther s. unter Phenol, Bd. V,	
Dicarbonsäuren des Di-		S. 11.	
phenyls	197	Phenyläthylen syn. Styrol, s. d. A.	
Ketone	201	Phenyläthylharnstoff s. unter Harn-	
Ketonsäuren	203	stoff, Bd. III, S. 604.	
Verbindungen von Phenyl mit		Phenyläthylketon syn. Propiophe-	
Säureradicalen	208	non s. Bd. V, S. 215.	
Derivate des Acetophenons,		Phenylaldehydine	—
entstanden durch Substi-		Phenylallyl syn. Phenylpropylen s.	
tution des Ketonsauer-		Bd. V, S. 163.	
stoffs	209	Phenylamidine, Phenylamimide . .	—
Derivate des Acetophenons,		Phenylamin syn. Anilin s. Bd. I,	
entstanden durch Substi-		S. 571.	
tution von Wasserstoff-		Phenylangelikasäure s. Bd. V, S. 221.	
atomen	210	Phenylanthracen s. Bd. V, S. 208.	
Nitroacetophenone	213	Phenylanthranol, Benzolphtalidin	
Amidoacetophenone . . .	—	s. unter Phtaläine.	
Oxyacetophenon	214	Phenylarsenverbindungen s. Bd. V,	
Dioxyacetophenone	—	S. 135.	
Trioxyacetophenon	215	Phenylbenzaldehydin s. unter Phe-	
Acetophenoncarbon-		nylen, Bd. V, S. 263.	
säuren	—	Phenylbenzamid syn. Benzanilid	
Verbindungen von Phenyl mit		s. Bd. I, S. 1033.	
Säuren der Fettreihe	217	Phenylbenzenylamidin s. u. Toluol.	
Phenylirte einbasische Fett-		Phenylbenzoesäure syn. Diphenyl-	
säuren	—	carbonsäure s. Bd. V, S. 193 ff.	
Phenylirte einbasische un-		Phenylbenzolsulfazid s. unter Hy-	
gesättigte Säuren	220	drazine, Bd. III, S. 730.	
Phenylirte einbas. Oxy-		Phenylbenzophenon s. Bd. V, S. 169.	
säuren	221	Phenylbenzyläther s. unter Phenol,	
Phenylirte mehrbasische		Bd. V, S. 13 u. Bd. I, S. 1190.	
Carbonsäuren	223	Phenylbenzylcarbinol s. u. Stilben.	
Phenylirte Oxydicarbon-		Phenylbenzyleessigsäure syn. Di-	
säuren und Lactone	—	benzylcarboxylsäure siehe Bd. I,	
Phenylirte Ketonsäuren . .	224	S. 1188.	
Nitrophenylglyoxyl-		Phenylbenzylketon syn. Desoxyben-	
säuren, Nitrobenzoyl-		zoïn s. unter Stilben.	
ameisensäuren	226	Phenylbernsteinsäure s. unter Phe-	
Amidophenylglyoxyl-		nyl, Bd. V, S. 223.	
säuren, Amidobenzoyl-		Phenylbetaïn	230
ameisensäuren	—	Phenylbiuret s. unter Harnstoff,	
Phenylacediamin, Phenylacetamid,		Bd. III, S. 614.	
Phenylacetamidin s. unter Toluyl-		Phenylborverbindungen s. Bd. V,	
säure.		S. 141.	
Phenylacetazid syn. Acetylphenyl-		Phenylbraun	—
hydrazin s. unter Hydrazine,		Phenylbromid, Phenylchlorid etc.	
Bd. III, S. 729 und unter To-		s. Brom-, Chlor- etc. benzol.	
luylsäure.		Phenylbutane, Phenylbutyle, Butyl-	
Phenylacetone syn. Acetophenon s.		benzole s. Bd. V, S. 158 ff.	
Bd. V, S. 208.		Phenylbutylen s. Bd. V, S. 163.	
Phenylacetonitril syn. Benzylcya-		Phenylcarbamid s. unter Harnstoff,	
nür s. Bd. I, S. 1204.		Bd. III, S. 604.	
Phenylacetursäure, Phenacetur-		Phenylcarbaminsäureäther, Phenyl-	
säure s. Bd. IV, S. 1204 u. unter		carbanilsäureäther s. unter Koh-	
Toluylsäuren.		lensäure-Amide, Bd. III, S. 1086.	
Phenylacetylen s. Bd. V, S. 165.		Phenylcarbazinsäure, Phenylhydra-	
Phenylacetylsäure, Phenyleessigsäure		zincarbaminsäure s. unter Hydra-	
syn. α -Toluylsäure s. d. Art.		zine, Bd. III, S. 729.	

	Seite		Seite
Phenylcarbodiimidthioglycolsäure,		stoffatomen der Amid-	
Phenylcarbodiimidosulfoessig-		gruppen	254
säure syn. Phenylthiohydanthoin-		Metaphenylendiamin	264
säure s. Bd. III, S. 722.		Derivate des Metaphenylen-	
Phenylcarbonat s. unter Kohlen-		diamins, entstanden durch	
säure-Aether.		Substitution von Wasser-	
Phenylcarboxylbernsteinsäure s. u.		stoffatomen des Benzol-	
Toluylsäure.		kerns	265
Phenylcarbylamin	230	Halogen- und Nitro-	
Phenylchinoline	231	derivate	—
Im Pyridinring phenylirte Chi-		Sulfonsäuren	266
noline	—	Azoderivate	—
Py 1-Phenylchinolin	232	Derivate des Metaphenylen-	
Substitutionsderivate des		diamins, entstanden durch	
Py 1-Phenylchinolins	233	Substitution von Wasser-	
Additionsproducte des		stoffatomen der Amid-	
Py 1-Phenylchinolins	234	gruppen	268
Py 1-Phenyl-Py 2-methyl-		Verbindungen, in denen	
chinolin	236	Wasserstoff durch Al-	
Py 1-phenyl-Py 3-methyl-		koholradicale ersetzt	
chinolin	237	worden ist	—
Py 2-Phenylchinolin	240	Verbindungen, in denen	
Py 3-Phenylchinolin	—	Wasserstoff durch	
Py 1-methyl-Py 3-phenyl-		Säureradicalc ersetzt	
chinolin	241	worden ist	269
Phenylchinolincarbon-		Harnstoffe des Metaphe-	
säuren	242	nylendiamins	271
Im Benzolkern phenylirte Chi-		Thioharnstoffe des Meta-	
noline	—	phenylendiamins	—
B 1-Phenylchinolin	—	Senföl des Metaphenylen-	
B 3-Phenylchinolin	—	diamins	—
Wasserstoffadditionspro-		Azoderivate des Meta-	
ducte des B 3-Phenyl-		phenylendiamins	272
chinolins	243	Anhang. Nithialin	—
Anhang. Phenylisochi-		Paraphenylendiamin	—
nolin	245	Derivate des Paraphenylen-	
Py 1-Phenylchinolinamin	247	diamins, entstanden durch	
Phenylchlorcarbinoläthyläther	—	Substitution von Wasser-	
Phenylcrotonsäure s. Bd. V, S. 220.		stoffatomen des Benzol-	
Phenylcrotonylen s. Bd. V, S. 166.		kerns	273
Phenylcumarin, Phenylcumarsäure		Derivate des Paraphenylen-	
s. Toluylsäure.		diamins, entstanden durch	
Phenylcyanamidin, Cyananilid, Car-		Substitution von Wasser-	
bophenyldiimid s. Bd. II, S. 865.		stoffatomen der Amid-	
Phenylcyanat syn. Phenylcarbimid		gruppen	274
s. Bd. II, S. 880.		Verbindungen, in denen	
Phenylcyanid syn. Benzonitril s.		Wasserstoff durch Al-	
Bd. I, S. 1145.		koholradicalc ersetzt	
Phenylcymylketon s. Bd. II, S. 907.		worden ist	—
Phenylcystein s. unter Phenylmer-		Sulfosäure	275
captursäure, Bd. V, S. 286.		Oxalsäurederivate	—
Phenyldisulfid s. unter Benzol, Bd. I,		Harnstoffderivate	276
S. 1123.		Farbstoffe aus Dimethyl-	
Phenylen	248	p-phenylendiamin	—
Phenylenoxyd	—	Verbindungen, in denen	
Phenylendiamine	250	Wasserstoff durch	
Orthophenylendiamin	251	Säureradicalc ersetzt	
Derivate des o-Phenylendia-		worden ist	280
mins, entstanden durch		Harnstoffe des Paraphe-	
Substitution von Wasser-		nylendiamins	282
stoffatomen des Benzol-		Thioharnstoffe des Para-	
kerns	252	phenylendiamins	—
Derivate des o-Phenylendia-		Senföl des Paraphenylen-	
mins, entstanden durch		diamins	283
Substitution von Wasser-		Anhang zu Paraphenylendiamin	—

	Seite		Seite
Phenylendiaminderivate von unbekannter Constitution	283	Phenylmercaptan s. Bd. I, S. 1121 und Thiophenol.	
Orthophenylendiacrylsäure . . .	284	Phenylmercaptursäure	286
Orthophenylendipropionsäure . .	—	Phenylmesitylketon	288
Phenylmetadisulfacetsäure . . .	285	Phenylmethyldifurfuran s. unter Phenyl, Bd. V, S. 212.	
Triphenylen	—	Phenylmilchsäure s. unter Zimmtsäure.	
Phenylenamidine s. Bd. V, S. 258.		Phenylnaphtalin s. unter Phenyl, Bd. V, S. 206.	
Phenylenbraun syn. Triamidoazobenzol s. unter Phenylen, S. 268.		Phenylnaphtylamin s. unter Naphtalin, Bd. IV, S. 594, 598.	
Phenylencyanide s. unter Phtalsäuren.		Phenylnaphtylcarbazol s. Bd. V, S. 206.	
Phenylendiessigsäure syn. Xylendicarbonsäure s. d. Art.		Phenylnaphtylcarbinol s. unter Phenylnaphtylmethan, Bd. V, S. 146.	
Phenylendiglycin syn. Phenylendiglycocol, Phenylendiamidoessigsäure s. Bd. V, S. 270 u. 281.		Phenylnaphtylketone s. Bd. IV, S. 623.	
Phenylendioxacetsäure, Phenylendisulfacetsäure s. Bd. V, S. 285.		Phenylnaphtylsulfone s. Bd. IV, S. 581.	
Phenylennaphtalin syn. Pyren s. d. A.		Phenylloxanthranol s. unter Phtaleine.	
Phenylennaphtylenoxyd s. unter Phenyl, Bd. V, S. 207 ff.		Phenylloxazid, Phenylpikrazid, Phenylsemicarbazid s. unter Hydrazine, Bd. III, S. 730.	
Phenylenoxyd s. Bd. V, S. 248.		Phenylloxyacrylsäuren s. u. Zimmtsäuren.	
Phenylenrhodanid s. unter Resorcin.		Phenylloxybuttersäure s. Bd. V, S. 222.	
Phenylensenföle s. Bd. V, S. 257, 271 u. 283.		Phenylloxycrotonsäure s. u. Zimmtaldehyd.	
Phenylensulfid s. unter Phenyl, Bd. V, S. 187.		Phenylloxyivalinsäure s. Bd. V, S. 222.	
Phenyllessigcarbonsäure syn. Isuvitinsäure s. unter Toluylsäuren.		Phenylparaconsäure s. Bd. V, S. 223.	
Phenyllessigsäure syn. α -Toluylsäure.		Phenylparamid	289
Phenylfumarsäure s. unter Phenyl, Bd. V, S. 223.		Phenylphenylendiamin s. Bd. V, S. 269, 279.	
Phenylfurfuraldehydin s. unter Phenylen, Bd. V, S. 263.		Phenylphenylenglycin syn. Phenylphenylenglycocol s. Bd. V, S. 177.	
Phenylglycerin s. unter Zimmtalkohol.		Phenylpinakon syn. Acetophenonpinakon s. Bd. V, S. 210.	
Phenylglycerinsäure, Phenylglycidsäure s. unter Zimmtsäure.		Phenylpropionsäure, Phenylpropionsäure s. unter Zimmtsäure.	
Phenylglycin, Phenylglycocol s. Bd. III, S. 451.		Phenylpropylalkohol s. u. Zimmtalkohol.	
Phenylglycol s. unter Styrol.		Phenylpropylen s. Bd. V, S. 163.	
Phenylglycolsäure syn. Mandelsäure s. Bd. I, S. 1176.		Phenylpropylglycolsäure s. unter Cuminaldehyd, Bd. II, S. 835.	
Phenylglyoxim s. unter Phenyl, Bd. V, S. 212.		Phenylpropylketon s. Bd. V, S. 216.	
Phenylglyoxylsäure s. unter Phenyl, Bd. V, S. 224.		Phenylrhodanid s. unter Cyansäure, Bd. II, S. 891.	
Phenylige Säure, Phenylsäure, Phenylglyoxyhydrat syn. Phenol.		Phenylschwefelsäure, Phenylglyoxyschwefelsäure syn. Phenolsulfonsäure.	
Phenylindol s. unter Pyrrol.		Phenylsenföle	—
Phenylisocyanat syn. Phenylcarbidimid s. Bd. II, S. 880.		Substituirte Phenylsenföle . . .	292
Phenylisocyanid syn. Phenylcarbylamin s. d. Art.		Phenylsiliciumverbindungen s. u. Phenyl, Bd. V, S. 575.	
Phenylisocyanurat, Tricarbimidphenyläther s. Bd. II, S. 885.		Phenylsulfhydrat, Phenylmercaptan s. Bd. I, S. 1121 und unter Thiophenol.	
Phenylisoindol	286	Phenylsulfnacetsäure, Phenylsulfnessigsäure syn. Phenylsulfonacetsäure, Phenylsulfonessigsäure s.	
Phenylkakodyl, Phenylkakodylsäure s. unter Phenyl, Bd. V, S. 138 ff.			
Phenylactimid s. u. Zimmtsäure.			
Phenyllävullinsäure	—		
Phenyllepidin syn. Flavolin s. unter Phenylchinolin, Bd. V, S. 239.			
Phenylmelilotsäure s. unter Toluylsäuren.			

	Seite		Seite
unter Thioglycolsäure, Bd. III, S. 109 ff.		Phloxin	312
Phenylsulfocarbamid, Phenylthio- carbamid s. unter Harnstoff.		Phloxol	—
Phenylsulfocarbaminsäure, Phenyl- thiocarbaminsäure, Phenylthio- urethane s. unter Xanthogensäure.		Phocenil syn. Delphinöl s. unter Delphinfett (Bd. II, S. 939).	
Phenylsulfon syn. Sulfobenzid s. unter Benzol, Bd. I, S. 1124.		Phocensäure syn. Isovaleriansäure s. unter Valeriansäure.	
Phenylunterschweflige Säure . . .	293	Phönicinschwefelsäure syn. Indig- schwefelsäure s. Bd. III, S. 773.	
Phenylvaleriansäure	—	Phönicit	313
Phenylvinyläther s. unter Styrol.		Phönikochroit syn. Phönicit.	
Philadelphit	—	Phöstin ist Phästin.	
Philippium	294	Pholerit syn. Nakrit.	
Phillipsit	—	Phonit	—
Phillygenin	—	Phonoptometer	—
Phillyrin	—	Phormin = Pseudomorphin s. d. A. und Bd. IV, S. 530.	
Philosophenöl	295	Phoron	—
Philosophische Säure	—	Campherphoron	—
Philosophische Wolle	—	Isophoron	—
Philyrin syn. Phillyrin.		Acetophoron	314
Phiole	—	Phoronoxim s. u. Phoron (S. 315).	
Phlegma	—	Phoronsäure	315
Phlobaphene	—	Phoronsäure aus Phoron	—
Phlogiston	297	Phosen syn. Synanthreu s. d. Art.	
Phlogopit	—	Phosgen syn. Chlorkohlenoxyd ;	
Phloramin s. unter Phloroglucin, Bd. V, S. 309.		Phosgenäther syn. Chlorkohlen- säureäther s. Bd. III, S. 1048.	
Phlorein s. unter Phloroglucin, Bd. V, S. 308.		Phosgenit	316
Phloretin, Phloretinsäure s. unter Phlorizin, Bd. V, S. 300, 301.		Phosgenspath syn. Phosgenit.	
Phlorizein s. unter Phlorizin, Bd. V, S. 299.		Phosoxycarbyl	—
Phlorizin	—	Phosphacetsäure s. unter Aceton (Bd. I, S. 40).	
Phlorizein	299	Phosphäthsäure s. unter Aethyl- äther (Bd. I, S. 109).	
Ruß	300	Phospham, Phosphamid, Phospham- säure, Phosphanilid, Phosphanil- säure s. unter Phosphorsäure- amide.	
Phlorizinzucker, Phlorose . . .	—	Phosphammonium oder Phospho- nium	—
Phloretin	—	Phosphanilin syn. Phenylphosphin s. unter Phosphorradicale, organ.	
Phloretinsäure	301	Phosphatische Säure s. unter Phos- phorsäuren.	
Phlorobromin s. unter Phloro- glucin (S. 308).		Phosphenylverbindungen, Phosphe- nylige Säure, Phosphenylsäure s. unter Phosphorradicale, organ.	
Phlorochinon s. unter Phloroglucin (S. 312).		Phosphin	—
Phloroglucide	305	Chrysanilin	317
Phloroglucin	—	Chrysophenol	—
Halogensubstitutionsproducte des Phloroglucins und Deri- vate derselben	307	Phosphin syn. Phosphorwasserstoff s. d. Art.	
Nitrophloroglucin und andere Stickstoff enthaltende Deri- vate des Phloroglucins . . .	308	Phosphine, Phosphinbasen s. S. 352.	
Phloroglucide	310	Phosphingelb syn. Phosphin s. S. 316.	
Phloroglucinäther	—	Phosphobenzol, Diphosphenyl . . .	—
Phloroglucin-carbonsäuren . . .	—	Phosphocerit syn. Kryptolith.	
Phloroglucinsulfosäure	311	Phosphor	—
Phloroglucinphtalein	—	Schmelzpunkt des Phosphors .	322
Phloroglucinvanillin	312	Siedepunkt des Phosphors . . .	—
Phlorochinon	—	Specif. Gewicht des Phosphor- dampfes	—
Phlorol s. unter Phenol, Bd. V, S. 115.		Dampfspannung	—
Phloron syn. Xylochinon s. d. Art.		Selbstentzündung d. Phosphors	323
Phlorose, Phlorizinzucker s. Bd. V, S. 300.		Leuchten des Phosphors . . .	—
Phlorylalkohol	—		

	Seite		Seite
Amorpher rother Phosphor	325	Phosphortrioxyd	350
Krystallisirter metall. Phosphor	328	Phosphorpentoxyd	351
Phosphor, Bestimmung und Nachweisung bei Vergiftungsfällen	330	Phosphorradicale, organische	—
Phosphorbasen syn. Phosphine s. unter Phosphorradicale, organ.		Phosphorverbindungen d. Fettreihe	352
Phosphorbetaïn	334	Aethylphosphin	—
Phosphorblei, Phosphorbleierz, Phosphorbleispath syn. Pyromorphit.		Methylphosphin	355
Phosphorbromide	—	Isopropylphosphin	356
Phosphortribromid	—	Butylphosphine	—
Phosphorpentabromid	335	Amylphosphine	357
Phosphoroxobromid	—	Octylphosphin	—
Phosphorbronze s. unter Phosphormetalle u. unter Kupfer, Bd. III, S. 1228.		Phosphorverbindungen d. aromatischen Reihe	358
Phosphorchloride	336	Phenylphosphine	—
Phosphortrichlorid	—	Phenylphosphin	—
Phosphorpentachlorid	339	Diphenylphosphin	—
Phosphoroxychlorid	341	Triphenylphosphin	359
Pyrophosphorsäurechlorid	342	Phosphenylverbindungen	361
Metaphosphorsäurechlorid	—	Diphenylphosphorchlorür	365
Phosphorchlorobromide	—	Tolylverbindungen	—
Phosphorchromit	343	p-Tolylphosphin	—
Phosphorcyanür	—	Tolylphosphorchlorüre	366
Phosphoreisenerz syn. Triplit.		Benzylphosphine	367
Phosphoreisensinter syn. Delvauxit.		Xylol- u. Cymylverbindungen	368
Phosphorescenz s. unter Licht (Bd. IV, S. 94).		Naphtylverbindungen	—
Phosphorescenz, physiologische	—	Phosphorrhodanür	369
Leuchten der Thiere	—	Phosphorsäuren	—
Leuchten der Pflanzen	345	Unterphosphorige Säure	—
Meerleuchten	—	Unterphosphorige Säure-Salze, Hypophosphite	370
Phosphorescenz verwesender Theile	346	Phosphorige Säure	372
Phosphorescenz-Bilder s. Phosphorographie.		Salze d. phosphorigen Säure, Phosphite	373
Phosphorfluoride	—	Ester der phosphorigen Säure	376
Phosphortrifluorid	—	Unterphosphorsäure	—
Phosphorpentafluorid	347	Salze d. Unterphosphorsäure, Hypo- oder Subphosphate	378
Phosphoroxylfluorid	—	Aether u. Aethersäuren der Unterphosphorsäure	379
Phosphorgummit syn. Gummit u. Bleigummi.		Phosphorsäuren	—
Phosphorige Säure s. unter Phosphorsäuren.		Orthophosphorsäure	—
Phosphorit s. Apatit.		Pyrophosphorsäure	383
Phosphorjodide	—	Metaphosphorsäure	384
Phosphordijodid	—	Salze der Phosphorsäuren, Phosphate	—
Phosphortrijodid	348	Orthophosphorsäure-Salze	—
Phosphorkohlenstoff	—	Aluminiumsalze	—
Phosphorkupfer, Phosphorkupferchlorit, Phosphorkupfererz syn. Lunnit.		Ammoniumsalze	385
Phosphormangan syn. Triplit.		Bariumsalze	390
Phosphormellogen	—	Berylliumsalze	391
Phosphormercaptid	—	Bleisalze	—
Phosphormetalle	—	Cadmiumsalze	392
Phosphorochalcit syn. Lunnit, Dihydrat.		Calciumsalze	—
Phosphorographie	349	Chromsalze	396
Phosphoroxyde	—	Eisensalze	—
Phosphoroxyd	—	Kaliumsalze	398
		Kobaltsalze	—
		Kupfersalze	399
		Lithiumsalz	—
		Magnesiumsalze	400
		Mangansalze	402
		Natriumsalze	403
		Nickelsalz	406
		Quecksilbersalze	—
		Silbersalze	—

	Seite		Seite
Strontiumsalze	406	Maassanalytische Bestimmung	
Thalliumsalze	407	der Phosphorsäure	432
Wismuthsalz	—	Gewichtsanalytische Bestimmung	
Zinksalze	—	der Phosphorsäure	434
Zinnsalze	408	Bestimmung durch Eisen-	
Pyrophosphorsäure-Salze,		oxydsalze in wässerigen	
Pyrophosphate	—	und essigsauren Phosphat-	
Aluminiumsalz	—	lösungen	—
Ammoniumsalze	—	Bestimmung resp. Abschei-	
Bariumsalze	—	dung, als dreibasisches	
Bleisalz	409	phosphorsaures Silber	—
Cadmiumsalz	—	Abscheidung als phosphor-	
Calciumsalze	—	saur. Quecksilberoxydul	435
Chromsalz	410	Abscheidung durch Cal-	
Eisensalze	—	cium-, Barium- oder	
Kaliumsalze	—	Bleisalze	—
Kobaltsalz	—	Bestimmung durch Uran-	
Kupfersalz	—	salze	—
Lithiumsalz	411	Durch Wismuth	—
Magnesiumsalz	—	Durch Zinn	436
Mangansalz	—	Durch Bestimmung der	
Natriumsalze	412	Phosphorsäure als pyro-	
Nickelsalz	—	phosphors. Magnesium	—
Quecksilberoxydulsalz	—	Molybdänmethode	438
Silbersalze	413	Abscheidung des gelben	
Strontiumsalz	—	Niederschlags	—
Thalliumsalz	—	Bereitung d. Fällungsmittel	
Wismuthsalz	—	Auswaschen des Nieder-	
Zinksalz	—	schlags	440
Metaphosphorsäure-Salze,		Bestimmung der Phosphor-	
Metaphosphate	—	säure im gelben Nieder-	
Aluminiumsalz	—	schlage	—
Ammoniumsalze	—	Durch directes Wägen des	
Bariumsalze	—	gelben Niederschlags	441
Bleisalze	414	Durch indirecte Bestim-	
Cadmiumsalz	415	mung der Phosphorsäure	
Calciumsalze	—	im gelben Niederschlage	442
Chromsalz	—	Bestimmung der Phosphorsäure	
Eisenoxydsalz	—	für landwirthschaftl. Zwecke	443
Kaliumsalze	—	Bestimmung der in Wasser	
Kobaltsalz	—	löslichen Phosphorsäure	445
Kupfersalz	416	Bereitung der Lösung	—
Magnesiumsalze	—	Bestimmung der wässe-	
Mangansalze	—	rigen Lösung	446
Natriumsalze	417	Bestimmung d. zurückgegan-	
Nickelsalz	—	genen Phosphors. (citrat-	
Quecksilbersalze	—	lösliche) und verwandter	
Silbersalze	—	Phosphorsäureverbdgn.	447
Strontiumsalze	418	Mit neutralem Ammon-	
Thalliumsalz	—	citrat nach Fresenius,	
Uranoxydsalz	—	Neubauer und Luck	448
Wismuthsalz	—	Mit ammoniakal. Am-	
Zinksalz	—	moncitrat nach Peter-	
Phosphorsäure-Aether	—	mann	—
Orthophosphorsäure-Aether	—	Mit Citronensäurelösung	
Pyro- und Metaphosphor-		nach Grupe u. Tollens	449
säureäther	422	Bestimmung der Gesamt-	
Phosphorstickstoffverbindungen,		phosphorsäuremenge	450
Phosphorsäure-Amide	—	Vorbereitung der Proben im La-	
Amide d. Phosphorsäure	423	boratorium	451
Anilide der Phosphor-		Bestimmung der wasserl. Phos-	
säure	424	phorsäure der Superphosphate	—
Phosphorsäureäther s. S. 418.		Extractionsverfahren	—
Phosphorsäureamide s. S. 423.		Ausführung der maassanalyt.	
Phosphorsäure, Erkennung u. Best.	—	Bestimm. d. Phosphorsäure	452

	Seite		Seite
Ausführung d. gewichtsana-		Photogen	469
lytischen Bestimmung der		Photographie	—
Phosphorsäure nach der		Negativverfahren	472
Molybdänmethode	452	Gelatineemulsionsprocess	—
Concentration der Lö-		Positivprocess	474
sungen	—	Pigmentdruckprocess	475
Bestimmung der citratlöslichen		Platindruck	—
Phosphorsäure	453	Eisenblaudruck	—
Bestimmung der unlösl. Phos-		Tintenprocess	—
phorsäure	—	Willis' Anilindruckprocess	476
Knochenmehl	—	Staubverfahren	—
Im Fischguano, Fleischdün-		Photographische Pressen-	
ger und ähnlichen organi-		druckverfahren	—
schen stickstoffhalt. Däng-		Photographische Aetzver-	
mitteln	—	fahren	—
In Rohphosphaten	—	Photographische Substitu-	
In Superphosphaten		tionsverfahren	—
(Gesamtmphosphorsäure) .	—	Photolith syn. Pektolith.	
Phosphorsäure-Salze s. S. 384 ff.		Photolithographie, Photogravüre s.	
Phosphorselenide s. unter Selen.		unter Photographie.	
Phosphorsellinsäure s. unter Or-		Photometer	477
sellinsäure Bd. IV, S. 909, 911.		Photometer, chemische	479
Phosphorstickstoffverbindungen s.		Photometer mit lichtempfind-	
S. 422.		lichen Gasgemischen	480
Phosphorsulfobromide, Phosphor-		Photometer mit lichtempfind-	
sulfochloride s. unter Phosphor-		lichen Flüssigkeiten	482
sulfide.		Photometer mit lichtempfind-	
Phosphorsulfide	454	lichen Papieren	483
Phosphoresquisulfid	456	Normalfarben-Photometer	—
Phosphortrisulfid	457	Scalenphotometer	484
Phosphortetrasulfid	458	Bestimmung der chemischen	
Phosphorpentasulfid	—	Intensität des Lichtes mit-	
Thiophosphorsäure Salze	459	telst des elektr. Stromes	485
Thiophosphorsäureester	460	Siemens'sche Selenphotometer	486
Dithiophosphorsäureäthyl-		Photophon	—
ester	461	Phragmites	—
Perthiophosphorsäure-		Phrenosin	487
äthylester	—	Phrynin	—
Dithiopyrophosphorsäure-		Phtalacen	—
äthylester	—	Phtalaconcarbonsäure	488
Bromide und Chloride der		Phtalaldehyde	489
Thiophosphorsäure	—	Phtalalkohol	490
Phosphorsulfochlorid	462	Phtalamid	—
Amide der Thiophosphor-		Phtalamidsäure, Phtalamsäure syn.	
säuren	463	Phtalminsäure, s. unter Phtal-	
Phosphorwasserstoffe	—	säure.	
Fester Phosphorwasserstoff	—	Phtalamin	—
Flüssiger Phosphorwasserstoff	464	Phtalanil syn. Phenylphtalimid.	
Phosphorwasserstoffgas	465	Phtalanilsäure syn. Phenylphtal-	
Selbstentzündliches Phosphor-		aminsäure s. unter Phtalsäure.	
wasserstoffgas	—	Phtaläine	—
Phosphoniumverbindungen	467	Diphenylphtalid	493
Phosphorweinsäure, veraltete Be-		Phtaläine einwerthiger Phenole	496
zeichnung für Aetherphosphor-		Dioxydiphenylphtalide	—
säure.		Substitutionsproducte d. Phenol-	
Phosphuranylit	468	phtaläins	497
Photantypimeter s. unter Photo-		Reductionsproducte des Phenol-	
meter, chemische.		phtaläins	499
Photen syn. Anthracen.		Abkömmlinge des Phenolphtal-	
Photicit ist dichter Rhodonit.		äins, die sich vom Phenyl-	
Photochemie s. Licht, chem. Wir-		anthracen ableiten	500
kungen (Bd. IV, S. 113).		Phenolphtalidäin	501
Photocyanin	—	Kresolphtaläine	502
Photoelektrische Ströme s. unter		Thymophtaläin	503
Photometer, chemische.		α -Naphtolphtaläin	—

	Seite		Seite
Phtaläine zweiwerthiger Phenole	504	Azo-, Nitro- und Amidotere-	
Hydrochinonphtaläin . . .	—	phtalsäuren	557
Phtaläine dreiwerthiger Phenole	505	Schwefelderivate der Tere-	
Hämatoxylinphtaläin . . .	507	phtalsäure	558
Phtaläine aromatischer Basen .	—	Oxyterephthalsäure	559
Phtaläin d. Monobromdimethyl-		Anhang zu Oxyterephthal-	
anilins	508	säure	560
Phtalen	—	Tetraoxyterephthalsäure . . .	563
Phtalgrün s. u. Phtaläine (S. 508).		Hydroterephthalsäuren . . .	—
Phtalid	509	Phtalsulfonsäure, Phtalsulfonidsäure	
Substitutionsproducte d. Phtalids	510	s. unter Phtalsäuren.	
Im Benzolkern substituierte		Phtalursäure, Phtalylglycocol . .	564
Derivate	—	Phtalursäure	—
In der Seitenkette sub-		Phtalyl	565
stituierte Derivate	511	Phtalyläthyliden, Phtalylmethylen,	
Phtalidcarbonsäure s. Phtalid, S. 512.		Phtalylpropyliden syn. Aethylen-,	
Phtalidin	518	Methylen-, Propylidenphtalid s.	
Phtalidine	—	unter Phtalid.	
Phtalimid, Phtalimidoxim etc. s. u.		Phtalylasparaginsäure	—
Phtalsäure.		Phtalylchlorid s. unter Phtalsäuren	
Phtalimidine, Phtalimidylverbin-		(S. 529).	
dungen	—	Phtalylessigsäure, Phtalylpropion-	
Isophtalimidine	522	säure s. unter Phtalid.	
Phtaline	—	Phtalylglycol syn. Phtalkohol s.	
Phtalinsäure syn. Phtalsäure.		d. Art.	
Phtalole	—	Phtalylglycolsäure s. unter Phtal-	
Phtalophenon, Phtalophenylketon		säuren (S. 528).	
syn. Benzolphtaläin s. u. Phta-		Phtalylhydroxylamin, Phtalylhydro-	
lälne.		xamsäure s. S. 534 u. 535.	
Phtaloylsäuren	—	Phtalylpinakon	—
Phtalsäuren	—	Phthanyt syn. Kieselschiefer.	
Phtalsäure	523	Phtorin	—
Phtalsäuresalze	527	Phycinsäure	—
Phtalsäureester	—	Phycit syn. Erythrit.	
Phtalsäureanhydrid	528	Phycite	—
Substitutionsproducte		Phycochrom, Phycocyan, Phyco-	
der Phtalsäure	536	erythrin, Phycohämatin, Phyco-	
Chlorphtalsäuren	537	phain, Phycoxanthin	—
Bromphtalsäuren	538	Phylläscitannin s. unter Aesculus	
Nitrophtalsäuren	539	(Bd. I, S. 96).	
Dinitrophtalsäuren	541	Phyllinblende syn. Auringment.	
Amidophtalsäuren	—	Phyllinsäure	567
Azophtalsäure	542	Phyllinspath syn. Leadhillit.	
Sulfophtalsäuren, Phtal-		Phyllit	568
sulfonsäuren	543	Phyllochlor syn. Chlorophyll.	
Oxyphtalsäuren	545	Phyllochromogen	—
Hydrophtalsäuren	546	Phyllocyanin, Phyllocyansäure,	
Isophtalsäure	547	Phylloxanthin s. Art. Blattgrün	
Isophtalsäurechlorid	548	(Bd. II, S. 58).	
Isophtalsäureamid	—	Phylloporphyrin	—
Isophtalsäurenitril	—	Phylloretin	—
Isophtalimidoäthylester . . .	—	Phymatorhusin	—
Isophtalamidin	—	Physalin	—
Thioisophtalsäure	549	Physalith syn. Pyrophysalith.	
Isophtalaldehyd	—	Physetölsäure	569
Isophtalophenon	—	Physodein s. unter Physodin.	
Substitutionsproducte der		Physodin	—
Isophtalsäure	—	Physostigmin	—
Oxyisophtalsäuren	551	Phytochlorainon	570
Tetrahydroisophtalsäure . . .	553	Phytocollit syn. Dopplerit . . .	—
Terephtalsäure	—	Phytolacca	—
Terephtalsäurechlorid	554	Phytolaccasäure, Phytolaccin s.	
Terephtalsäureamid	—	Phytolacca.	
Halogensubstitutionsproducte		Phytoleukorin	571
der Terephtalsäure	556	Phytomelin s. unter Quercitrin.	

	Seite		Seite
Phytosterin	571	Pikropharmakolith s. Pharmakolith.	
Piauzit	—	Pikrophyll	591
Picamar	572	Pikroocellin	—
Picen	573	Pikrosclerotin	592
Picenchinon	—	Pikrosmmin	—
Dibrompicen	—	Pikrotanit	—
Pichi	574	Pikrotephroit s. Tephroit.	
Pichurimbohnen	—	Pikrothomsonit s. Thomsonit.	
Pichurimfett, Pichurimtalg	—	Pikrotin, Pikrotoxid s. u. Pikro-	
Picit	—	toxin.	
Pickeringit	—	Pikrotoxin	—
Picolin	575	Pikrotoxinin s. unter Pikrotoxin.	
Salze des Picolins	576	Pikroxanth s. Myroxanth, Bd. IV,	
Dipicolin	579	S. 548.	
α -Picolin	580	Pikryl	594
β -Picolin	581	Pilarit	—
γ -Picolin	582	Piliganin	595
Substitutionsproducte	583	Pilinit	—
Picolincarbonsäuren	585	Pilocarpen, Pilocarpin, Pilocarpusöl	
Picolinmonocarbonsäuren	—	s. Jaborandi (Bd. III, S. 861).	
Picolindicarbonsäuren	586	Pilolit	—
Picolinsäure	588	Pilsenit s. Tellurwismuth.	
Picotit s. Spinell.		Pilzstoffe	—
Pictit syn. Titanit.		Pimarsäure	596
Piddingtonit	—	Pimelinsäuren	598
Piemontit	—	Normale Pimelinsäure	599
Piezometer	—	Oxydationspimelinsäure	—
Pigmentfarben	—	Gewöhnliche Pimelinsäure	600
Pignaciba s. Pereirorinde, Bd. IV,		Normalpropylbernsteinsäure	601
S. 1181.		Trimethylbernsteinsäure	—
Pigotit	589	Butylmalonsäure	602
Pihlit	—	Isobutylmalonsäure	603
Piknit syn. Pyknit.		Diäthylmalonsäure	—
Piknotrop syn. Pyknotrop.		Pimelit	604
Pikraconitin	—	Pimentol s. unter Nelkenpfeffer	
Pikramid syn. Trinitroanilin s. Bd. I,		(Bd. IV, S. 717).	
S. 593.		Pimpinellwurzel	—
Pikramin syn. Amarin, Benzolin s.		Pinakolinalkohol	605
Bd. I, S. 1168.		Pinakoline s. unter Pinakone.	
Pikraminsäure syn. Dinitroamidophenol		Pinakone	—
s. Bd. V, S. 70.		Pinakon	606
Pikrammonium	—	Methyläthylpinakon	607
Pikramyl	—	Methylpropylpinakon	—
Pikramyloxyd syn. Benzaldehyd.		Propiopinakon	—
Pikranalcim	—	Aethylpropylpinakon	—
Pikranissäure	590	Pinakon des Pinakolinalkohols	
Pikratpulver	—	s. S. 605.	
Pikrimid syn. Lophin s. Bd. I, S. 1170.		Methyl- β -butylpinakon	—
Pikrin	—	Butyronpinakon	—
Pikrinsäure, Trinitrophenol s. Bd. V,		Isoamylmethylpinakon	—
S. 34.		Pinchbeck, Pinchbeak s. u. Kupfer-	
Pikroalumogen	—	legirungen (Bd. III, S. 1224).	
Pikroocrocin s. unter Safran.		Pinckneyin	—
Pikrocyaminsäure syn. Isopurpur-		Pinen	—
säure s. Bd. V, S. 41.		Pineyharz	—
Pikro-Epidot	—	Pineytag	608
Pikroerythrin s. unter Erythrin		Pinguat	—
(Bd. III, S. 69).		Pinicorretin	—
Pikrofruit	—	Pininsäure	—
Pikroglycin s. unter Solanin.		Pinipikrin	609
Pikrolichenin	—	Pinit	—
Pikrolith s. Serpentin.		Pinitansäure	610
Pikromel syn. Gallensäure s. Bd. III,		Pinitoid	—
S. 324.		Pinnoit	—
Pikromerit	591	Pinolin	—

	Seite		Seite
Pinus	610	Piperylen	640
Piotin	611	Pipetten s. Analyse, volum., Bd. I, S. 522.	
Piotinsäure und Piotinige Säure .	—	Pipitzahönsäure	641
Pipecolein s. unter Piperideinbasen.		Amidopipitzahönsäure	642
Pipecolin, α - und β -, s. Piperidin- basen (S. 625).		Oxypipitzahönsäure	—
Piperalkine	—	Pipiwurzel	643
Piperazin	—	Pipmenthol	—
Piperhydrolacton s. unter Piperin- säure (S. 633).		Pirylen	—
Piperhydronsäure s. unter Piperin- säure (S. 632).		Pisanit	—
Piperideinbasen	—	Piscidin	—
Piperidin	612	Pisolith syn. Erbsenstein.	
Nitrosopiperidin	614	Pissasphalt syn. Bergtheer.	
Verbindungen von Piperidin mit Diazokörpern	615	Pissophan	644
Verbindungen aus Piperidin mit Säurechloriden, Säure- anhydriden und Estern	616	Pistacia	—
Condensationsproducte aus Pi- peridin und Aldehyden	617	Pistazit syn. Epidot.	
Dem Harnstoff ähnliche Deri- vate des Piperidins	618	Pistia stratiotes	—
Verbindungen aus Piperidin und Sulfocyanursäureestern	—	Pistomesit s. Mesitin.	
Piperidylsulfocarbaminsäure	—	Pisum sativum s. Bd. III, S. 33.	
Dem Urethan entsprechende Verbindungen des Piperidins und Derivate derselben	619	Pitayorinde	—
Alkylirte, oxy- und dioxyalky- lirte Producte des Piperidins und Derivate derselben	—	Pitkärandit	645
Piperidinbasen	624	Pitoyamin, Pitoyarinde, Pitoyin s. unter Pitayorinde.	
Dipiperidin, Dipiperidyl	628	Pittakal	—
Piperidinincarbonensäuren	—	Pittasphalt syn. Bergtheer.	
Piperidyl	629	Pittinerz s. Uranin.	
Piperilenaminphthaläin u. Piperilen- phthalaminsäure syn. Phthalylpipe- ridid u. Piperidylphthalaminsäure s. unter Piperidin (S. 617).		Pittinit s. Eliasit.	
Piperin	—	Pittizit	647
Piperinid	630	Pituri	—
Piperinsäure	—	Pityxylonsäure	—
α - und β -Hydropiperinsäure	631	Piuri, indisches Gelb	—
Piperhydronsäure	632	Pivalinsäure syn. Trimethylessig- säure s. unter Valeriansäure.	
Piperoid	634	Plagiocitrit	648
Piperoketonsäure	—	Plagioklase	—
Piperonal	—	Plagionit	—
Hydropiperoin	635	Plagiophyllit	—
Isohydropiperoin	—	Planerit	—
Piperonylalkohol	636	Plantago, Wegerich	—
Substitutionsproducte des Pi- peronals	—	Plasma s. Quarz.	
Condensationsproducte aus Piperonal und Basen	—	Plasmin	649
Condensationsproducte aus Piperonal u. Säuren und Derivate derselben	637	Plastilina	—
Piperonylalkohol s. u. Piperonal.		Plastin s. unter Protoplasma.	
Piperonylsäure	638	Platammonium s. Platinbasen.	
Anhang	640	Platanus	—
Mononitromethylenbrenz- catechin, Dinitromethy- lenbrenzcatechin	—	Platin, Platina	—
		Platin	—
		Methoden auf trockenem Wege nach Deville und Debray	653
		Schmelzen der Erze für sich	—
		Darstellung des reinen Platins etc.	—
		Methoden auf nassem Wege	654
		Platinäthyl	658
		Platinamalgam, Platinarsen s. Pla- tinlegirungen.	
		Platinammine s. unter Platinbasen.	
		Platinarsenhydroxyd	659
		Platinbasen	—
		Verbindungen, welche der Platinoxydulreihe angehören	662
		Platosammine	—
		Platodiammine	663
		Platosemidiammine	666

	Seite		Seite
Platomonodiammine . . .	667	Platinfluoride	706
Verbindungen, welche der		Platiniridium	—
Platinoxydreihe angehören .	668	Platinjodide	—
Platinammine	—	Platinlampe s. unter Glühlampe	
Platindiammine	669	(Bd. III, S. 412).	
Bromosalze	670	Platinlegirungen	707
Chlorosalze	—	Platinmetalle s. Platinerz.	
Hydroxylosalze	672	Platinmohr s. Platinschwamm.	
Jodoverbindungen	—	Platinmolybdänsäure s. Molybdän.	
Nitratverbindungen	673	Platinoxyde	709
Nitritverbindungen	—	Platinoxydul	—
Sulfatverbindungen	—	Platinoxydoxydul	—
Platinsemidiammine	674	Platinoxyd	—
Platinmonodiammine	—	Platinoxysulfide s. Platinsulfide.	
Verbindungen, welche mehrere		Platinphosphide	710
Atome Platin enthalten . . .	675	Platinsalmiak s. Ammoniumplatin-	
Diplatodiammine	—	chlorid unter Platinchloride.	
Diplatosindiammine	—	Platinschwamm u. Platinschwarz .	711
Diplatindiammine	—	Platinselenid	712
Verbindungen mit mehr		Platinselenocyanat	—
Platinatomen	—	Platinsilicium	—
Andere hierher gehörige Ver-		Platinsulfide	713
bindungen	676	Platinsulfür	—
Organische Derivate der Platin-		Platinsulfid	—
basen	677	Oxysulfide	—
Phosphorhaltige Verbindungen	680	Platinsulfür-Sulfide	—
Platinblausäure syn. Platincyan-		Verbindungen des Schwefel-	
wasserstoffsäure s. S. 697.		platins mit anderen Schwe-	
Platinblei s. Platinlegirungen.		felmetallen	714
Platinbor	681	Platinsulfocyanide	715
Platinbromide	—	Platinsulfocyanür	—
Platinbromür	—	Kaliumplatinsulfocyanür	—
Platinbromid	—	Doppelverbindungen des bisher	
Wasserstoffplatinbromid . . .	—	unbekannten Platinsulfocya-	
Platincarbonylverbindungen s.		nids	—
Platinchloride.		Platinverbindungen, Erkennung u.	
Platincarburete	682	Bestimmung	717
Platinchloride	—	Platinwolframsäure s. Wolfram-	
Platinchlorür	683	oxyde.	
Verbindung des Platinchlorürs		Platinzinnverbindungen	718
mit Aethylsulfid	685	Platodiammine, Platosemidiammine,	
Verbindungen des Platinchlorürs		Platosammine s. u. Platinbasen.	
mit Kohlenoxyd	686	Platonitrite, Platojodonitrite . . .	—
Verbindungen von Platinchlorür		Platsoxalsäure	720
mit Phosphorchlorür	687	Platosulfite	721
Platinchlorid	689	Chlorplatonschweflige Säure u.	
Platincyanide, Platincyanür . .	693	Salze	722
Verbindungen, welche ein hö-		Plattiren	—
heres Cyanid des Platins		Plattnerit	—
enthalten	697	Plenargyrit syn. Schapbachit.	
Platintricyanidverbindungen .	698	Pleomorphismus s. Polymorphis-	
Platine	699	mus.	
Platinerz	—	Pleonast s. Spinell.	
Verarbeitung der in Königs-		Plesiomorphismus = Homöomor-	
wasser unlösl. Rückstände . .	700	phismus s. Isomorphie Bd. III	
Verarbeitung der nach Ab-		S. 844.	
scheidung des Platins ver-		Plessit	—
bleibenden Rückstände	702	Pleuroklas syn. Wagnerit	—
Untersuchung der Lösung . . .	705	Plinian	—
Analyse der in Königswasser		Plinthit	—
unlöslichen Rückstände . . .	—	Plocaria s. u. Gelose (Bd. III, S. 354).	
Analyse der durch Eisen ge-		Plötzen	—
fällten Rückstände	706	Plombierin syn. Baregin s. Bd. I,	
Platinfeuerzeug	—	S. 957.	
		Plombiërit	723

Seite	Seite
Plumbäthyl, Plumbmethyl etc. s. Bleiradicale, organ. (Bd. II, S. 90).	Polykras 734
Plumbagin 723	Polylactylverbindungen s. unter Milchsäure (Bd. IV, S. 455).
Plumbago syn. Graphit.	Polyolith Thomson's 735
Plumbalophan —	Polyolithionit —
Plumbëin —	Polymerie s. u. Isomerie, Bd. III, S. 834, 837.
Plumbiodit syn. Schwartzembergite.	Polymignyt —
Plumbocalcit —	Polymorphismus, Polymorphie, He- teromorphie —
Plumbocuprit syn. Cuproplumbit.	Polyporus —
Plumbogummit syn. Bleigummi.	Polysphärit 737
Plumbomanganit 724	Polytelit —
Plumbosessinit syn. Bleigummi.	Polythionsäuren s. unter Schwefel- säuren.
Plumbostannit —	Polyxen s. Platin.
Plumbostib —	Pomeranzenbitter s. unter Hesper- idin.
Plumeria —	Pomeranzenblüthenöl, Neroliöl —
Plumosit s. Jamesonit.	Pomeranzenschalenöl —
Pluran 725	Pompholix 738
Plusinglanz —	Pongamia glabra —
Pluszucker s. unter Raffinose.	Ponsälon —
Plutonium —	Pontopolit —
Pneumatische Wanne —	Poonahlith s. Skolezit.
Poa —	Populin —
Podocarpinsäure s. u. Podocarpus.	Populus —
Podocarpus —	Porcellanit s. Porzellanspath.
Podophyllinsäure, Podophyllotoxin, Podophylloquercetin s. unter Podophyllum.	Porcellophit 739
Podophyllum peltatum 726	Porlaquellsäure s. Quellsäure unter Humussubstanzen (Bd. III, S. 715).
Poelérinde 727	Porpezit —
Poikilit u. Poikilopyrit syn. Bornit.	Porphyridium cruentum —
Polarisation des Lichtes s. Bd. IV, S. 199.	Porphyrin —
Polarisation, galvanische s. unter Elektricität (Bd. II, S. 1207).	Porphyriansäure syn. Trinitroeuxan- thon s. Bd. III, S. 176.
Poleöl s. Pulegium.	Porphyrosin —
Polianit s. Pyrolusit.	Porphyroxin —
Polien 729	Porricin 740
Polindenoxyd —	Porrindenoxydul, salpetersaures —
Polirroth, Pariserroth syn. Eng- lischroth s. d. Art.	Porrissäure syn. Euxanthinsäure s. Bd. III, S. 174.
Polirschiefer s. Opal.	Porrion syn. Euxanthon s. Bd. III, S. 176.
Polkapapier —	Porschcampher s. unter Ledum (Bd. III, S. 54).
Pollen 730	Portit —
Pollenin 730	Portugalöl s. u. Orangeschalenöl u. Pomeranzenschalenöl.
Pollucit, Pollux —	Porzellan s. unter Thonwaaren.
Polyaceton —	Porzellan, Reaumur'sches —
Polyacetylenverbindungen 731	Porzellanerde s. unter Kaolin (Bd. III, S. 941).
Polyadelphit 732	Porzellanspath syn. Passauit.
Polyargit —	Posepnyit —
Polyargyrit —	Potasche —
Polybasit —	Potasche aus Holzäsche 742
Polychrestsalz 733	Schlempekohle-Potasche 743
Polychrollith —	Wollschweisspotasche 747
Polychroit s. unter Crocin (Bd. II, S. 809) und unter Safran.	Mineralpotasche 751
Polychrom syn. Pyromorphit.	Sonstige Methoden der Pot- aschegewinnung 753
Polychrom, Schillerstoff —	Potassium syn. Kalium.
Polychromsäure —	Pourpfit —
Polydymit syn. Libethenit.	Präcipitat s. unter Mercurius.
Polydymit nach H. Laspeyres —	
Polygala s. Senega.	
Polyglycerine s. Bd. III, S. 432.	
Polygonum —	
Polyhalit 734	
Polyhydrit —	

	Seite		Seite
Präparirsalz	753	Löthrohrproben	783
Prasem, Praser s. Quarz.	—	Eisen	—
Praseodidym und Neodidym	—	Ofenproben	—
Praseokobalt s. unter Kobaltamine	—	Löthrohrprobe	784
(Bd. III, S. 999).	—	Brennmaterialien	785
Praseolith, Prasolith	—	Ofenproben	—
Prasin, Prasinchalcit	754	Löthrohrproben	786
Prasochrom	—	Probirstein ist Kieselschiefer.	—
Prasopal s. Opal.	—	Prochlorit	787
Prasquarz syn. Prasem.	—	Prodonina	—
Predazzit	—	Proin s. u. Orthrin (Bd. IV, S. 912).	—
Pregratit s. Paragonit.	—	Propan	—
Prehnit	—	Bromsubstitutionsproducte	788
Prehnitoid, Prehnitol	—	Monobrompropan	—
Prehnitsäure s. unter Mellithsäure	—	Dibrompropan	—
(Bd. IV, S. 309).	—	Tribrompropan	789
Prehnitylsäure s. unter Prehnitol.	—	Tetrabrompropan	790
Prehnomalsäure	755	Pentabrompropan	—
Preisselbeeren, Kronsbeeren	—	Chlorsubstitutionsproducte	—
Pressen	756	Monochlorpropan	—
Schraubenpressen	—	Dichlorpropan	791
Keilpressen	759	Trichlorpropan	792
Hydraulische Pressen	760	Tetrachlorpropan	—
Verdrängungspressen	761	Pentachlorpropan	793
Real'sche Presse	—	Hexachlorpropan	—
Filterpressen	—	Perchlorpropan	—
Rahmenfilterpresse	763	Chlorbromsubstitutionsproducte	—
Priceit	764	Chlorbrompropan	—
Primerose	765	Chlordibrompropan	794
Primula	—	Dichlorbrompropan	—
Prinzmethall s. unter Kupferlegirun-	—	Dichlordibrompropan	—
gen (Bd. III, S. 1225).	—	Jodsubstitutionsproducte	795
Prismatin s. Staurolith.	—	Dijodpropan	—
Probirkunde	—	Chlorjod- und Bromjodsubsti-	—
Geräthschaften für die Ofen-	—	tutionsproducte	—
proben	766	Chlorjodpropan	—
Reagentien	769	Dichlorjodpropan	796
Geräthschaften für die Löth-	—	Bromjodpropan	—
rohrproben	—	Propylfluorid	—
Reagentien	771	Nitrosoderivate des Propans	—
Silber	—	Nitroderivate des Propans s.	—
Ofenproben	—	unter Nitropropane (Bd. IV,	—
Löthrohrproben	772	S. 780).	—
Gold	773	Propansulfonsäuren	797
Ofenprobe	—	Propandisulfonsäure	798
Löthrohrproben	775	Propantrisulfonsäure	—
Kupfer	776	Oxypropansulfonsäure	—
Ofenproben	—	Propylunterschweflgs.	—
Löthrohrproben	—	Propanetracarbonsäure	—
Blei	777	Propargyl	799
Ofenproben	—	Additionsproducte	800
Löthrohrproben	—	Propargyläther s. unter Propargyl-	—
Wismuth	778	alkohol.	—
Ofenproben	—	Propargylalkohol	—
Löthrohrproben	—	Propargylbromür	802
Zinn	779	Propargylchlorür	803
Ofenproben	—	Propargylen syn. Allylen.	—
Löthrohrproben	—	Propargylentetracarbonsäure	—
Nickel und Kobalt	780	Propargyljodür	—
Ofenproben	—	Propargylrhodanür, Propargylsulfo-	—
Löthrohrproben	781	cyanid, Propargylthiocyanat s.	—
Kobalt	782	unter Propargylbromür.	—
Ofenproben	—	Propargylsäure	—
Quecksilber	—	Brompropargylsäure	805
Ofenproben	—	Chlorpropargylsäure	—

	Seite		Seite
Jodpropargylsäure	805	Propionylacetophenon	832
Additionsproducte	806	Propionylacrylsäure s. unter Pro-	
Monohalogenacrylsäuren	—	pionylpropionsäure.	
Dihalogenacrylsäuren	—	Propionylameisensäure	833
Trihalogenacrylsäuren	808	Propionylbromid, Propionylchlorid,	
Chlorbromjodacrylsäuren	—	Propionyljodid s. unter Propion-	
Dibromjodacrylsäuren	—	säure (Bd. V, S. 819).	
Dijodbromacrylsäuren	809	Propionylcyanid s. unter Propionyl-	
Propen syn. Propylen.		ameisensäure.	
Propenbiuret syn. Allyltrigensäure		Propionylmalonsäure	—
s. unter Acrolein, Einwirkung		Propionylpropionsäure	—
von Cyansäure (Bd. I, S. 60).		Propiophenon syn. Aethylphenyl-	
Propeniak	810	keton s. Bd. V, S. 215.	
Propenyl	—	Propiophenoncarbonsäure s. unter	
Propenylamidoxim s. unter Propan,		Phthalid (Bd. V, S. 514).	
Nitrosoderivate (S. 796).		Propiopinakon s. Bd. V, S. 607.	
Propenylbenzoesäure	—	Propiothienon s. unter Thiophen.	
Propenylcarbinole	—	Propoxyamine	834
Propenylglycolsäure	—	Derivate des Normalpropyl-	
Propenylphenylamidomercaptan s.		alkohols	—
unter Thiophenole.		Derivate des Isopropylalkohols	835
Propenylphenylendiamin, Propenyl-		Propylacetal	—
phenylenamidin s. Bd. V, S. 259.		Propylacetessigester	—
Propenylsalicylsäure s. unter Sal-		Propylacetylen	836
cylsäure.		Propyläthenyltricarbonsäure	—
Propenyltricarbonsäure	811	Propyläther	—
Propeptone s. unter Peptone.		Normalpropyläther	—
Prophetin s. unter Prophetin.		Isopropyläther	—
Prophetin	—	Propylmethyläther	—
Propiocumarin, Propiocumarsäure		Propyläthyläther	—
s. unter Salicylaldehyd.		Isopropyläthyläther	—
Propiolsäure	812	Propylisoamyläther	837
Propion	—	Propylätherschwefelsäure	—
Propionaldehyd	—	Propyläthylen syn. norm. Amylen	
Propionamid, Propionanilid s. u.		s. Bd. I, S. 430 u. Bd. IV, S. 864.	
Propionsäure.		Propylal syn. Propylidendipropyl-	
Propionamidin	814	äther s. unter Propionaldehyd	
Propionitril syn. Aethylcyanür s.		(Bd. V, S. 813).	
Bd. I, S. 129.		Propylaldehyd syn. Propionaldehyd	
Propionpropionsäure syn. Propio-		s. Bd. V, S. 812.	
nylpropionsäure s. d. Art.		Propylalldoxim s. unter Propion-	
Propionsäure	—	aldehyd (Bd. V, S. 813).	
Propionsäuresalze	817	Propylalkohol	—
Propionsäureester	818	Normalpropylalkohol	—
Weitere Derivate der Propion-		Isopropylalkohol	838
säure	819	Propylamin	839
Substituierte Propionsäuren	820	Normales Propylamin	—
Amidopropionsäuren	—	Isopropylamin	841
Brompropionsäuren	824	Propionimidoäthyläther	—
Monobrompropionsäuren	—	Propylazaurolsäure s. unter Nitro-	
Dibrompropionsäuren	—	propane (Bd. IV, S. 779).	
Tribrompropionsäuren	826	Propylbenzoesäuren	—
Tetrabrompropionsäure	—	Propylbenzole s. unter Cumol	
Chlorpropionsäuren	—	(Bd. II, S. 843, 844).	
Monochlorpropionsäuren	—	Propylmethylbenzol, Propyl-	
Dichlorpropionsäuren	827	toluol s. u. Cymol Bd. II, S. 901.	
Trichlorpropionsäure	829	Propylbernsteinsäuren s. unter Pi-	
Chlorbrompropionsäuren	—	melinsäuren (Bd. V, S. 600, 601).	
Dichlordibrompropion-		Propylbromal s. unter Propionalde-	
säuren	—	hyd (Bd. V, S. 814).	
Jodpropionsäuren	830	Propylbromid, Propylchlorid s. u.	
Nitrosopropionsäure	831	Propan.	
Nitropropionsäure	—	Propylcarbinole	843
Sulfopropionsäuren	832	Propylcarbylamin s. unter Propyl-	
Propionyl	—	cyanide.	

	Seite		Seite
Propylecyanid	843	Propylmercaptan s. unter Propyl-	
Butyronitril (Normalpropyl-		sulphydrat (Bd. V, S. 859).	
cyanid, Cyanpropyl)	—	Propylmilchsäure s. u. Saccharin.	
Isobutyronitril (Isopropyleya-		Propylnaphtalin	856
nid, Cyanisopropyl)	—	Propylnitrolsäure s. unter Nitro-	
Propylen	844	propane (Bd. IV, S. 779).	
Substitutionsproducte	846	Propylphenole	—
Monochlorpropylen	—	Propylphenonpinakon	—
Dichlorpropylen	—	Propylphenyläther s. unter Phenol	
Trichlorpropylen	847	(Bd. V, S. 12).	
Tetrachlorpropylen	—	Propylphenylamin	—
Monobrompropylen	—	Isopropylphenylamin	858
Dibrompropylen	848	Propylphenylglycolsäure s. unter	
Tribrompropylen	—	Cuminaldehyd (Bd. II, S. 835).	
Pentabrompropylen	—	Propylphosphin	—
Chlorbrompropylen	—	Propylphycit s. unter Phycite	
Monojodpropylen	849	(Bd. V, S. 566).	
Dijodpropylen	—	Propylpyrogallussäure, Propylpyro-	
Trijodpropylen	—	gallol s. unter Picamar, Bd. V,	
Propylenamine	—	S. 572.	
Propylendiamin	—	Propylrhodanüre	859
Trimethylendiamin	850	Normalpropylrhodanür	—
Propylenacetessigsäure	—	Isopropylrhodanür	—
Propylenbrom-, chlor-, jodhydrine	851	Isopropylsenföl	—
Gewöhnliches Propylenbrom-		Propylsulphydrat	—
hydrin	—	Normales Propylmercaptan	—
Propylenchlorhydrin	—	Isopropylmercaptan	—
Propylenjodhydrin	—	Propylsulfid	860
Propylenbromid, Propylenchlorid,		Normalpropylsulfid	—
Propylenjodid s. unter Propan.		Isopropylsulfid	—
Propylenglycole	—	Propylsulfon, Propylsulfoxyd s. u.	
Gewöhnlicher Propylenglycol . .		Propylsulfide.	
Normaler Propylenglycol	852	Propylsulfonsäuren s. unter Propan	
Propylenguanamin s. u. Guanidin		(Bd. V, S. 797).	
(Bd. III, S. 523).		Propylurethan, richtiger Carbamin-	
Propylenoxydcarbonensäure s. unter		säurepropyläther s. Bd. III,	
Oxycrotensäuren (Bd. IV, S. 1044).		S. 1080.	
Propylenoxyde	—	Propylwasserstoff s. unter Propan	
Gewöhnliches Propylenoxyd . . .	—	(Bd. V, S. 787).	
Normales Propylenoxyd	853	Prosopit	—
Propylensulfid	—	Prostata	—
Propylensulfonsäuren s. u. Propan.		Protagon	—
Propylessigsäure syn. Isovalerian-		Protalbstoffe	861
säure s. unter Valeriansäure.		Protalbumose	—
Propylfluorid	—	Protamin	—
Propylglyoxalin s. unter Oxaline.		Proteacin	862
Propyliden	—	Proteine s. Eiweisskörper, Bd. II,	
Propylidenbromid, Propylidenchlo-		S. 1137.	
rid s. unter Propan (Bd. V,		Proteit, Protheit ist dunkelgrüner	
S. 789, 791).		Diopsid	—
Propylidendipropyläther s. unter		Protobastit syn. Enstatit.	
Propionaldehyd (Bd. V, S. 813).		Protocatechualdehyd	—
Propylidenessigsäure	—	Protocatechusäure	—
Propyljodid s. unter Propan, Bd. V,		Alphahomoprotocatechusäure . .	866
S. 795.		Aldehydoprotocatechusäure . .	—
Propylketone	—	Protochinamicin	—
Dipropylketon	—	Protochlorit	867
Diisopropylketon	—	Protopapaverin s. Bd. IV, S. 1131.	
Propylmethylketon	854	Protophyllin	—
Methylisopropylketon	855	Protopin	—
Aethylpropylketon	—	Protoplasma	—
Propylisobutylketon	—	Physikalische Eigenschaften . .	868
Propyldiäthylmethylketon	—	Structur des Protoplasmas . . .	—
Propylhexylketon	—	Chemische Zusammensetzung . .	869
Propylkresol s. Bd. V, S. 116.		Stoffwechsel des Protoplasmas .	871

	Seite		Seite
Weitere Lebensäusserungen des Protoplasmas	871	Pseudoindican s. unter Thevetia.	
Zersetzung des Protoplasmas	872	Pseudoisopyren, Pseudoisopyrin s. unter Isopyrum (Bd. III, S. 859).	
Protovermiculit s. Vermiculit.		Pseudojervin	882
Protosäure	873	Pseudokrystalle oder Pseudomor- phosen	—
Proustit	—	Pseudolith	883
Provenceröl syn. Olivenöl s. Bd. IV, S. 888.		Pseudolith	—
Prunellensalz, <i>Nitrum tabulatum</i> s. Bd. IV, S. 785.		Pseudomalachit syn. Lunnit	—
Prunin, Cerasin s. unter Gummi (Bd. III, S. 529).		Pseudomauvein	—
Prunus s. u. Pfaume, Bd. IV, S. 1200.		Pseudomekonin = Dimethyloxy- phtalid s. Bd. V, S. 571.	
Prussian	—	Pseudomorphin	884
Przibramit	—	Pseudomorphit	—
Psathyrit syn. Hartin.		Pseudomorphosen s. Pseudokryst.	—
Pseudaconitin	—	Pseudomucin syn. Metalbumin s. Eiweissstoffe (Bd. II, S. 1152).	
Pseudagryum syn. Misspichel.		Pseudonatrolith	—
Pseudoalbit syn. Andesin.		Pseudonephelin	—
Pseudoalkannin syn. Anchusasäure s. unter Alkanna (Bd. I, S. 252).		Pseudonephrit	—
Pseudoalkohole	874	Pseudonitrole	885
Pseudoapatit	—	Pseudoorcin = Erythrit s. Bd. III, S. 70.	
Pseudoatropin	—	Pseudopapaverin	—
Pseudobrookit	875	Pseudophit	886
Pseudocarbostyrl s. unter Oxychi- noline (Bd. IV, S. 1036).		Pseudopurpurin syn. Purpurincar- bonsäure s. unter Purpurine.	
Pseudocerafin	—	Pseudoschwefelcyan	—
Pseudochinin s. Bd. II, S. 704.		Pseudosolanin	—
Pseudochrysolith, grüner Vesuvian.		Pseudosommit syn. Pseudonephelin.	
Pseudocotunnit	—	Pseudosteatit	—
Pseudocumenol	—	Pseudotoxin	—
Aether des s-Pseudocumenols	876	Pseudotriplit	—
Dipseudocumenol	877	Pseudotropin	887
a-Pseudocumenol	—	Pseudoveratrin	—
Pseudocumenylalkohol	—	Psilomelan	—
Pseudocumidin	—	Psittacinit	—
Acidylirte Derivate d. s-Pseu- documidins	—	Psoralea	888
Nitro- und Amidoderivate des s-Pseudocumidins	878	Psoromasäure	—
Azoderivate des s-Pseudocumi- dins	879	Psychosin	—
Pseudocumylhydrazin u. Deri- vate desselben	880	Psychrometer s. u. Hygrometrie (Bd. III, S. 752).	
Alkylirte Derivate des s-Pseu- documidins	—	Pteleyl	—
Benzopseudocumidin	881	Pteritannsäure s. unter <i>Aspidium</i> <i>filix mas</i> (Bd. I, S. 824).	
a-Pseudocumidin	—	Pterocarpin	—
v-Pseudocumidin	—	Pterolith	—
Pseudocurarin s. Bd. IV, S. 721.		Ptilolith	889
Pseudocurcumin	—	Ptomaine syn. Leichenalkaloide s. d. Art.	
Pseudoerythrin = orsellinsaures Aethyl s. Bd. IV, S. 910.		Ptyalin, Speicheldiastase s. Art. Speichel.	
Pseudoessigsäure syn. Butteressig- säure s. unter Propionsäure (Bd. V, S. 815).		Ptyalose	—
Pseudo-Gaylussit	—	Ptychotis Ajowan	—
Pseudoharnsäure, Pseudothioharn- säure s. unter Barbitursäure (Bd. I, S. 955).		Puccin	—
Pseudoheptylalkohol, Pseudohepty- lenhydrat syn. Dimethylisobutyl- carbinol s. Oenanthylalkohol (Bd. IV, S. 844).		Pucherit	—
		Puddeln s. unter Eisen, Gewinnung (Bd. II, S. 1068).	
		Puddingstein	—
		Pudrette	—
		Fäcalverarbeitung von Buhl u. Keller	890
		Buhl-Keller'sche Rohpudrette	—
		Podewils'scher Fäcalextrat	—
		Pufferit	891

	Seite		Seite
Pulegium vulgare	891	Constitution des Pyrens und seiner Derivate	915
Pulque	—	Pyrenhydrüre	—
Pulsatilla vulgaris	892	Substitutionsproducte des Py- rens	916
Pulvinsäure s. unter Vulpinsäure.		Bromderivate	—
Pumpen s. Luftpumpe.		Chlorderivate	—
Punahlit syn. Poonahlith.		Nitroderivate	917
Punamu oder Punamustein ist Ne- phrit von Neuseeland.		Amidopyren	—
Punicin von E. Schunck	—	Pyrensulfo Säuren	—
Punicin von Righini	—	Pyrenäit	918
Punktachat s. Achat.		Pyrencarbonsäuren	—
Purgiröl	893	Pyrenmonocarbonsäure	—
Purple ore	—	Pyrendicarbonsäure	919
Purpur	—	Pyrenchinon	—
Purpur der Alten	—	Pyrenhydrochinon	920
Purpur, Hessischer	894	Pyrenketon	—
Purpurcruorin	—	Pyrenolin	—
Purpurein s. unter Purpurine.		Pyrensäure	—
Purpurine	—	Derivate der Pyrensäure	921
Trioxyanthrachinone mit einem Benzolring	896	Pyressigäther, alte Bezeichnung für Aceton.	
Anthragallol	897	Pyrethrin s. Pyrethrumwurzel.	
Homologe des Anthragallols	898	Pyrethrumwurzel	922
Purpurin	—	Pyrgom, Pyrgomaugit s. Augit.	
Trioxyanthrachinone auf beide Benzolringe etc.	900	Pyrichrolit syn. Feuerblende.	
Anthrapurpurin	—	Pyridin	—
Flavopurpurin	902	Salze des Pyridins	925
Oxychryszin	903	Metallfreie Salze	—
Trioxyanthrachinon	—	Metallhaltige Doppelsalze des Pyridins	—
Purpurogallin s. unter Brenzgallus- säure (Bd. II, S. 208).		Alkyladditionsproducte d. Py- ridins	926
Purpurophyll	904	Constitution des Pyridins	927
Purpurschnecken	—	Substitutionsproducte	929
Purree s. Euxanthinsäure u. Eu- xanthon (Bd. III, S. 174 bis 177).		Halogenderivate	—
Puschkinit	—	Chlorsubstitutionsproducte	—
Putranjiva Roxburghii	—	Bromsubstitutionsproducte	930
Putrescin	—	Jodsubstitutionsproducte	931
Puzzolane s. unter Cement, Bd. II, S. 469.		Sulfonsäuren	932
Pyin	—	Amidoderivate	—
Pyknit s. Topas.		Chlorderivate des γ -Amido- pyridins	—
Pyknometer	—	Oxyppyridine	933
Pyknotrop	—	Monoxyppyridine	—
Pyocyanin	905	Monoxyderivate unbestimmter Constitution	937
Pyoxanthose s. Pyocyanin.		Dioxyppyridine	—
Pyracechlorplatin s. unter Aceton (Bd. I, S. 39).		Trioxyppyridine	941
Pyraconitsäure syn. Itaconsäure s. unter Citronsäure (Bd. II, S. 724).		Pyridinbasen	942
Pyralolith	—	Lutidin	943
Pyrantimonit	—	Aethylpyridine	—
Pyrargillit	906	Dimethylpyridine	944
Pyrargyrit	—	Salze des $\alpha\alpha$ -Dimethylpy- ridins	945
Pyrazin	—	Salze des α -Lutidins	946
Pyrazol	907	Halogenderivate der Lutidine	—
Pyrazolblau s. u. Pyrazol (S. 911).		Oxylutidine, Lutidone	947
Pyrazolin, Pyrazolon s. u. Pyrazol (S. 908).		Lutidincarbonsäuren	949
Pyrazolreaction s. unter Pyrazol (S. 909).		Dimethylpyridindicarbon- säuren	950
Pyrelain syn. Brenzöle s. Bd. II, S. 209.		Lutidintricarbonsäuren	951
Pyren	913	Halogen- u. Oxylutidincarbon- säuren	952
		Lutidonmonocarbonsäuren	—

	Seite		Seite
Lutidondicarbonensäuren	953	Isocinchomeronsaure Salze	997
Collidin	954	Cinchomeronsaure Salze	999
Normalpropylpyridine	—	Pyridintricarbonensäuren	—
Isopropylpyridine	955	Salze der α -Carbocinchomeronsäure	1000
Methyläthylpyridine	—	Salze der α' -Carbocinchomeronsäure	1001
Trimethylpyridine	957	Carbolutidinsaure Salze	1002
Hydrocollidine	—	Pyridintetracarbonsäuren	1003
Halogen- und Oxyderivate der Collidine	958	Pyridinpentacarbonsäure	1005
Collidincarbonensäuren	959	Pyridincholin	1006
Salze der Collidincarbonensäure	960	Pyridinmuscarin, Pyridinneurin s. unter Pyridincholin.	
Hydrocollidincarbonensäuren	962	Pyridone s. unter Oxypropidine (S. 933 u. ff.).	—
Parvolin	963	Pyridyl	—
Pyridinderivate mit fetten, ungesättigten Seitenketten	964	Pyridylacrylsäure s. S. 958.	—
Pyridinderivate mit aromatischen Seitenketten	965	Pyridylanthrilsäure	—
Phenylpyridine u. Homologe etc.	—	Pyridylchinolin, Pyridylchinolincarbonensäure s. Bd. V, S. 977.	—
Substitutionsproducte des Phenylpyridins etc.	967	Pyrimidine	1007
Carbonensäuren des Phenylpyridins und seiner Homologen	—	Phenylmethyloxypropyrimidin	—
Monocarbonensäuren des Phenylpyridins etc.	—	Dimethyloxypropyrimidin	1008
Dicarbonensäuren des Phenylpyridins etc.	969	Aethylmethyloxypropyrimidin	—
Salze der α -Phenylpyridindicarbonensäure	—	Pyrit s. Eisenkies (Bd. II, S. 1113).	—
Salze der β -Phenylpyridindicarbonensäure	970	Pyritolamprit syn. Arsensilber	—
Hydrocarbonensäuren des Phenylpyridins etc.	972	Pyroanilpyroinsäure	1009
Substitutionsderivate der Carbonensäuren des Phenylpyridins etc.	—	Pyroarsensäure s. u. Arsensäuren (Bd. I, S. 784).	—
Nitro-, Amido- und Oxyderivate der γ -Phenyl-lutidindicarbonensäure	—	Pyroaurit	—
Azofarbstoffe des Amidophenyllutidindicarbon-säureäthers	973	Pyrobenzolin	—
Dipyridyl	—	Pyrocarnphresinsäure	—
Dipyridylcarbonensäuren	976	Pyrocatechin s. Brenzcatechin.	—
Pyridinbetain	978	Pyrochinovasäure	1010
Pyridincarbonensäuren	—	Pyrochlor	—
Pyridinmonocarbonensäuren	979	Pyrocholesterinsäure	—
Halogenderivate der Pico-linsäure	981	Pyrochroit	—
Oxypicolinsäuren	982	Pyrocinchomeronsäure	—
Oxykomazin	985	Pyrocinchonsäure	1011
Halogenderivate der Nico-tinsäure	987	Pyrocoll, Pyrokoll s. unter Pyrrol.	—
Oxynicotinsäuren	988	Pyroconiin	1012
Isonicotinsaure Salze	990	Pyrodextrin	—
Dioxyisonicotinsäure, Ci-trazinsäure	—	Pyrodmalith syn. Pyrosmalith.	—
Salze der Citrazinsäure	991	Pyrofettäther	—
Pyridindicarbonensäuren	—	Pyrofucusol s. u. Fucusol, Bd. III, S. 295.	—
Salze der Dipicolinsäure	992	Pyrofuscine	—
Oxydipicolinsäuren	—	Pyrogallein, Pyrogallochinon, Pyrogallol, Pyrogallussäure etc. s. unter Brenzgallussäure, Bd. II, S. 205.	—
Salze der Ammonchelidon-säure	—	Pyrogallalcarbonensäure	—
Chinolinsaure Salze	994	Gallalcarbonensäure	1013
Lutidinsaure Salze	996	Pyrogene	1014
		Pyrogentisinsäure syn. Hydrochi-non s. Bd. II, S. 588.	—
		Pyroglycerin, Pyroglycid s. Bd. III, S. 432.	—
		Pyroglycerinschweflige Säure, Pyroglycerinsulfonsäure s. Bd. III, S. 431.	—
		Pyrographitoxyd s. unter Graphit (Bd. III, S. 507).	—
		Pyroguajaksäure, Pyrojaksäure syn. Guajacol s. Bd. III, S. 516.	—

	Seite		Seite
Pyroholzsäure syn. Holzessig s. Bd. III, S. 693.		Pyroschwefelsäure syn. Dischwefelsäure $S_2O_7H_2$ s. u. Schwefelsäure.	
Pyroidesit syn. Jefferisit.		Pyrosin	1018
Pyroinulin	1014	Pyrosklerit	—
Pyroisomalsäure s. Bd. I, S. 72.		Pyroskop	—
Pyroitatraubensäure s. Bd. II, S. 725.		Pyrosmalith	—
Pyroklaasit	—	Pyrosmaragd	—
Pyrokoman syn. Pyron s. d. Art.		Pyrostilbit syn. Pyrantimonit.	
Pyrokomenaminsäure s. u. Pyridin (Bd. V, S. 938).		Pyrostilpnit syn. Feuerblende.	
Pyrokomensäure syn. Pyromekonsäure s. Bd. IV, S. 298.		Pyrotartranil, Pyrotartranilsäure s. unter Brenzweinsäure, Bd. II, S. 223.	
Pyrokonit syn. Pachnolith.		Pyrotechnit s. Thenardit.	
Pyrokresole	—	Pyroterebinsäure s. Brenztarebinsäure (Bd. II, S. 215).	
Pyrol, Pyrolin s. unter Pyrrol, Pyrrolin.		Pyrothoxid	—
Pyrola	—	Pyrotraubensäure, Pyrotraubenalkohol s. Bd. II, S. 215.	
Pyrolivilsäure s. unter Olivil (Bd. IV, S. 871).		Pyrotritisäure syn. Uvinsäure s. d. Art.	
Pyrolusit	—	Pyrousninsäure s. unter Usninsäure.	
Pyromarsäure s. u. Pimarsäure (Bd. V, S. 596).		Pyroxam syn. Xyloidin s. unter Stärkmehl.	
Pyromekazon s. unter Pyridin (Bd. V, S. 941).		Pyroxanthin	1019
Pyromekonsäure, Pyromekazonsäure s. u. Mekonsäure, Bd. IV, S. 298, 300 und unter Pyridin Bd. V, S. 941.		Pyroxen syn. Augit.	
Pyromelin s. Nickelvitriol.		Pyroxilin, Pyroxyl syn. Schiessbaumwolle s. unter Cellulose (Bd. II, S. 464).	
Pyromellithsäure s. Bd. IV, S. 310.		Pyrretin i. s. Brandharz s. unter Brenzöle (Bd. II, S. 209).	
Pyrometer s. unter Thermometer.		Pyrrhit	—
Pyromoringersäure syn. Brenzcatechin.		Pyrrhol s. unter Pyrrol.	
Pyromorphit	1015	Pyrrholit	1020
Pyromucamid syn. Brenzschleimsäureamid s. Bd. II, S. 212.		Pyrrhopin, unreines Chelerythrin s. Bd. II, S. 513.	
Pyromykursäure	—	Pyrrhosiderit	—
Pyron oder Pyrokoman	1016	Pyrrhotin, Pyrrhotit	—
Pyron = Dipyrrylketon s. S. 1026.		Pyrrol	—
Pyronitrin	—	Substitutionsproducte d. Pyrrols	1024
Pyrop s. Granat.		Halogensubstitutionsproducte des Pyrrols	1026
Pyropectinsäure	—	Nitroderivate des Pyrrols	1027
Pyrophan	—	Acetylderivate des Pyrrols	1028
Pyrophore	—	Pyrrolcarbonsäuren, Carbo-pyrrolsäuren	1033
Pyrophosphaminsäure, Pyrophosphornitrilsäure s. Bd. V, S. 423.		Homologe des Pyrrols u. deren Derivate	1037
Pyrophosphorit	—	Methylpyrrol	—
Pyrophosphorsäure s. Bd. V, S. 383.		Homopyrrole	1038
Pyrophosphorsäureäther s. Bd. V, S. 422.		Oxymethylpyrrol	1039
Pyrophosphorsäuresalze s. Bd. V, S. 408.		Anhang zu Pyrrol	1056
Pyrophthalon s. unt. Phtalid, Bd. V, S. 518.		Indole	—
Pyrophyllit	—	Indol s. Bd. III, S. 786.	
Pyrophysalith s. Topas.		Homologe des Indols	1059
Pyropin	1017	Pyrrolenphtalid s. u. Pyrrol, S. 1032.	
Pyropissit	—	Pyrrolfarbstoffe	1074
Pyroretin	—	Pyrrolidin s. u. Pyrrolin (S. 1077).	
Pyroricinsäure	—	Pyrrolin	1075
Pyrorthit	—	Pyrrolreaction s. S. 1023.	
Pyrosäuren s. Brenzsäuren, Bd. II, S. 210.		Pyrrolroth s. S. 1022.	
Pyroschleimsäure s. unter Brenzschleimsäure.		Pyrrylcarbonsäure syn. Pyrrylglyoxylsäure s. S. 1036.	

	Seite		Seite
Pyrrolylpyrrol s. u. Pyrrol (S. 1034).		Pyrvin syn. Brenztraubensäure-	
Pyrryl	1078	monoglycerinäther	1078
Pyrrylendimethylketon syn.		Pyruvinureid syn. Brenztrauben-	
Pseudoacetylpyrrol s. S. 1030.		säurecarbamid s. Bd. III, S. 613.	
Pyrrylmesoxylamid s. u. Pyrrol		Pyvuril, Pyruvil syn. Brenz-	
(S. 1026).		traubensäuredicarbamid s.	
Pyrrylmethylketon, Pyrrylpina-		Bd. III, S. 613.	
kon s. u. Pyrrol (S. 1028, 1030).			

Q.

Quartation s. unter Goldproben		Quecksilbercyanid	1110
(Bd. III, S. 484).		Verbindungen v. Quecksilber-	
Quartenylsäure syn. Isocroton-		cyanid mit anderen Cyan-	
säure s. Bd. II, S. 814.		metallen	1111
Quarz	1079	Doppelverbindungen v. Queck-	
Quassiaholz, Bitterholz	1080	silbercyanid mit anderen	
Quassiin, Quassit	1081	Haloidmetallen	—
Quebrachamin, Quebrachetin, Que-		Verbindungen des Quecksilber-	
brachin s. unter Quebracho.		cyanids mit sauerstoffhal-	
Quebracho	1082	tigen Salzen	1112
Quebracho negro	—	Quecksilberfahlerz	—
Quebracho blanco	—	Quecksilberfluoride	—
Quebracho colorado	1084	Quecksilberfluorür	—
Queckenwurzel	1085	Quecksilbersilicofluorür	1113
Quecksilber	—	Quecksilberfluorid	—
Quecksilber, Mercur	1091	Quecksilberfluorosulfid	—
Quecksilberäthyl, -amyl, -butyl		Quecksilberglanz syn. Tiemannit.	
s. unter Quecksilberradiale,		Quecksilberhornerz, Quecksilber-	
organische.		hornspath syn. Kalomel.	
Quecksilberammonium	—	Quecksilberjodide	—
Quecksilberarsenide	—	Quecksilberjodür	—
Quecksilberbasen	—	Quecksilberjodür-jodid	1114
Wirkung des Ammoniaks auf		Quecksilberjodid	—
Quecksilberoxyd	1094	Quecksilberchlorojodid s. Art.	
Salze des Dimercurammonium-		Quecksilberchloride.	
oxyds	1095	Quecksilbersulfodid s. Art.	
Verbindungen, welche durch		Quecksilbersulfid.	
Einwirkung von Ammoniak		Doppelverbindungen des	
auf Quecksilberoxydsalze		Quecksilberjodids	1116
entstehen	1100	Superjodid des Quecksilbers	1117
Quecksilberbrandert s. Zinnober.		Quecksilberlebererz s. Quecksilber-	
Quecksilberbromide	1101	sulfid.	
Quecksilberbromür	—	Quecksilberlebererz, Quecksilber-	
Quecksilberbromid	1102	Schwefellebererz s. Zinnober.	
Quecksilberoxybromid	—	Quecksilberlegirungen	—
Aethylquecksilberbromid	1103	Quecksilbermercaptid s. Queck-	
Quecksilberchloride	—	silbersulfid.	
Quecksilberchlorür	—	Quecksilbermethyl s. Quecksilber-	
Verbindungen des Queck-		radiale.	
silberchlorürs mit anderen		Quecksilbermohr s. Quecksilber-	
Chloriden	1104	sulfid.	
Quecksilberchlorid	1105	Quecksilbernitrid	1118
Quecksilberoxychloride	1106	Quecksilberoxyde	—
Doppelverbindungen des		Quecksilberoxydul, -oxyd	—
Quecksilberchlorids mit		Quecksilberphosphide	1122
anderen Salzen	1108	Quecksilberpräcipitat, weisser s.	
Quecksilbercyanide	1110	Quecksilberbasen.	

	Seite		Seite
Quecksilberpräcipitat, rother s.		Quercetin, Quercetinsäure s. unter	
Quecksilberoxyde.		Quercitrin.	
Quecksilberradicale, organische	1122	Quercia s. Quercin.	
Quecksilbermethyl	—	Querciglucin	113
Quecksilberäthyl	1123	Quercimerinsäure s. unter Quer-	
Quecksilberpropyl	1124	citrin (S. 1143).	
Quecksilberbutyl	1125	Quercin	
Quecksilberamyl	—	Quercit syn. Eichelzucker s. Bd. II,	
Quecksilberoctyl	—	S. 1046.	
Verbindungen des Queck-		Quercitrin	113
silbers mit zweiwerthigen		Quercetin	114
Radicalen	—	Paradatiscetin	114
Verbindungen des Queck-		Salze des Quercetins	114
silbers mit ungesättigten		Octoacetylquercetin	—
Radicalen	1126	Aether des Quercetins	—
Quecksilbercymyl	—	Bromquercetine	—
Quecksilberselenid	—	Quercetinsäure	1143
Quecksilberselenocyanide	1127	Quercimerinsäure	—
Quecksilberstickstoff s. Quecksilber-		Rutin	—
nitrid.		Robinin	1144
Quecksilbersublimat s. Queck-		Sophorin	1145
silberchloride.		Quercus, Eiche	—
Quecksilbersulfid	—	Quillajarinde, Quillajarinde, Seifen-	
Quecksilbersulfocyanide	1133	rinde, Panamarinde	—
Quecksilbertellurid	1134	Quincy	1146
Quecksilberverbindungen, Erken-		Quinetum, Chinatum	—
nung und Bestimmung	—	Quinio = Chinium s. Bd. II, S. 550.	
Queensmetall	1138	Quinoa	1147
Quelleisenerz	—	Quintane syn. Pentane s. unter	
Quellerz	—	Amylwasserstoffe (Bd. I, S. 444	
Quellsäure, Quellsatzsäure s. unter		u. unter Paraffine Bd. IV, S. 1148).	
Humussubstanzen (Bd. III, S. 715		Quintessenz	—
u. S. 716).		Quintoxylsäure syn. Valeriansäure.	
Quendel	—	Quirinusöl	—
Quendelöl s. unter Quendel.		Quirkies syn. Spathiopyrit.	
Quenstedtit	—	Quitten	—
Quercetagetin	—	Quittenschleim	—

R.

Rabdionit syn. Rhabdionit.		Rainfarn, Chrysanthemum, Tana-	
Rabdistia s. Rhabdistia.		cetum Karsch	1152
Rabenglimmer	1148	Raiz del Indico	—
Racahu, Racahou der Araber	—	Ralstonit	—
Badanit	—	Ramalina, Astflechte	—
Radicale	—	Ramirit	1153
Radicalessig	1149	Rammelsbergit	—
Radiolith ist Natrolith.		Ranciérit	—
Rädelerz s. Bournonit.		Randanit	—
Räucherpulver	—	Randit	—
Raffiniren	—	Rangiformsäure	—
Raffinose, Gossypose, Melitose, Me-		Rangoontheer	—
litriose, Baumwollzucker	—	Ranunculus	—
Rahm, schwarzer ist Faserkohle.		Raphanosmit	—
Rahmerz ist dichter Wad.		Raphanus, Rettig	1154
Rahmit	1151	Raphilit	—
Raimondit	1152	Rapidolith	—

	Seite		Seite
Rapinsäure s. unter Rüböl.		Reiset'sches Salz s. unter Platin-	
Raps, <i>Brassica Napus</i> s. Bd. II,		basen (Bd. V, S. 662, 663).	
S. 175.		Reissacherit s. Wad.	
Rapsöl s. Rüböl.		Reissblei syn. Graphit.	
Raseneisenerz, Raseneisenstein s.		Reissit	1166
Limonit (Bd. IV, S. 128).		Remijia	—
Rastolyt syn. Voigtit.		Remijia pedunculata De Cand. .	—
Ratanhia	1154	β -Chinovin	—
Ratanhiaextract, Ratanhia-		Cupreol	—
gerbsäure, Ratanhiaroth,		Chinin	1167
Ratanhiawachs	—	Cuprein	—
Ratanhin	—	Remijia Purdieana Weddell . .	1168
Ratholit syn. Pektolith.		Cinchonamin	—
Ratofkit	1155	Cinchonaminmethyljodid . .	1169
Rauchgase s. Verbrennungsgase.		Cinchonaminäthyljodid . .	—
Rauchquarz (Rauchtopas) s. Quarz.		Acetylcinchonamin	—
Rauhkalk ist zelliger Dolomit.		Dinitrocinchonamin	—
Raut	—	Concusconin	—
Baumit	—	Chairamin	1170
Raupensäure	—	Conchairamin	—
Rauschgelb syn. Auripigment.		Conchairaminmethyljodid . .	—
Rauschgelb, rothes syn. Realgar.		Chairamidin	—
Rauschgelbkies syn. Misspikkel.		Conchairamidin	—
Rauschgold	—	Remingtonit	1171
Rauschroth syn. Realgar.		Remolinit syn. Atacamit.	
Raute (Gartenraute, Weinraute) .	—	Rensselärit	—
Rautenöl	—	Reps syn. Raps.	
Rautenspath syn. Dolomit.		Resacetein, Resacetophenon s. u.	
Razoumoffskin	1156	Resorcin (S. 1192 u. f.).	
Reaction und Reagens	—	Resacetsäure	—
Reactionen auf Aldehyde und		Resanit	—
Ketone	—	Resaurin s. u. Resorcin (S. 1192).	
Reactionen auf Alkohole . .	1157	Resazoin s. u. Resorcin (S. 1198).	
Reactionen auf Alkylene . .	—	Reseda	—
Reactionen auf Amidkörper .	—	Reseda odorata L.	—
Reactionen auf Diazkörper .	1158	Reseda luteola L.	—
Reactionen auf Ketone . . .	—	Reservagen, Schutzpappen . .	—
Reactionen auf Mercaptane .	—	Resinapitsäure s. unter Petasites	
Reactionen auf Nitrokörper .	—	(Bd. IV, S. 1188).	
Reactionen auf Nitrosokörper	—	Resinate, Harzseifen	—
Alphabet. Zusammenstellung		Resinein, Resineon, Resinon s. u.	
der häufigsten u. wichtigsten		Colophon (Bd. II, S. 774).	
Reactionen u. Reagentien .	—	Resochinon s. u. Resorcin (S. 1173).	
Realgar	1162	Resocyanin syn. β -Methylumbelli-	
Recipient oder Vorlage . . .	—	feron s. S. 1193, 1194.	
Rectificiren, Rectification . .	1163	Resodicarbonsäure syn. Resorcind-	
Beddingit	—	icarbonsäure (S. 1191).	
Redontit	—	Resorcin, Meta-Dioxybenzol . .	—
Redruthit syn. Chalkosin.		Aether u. ätherartige Derivate	
Reduction	—	des Resorcins	1174
Reddanskit syn. Rewdanskit.		Substitutionsproducte des Re-	
Refkit	1164	sorcins	1176
Refrigerator	—	Halogenderivate	—
Regenbogenachat u. Regenbogen-		Monochlorresorcin	—
chalcidon ist irisirender Chal-		Monobromresorcin	1177
cedon.	—	Monojodresorcin	1179
Regianin	—	Mononitroresorcine	—
Regulus, regulinisch, Metallkönig	1165	Amidoderivate d. Resorcins .	1183
Regulus antimonii jovialis .	—	Resorcinsulfosäuren	1185
Regulus antimonii martialis .	—	Substitutionsproducte des Re-	
Regulus antim. medicinalis .	—	sorcins etc.	1186
Reichardt tit	—	Resorcincarbonsäuren	1188
Reichit	—	Resorcinmonocarbon-	
Reinit	1165	säuren, Resorcyssäuren . .	—
Reis, Beismehl, Reistärke . . .	—	Resorcindicarbonsäuren . .	1191

	Seite		Seite
Ameisensäure u. Resorcin;		Rhabdista	1217
Resaurin	1192	Rhabdit	—
Oxalsäure und Resorcin,		Rhabdophan	—
Resorcinoxalein	—	Rhätizit	1218
Essigsäure und Resorcin	—	Rhagit	—
Bernsteinsäure u. Resorcin	1193	Rhamnegin s. unter Gelbbeeren	
Isobernsteinsäure und Resorcin	—	(Bd. III, S. 348).	—
Aepfelsäure und Resorcin	—	Rhamnetin	—
Malonsäureäther, Acetessig-		Rhamnin s. unter Gelbbeeren	
äther etc. und Resorcin	—	(Bd. III, S. 348).	—
Benzoësäure u. Resorcin	1194	Rhamnodulcit s. unter Gelbbeeren	
Salicylsäure u. Resorcin	1195	(Bd. III, S. 348) und u. Rhamnus.	
Azoderivate des Resorcins	—	Rhamnoxanthin syn. Frangulin	
Diazoresorcin	1198	s. Bd. III, S. 289.	—
Diazoresorufin	1199	Rhamnus	—
Hexabromdiazoresorufin	1200	Rhaponticin	1219
Resorcinbenzoin, -succinein, -tar-		Rhein	—
trein s. S. 1193, 1194.		Rheinkiesel	—
Resorcindiacetsäure s. S. 1175.		Rheum s. Rhabarber.	—
Resorcinfarbstoffe	—	Rhinacanthin	—
Resorcinindophan s. u. Resorcin		Rhinanthus, Rhinanthin	1220
(S. 1182).		Rhizopogonin	—
Resorcylaldehyd s. unter Resorcin		Rhizopus	—
(S. 1186).		Rhodalit	—
Resorcylsäuren syn. Resorcinmono-		Rhodalose syn. Bieberit.	—
carbonsäuren s. unter Resorcin		Rhodamine	—
(S. 1190).		Halogenderivate der Rhoda-	
Resorption	1201	mine	1222
Resorufin s. u. Resorcin (S. 1199).		Rhodan	—
Respiration	—	Rhodanäthyl, -allyl etc. s. unter	
Restormolit	—	Sulfoeyansäureäther, Bd. II,	
Reten	—	S. 890.	—
Retenchinon	1208	Rhodanameisensäure, Rhodankoh-	
Retenchinhydron	1211	lensäure	—
Retendiphensäure	—	Rhodanammonium etc. s. Bd. II,	
Retenglycolsäure	—	S. 887 ff.	—
Retenketon	1212	Rhodanessigsäure s. Bd. III, S. 113.	
Retenfluorenalcohol	—	Rhodanguanidin syn. rhodan-	
Oxyisopropyldiphenylenketon-		wasserstoffsaures Guanidin s.	
carbonsäure	1213	unter Guanidin.	—
Diphenylenketondicarbonsäure		Rhodaninsäure	1223
Retinalith	1215	Homologe Rhodaninsäure	1224
Retinellit s. Retinit.		Rhodanmetalle s. Bd. II, S. 887 ff.	
Retinindol s. unter Isatin (Bd. III,		Rhodanpropionsäure	—
S. 829).		Rhodanuressigsäure	—
Retinit, Retinasphalt, Bernerde	—	Rhodanwasserstoff s. Bd. II, S. 886.	
Retinnaphta, Retinol, Retinyl s.		Rhodein	1225
unter Harz, gemeines (Bd. III,		Rhodeoretin, Rhodeoretinsäure s.	
S. 628).		u. Convolvulin (Bd. II, S. 792).	
Retinophan	1216	Rhodeoretinol syn. Convolvulinol	
Retinsäure	—	s. Bd. II, S. 792.	—
Retisten, Retisteren s. u. Reten		Rhodium	—
(S. 1201).		Rhodiumäthylsulfid s. Rhodium-	
Retorte s. unter Destillation.		sulfide.	—
Rettigöl	—	Rhodiumbasen	1227
Retzit syn. Aedelforsit.		Rhodiumammoniumbasen	1230
Reussin	—	Purpureorhodiumsalze	—
Reussinit	—	Roseorhodiumsalze	1236
Revalenta	—	Rhodiumpyridinbasen	1239
Rewdanskit	—	Dichlortetrapyridinrho-	
Rezbanyit s. Cosalit.		diumverbindungen	—
Rhabarber (Rheum)	—	Rhodiumblei s. d. Art. Rhodium-	
Rhabarbersäure	1217	legirungen.	—
Rhabdionit	—	Rhodiumchloride	1240
		Rhodiumcyanide	1242

	Seite		Seite
Rhodiumgold, Rhodit	1242	Rösten, Röstung	1260
Rhodiumjodid	—	Röthel, erdiger Hämatit.	
Rhodiumlegirungen	—	Röttisit	—
Rhodiummercaptid s. Rhodiumsul-		Rogenstein s. Calcit.	
fide.		Rogersit	—
Rhodiummethylammoniumchloride		Roggen	1261
s. Rhodiumchloride.		Rohrzucker, Saccharose s. unter	
Rhodiumoxyde	1243	Zucker.	
Rhodiumsalze s. Rhodiumoxyde.		Rohwand syn. Ankerit.	
Rhodiumschwamm s. Rhodium.		Romanzowit	1263
Rhodiumsulfide	1245	Romëin	—
Rhodiumverbindungen	1246	Romit	1264
Rhodiumzink, Rhodiumzinn s.		Rosa	—
Rhodiumlegirungen.		Rosanilin	—
Rhodizit	1248	Isomere des Rosanilins	1267
Rhodizonsäure	—	Derivate des Rosanilins	1268
Rhodochrom	1249	Rosauisidin s. Bd. V, S. 1268.	
Rhodochrosit	—	Rosaurin syn. Rosolsäure s. d. A.	
Rhododendron	1250	Rosazurin	1272
Rhodonit	—	Roscolith	—
Rhodophyllit syn. Kämmererit.		Rosein syn. Rosanilin s. Bd. I,	
Rhodotannsäure	—	S. 618 u. Bd. V, S. 1264.	
Rhöadin	—	Roselith	—
Rhöadinsäure	1251	Rosellan syn. Rosit.	
Rhombenphyllit syn. Abichit.		Rosenholz	1273
Rhus	1252	Rosenit syn. Zinckenit.	
Rhusma	—	Rosenöl	—
Rhyakolith syn. Sanidin.		Rosenquarz s. Quarz.	
Rhyolan, Rhygolen, Rhigolen . .	—	Rosenspath syn. Rhodochrosit.	
Richellit	—	Rosenwasser	1274
Richmondit	—	Roseochrom-, Roseokobalt-, Roseo-	
Richterit	—	rhodiumamine	—
Ricin s. unter Ricinus (S. 1256).		Rose's Metall	—
Ricinölsäure	—	Roshydrazin s. unter Rosolsäure	
Ricinelaidsäure	1254	(Bd. V, S. 1267).	
Ricinsäure	1255	Rosige Säure	—
Ricinus	—	Rosindenoxyd syn. Indin s. unter	
Riechessig, Riechsalz	1256	Isatin (Bd. III, S. 830).	
Riemannit syn. Allophan.		Rosindole, Rosinduline	—
Ringelblume	—	Rosit	1275
Rinkit	—	Rosmarin	—
Rinnmann's Grün syn. Kobaltgrün		Rosmarinöl	—
s. Bd. III, S. 1029.		Rosocyanin s. unter Curcumin	
Riolit	—	(Bd. II, S. 856).	
Rtlozinsäure syn. Pipitzahoïn-		Rosolen	—
säure s. Bd. V, S. 641.		Rosolsäure	—
Rionit	1257	Methylaurin	1278
Ripidolith s. Klinochlor.		Kresolaurin	1280
Risigallo, Risigallum s. Realgar.		Roskastanie s. unter Aesculus	
Rittingerit	—	(Bd. I, S. 93).	
Rivotit	—	Rossschwefel	—
Rivulin	—	Rosten	—
Robinia pseud-Acacia	—	Rosterit	1281
Robustinsäure	1258	Rosthornit	—
Roccellin	—	Rostoluidin	—
Roccellinin	—	Rostseworit	—
Roccellsäure	—	Rothbeize	—
Rochellersalz	1259	Rothbleierz syn. Krokot.	
Rochlederit	—	Rothbraunsteinerz syn. Rhodonit	
Rocklandit	—	u. Rhodochrosit.	
Röhrenachat s. Achat.		Rothe Farben, Erkennung s. u.	
Römerit	—	Farben (Bd. III, S. 197).	
Röpperit	—	Rotheisenerz, Rotheisenoher,	
Röschgewächs	1260	Rotheisenrahm, Rotheisenstein	
Rösslerit	—	s. Hämatit.	

	Seite		Seite
Rothfärberei s. unter Färberei (Bd. III, S. 192) u. unter Krapp (Bd. III, S. 1138).		Rubidiumjodid	1290
Rothgiltigerz, dunkles syn. Pyrar- gyrit.		Rubidiumoxyd	—
Rothgiltigerz, fahles	1282	Rubidiumsalze	—
Rothgiltigerz, lichtetes syn. Prou- stit.		Rubidiumverbindungen	1292
Rothglaskopf, kugeliger, radial- faseriger Hämatit.		Rubidol	—
Rothgülden syn. Pyrargyrit und Proustit.		Rubijervin	—
Rothgültigerz syn. Pyrargyrit u. Proustit.		Rubin s. Korund. Künstl. Rubine s. unter Aluminiumoxyd.	
Rothhoffit	—	Rubinbalais	—
Rothholz, Brasilienholz, Fernam- bukholz	—	Rubinblende syn. Pyrargyrit und Proustit.	
Rothinsäure, Rothsäure s. unter Juglans (Bd. III, S. 900).		Rubindensäure syn. Isamsäure s. Bd. III, S. 823.	
Rothkupfererz syn. Cuprit.		Rubinglas s. unter Glas, Bd. III, S. 387.	
Rothkupfererz, faseriges syn. Chalkotrichit.		Rubinglimmer	—
Rothkupferglas syn. Cuprit.		Rubinsäure s. unter Catechin (Bd. II, S. 454).	
Rothmanganerz syn. Rhodochrosit.		Rubinschwefel s. Realgar.	
Rothnickelkies syn. Nickelin.		Rubinspath ist Rhodonit.	
Rothsalz, Rosirsalz	—	Rubinspinell ist hochrother Spinell.	
Rothschiefer ist schiefriger Röthel.		Rubiretin s. unter Rubian.	
Rothspiesglanzerz, Rothspies- glaßerz syn. Pyrantimonit.		Rubislit	—
Rothstein syn. Röthel.		Rubittanssäure	—
Rothzinkerz syn. Zinkit.		Rubreserin	—
Rotoin	—	Rubrinsalpetersäure syn. Pikra- minsäure s. Bd. V, S. 70.	
Rottlera, Rottlerin s. Kamala (Bd. III, S. 940).		Rubrophlobaphen	—
Rotulae syn. Pastillen s. Bd. IV, S. 1160.		Rubus	—
Rouge français	—	Rübe s. unter Beta und Brassica.	
Roussin'sches Salz s. unter Eisen- stickoxydsulfurete, Bd. II, S. 1129.		Rübgummi	—
Rove	1283	Rüböl	—
R-salz	—	Fettgehalt der Samen	1294
Rubazonsäure s. unter Pyrazol (Bd. V, S. 912).		Gewinnung des Oels	—
Rubeanwasserstoff syn. Zweifach- Schwefelwasserstoffcyan s. Bd. II, S. 858.		Extractionverfahren	—
Rubellan	—	Specifisches Gewicht	1295
Rubellit	—	Brechungssexponent	—
Rubeosin	—	Polarisationsvermögen	—
Ruberin	—	Verhalten des Rüböls gegen verschiedene Reagentien	1298
Ruberit syn. Cuprit.		Thermische Probe	—
Ruberythrinsäure	—	Elaidinprobe	—
Rubiadin, Rubiadipin, Rubiafin, Ru- biagin; Rubiretin	1284	Chromatische Reactionen	—
Rubian	—	Heparprobe	—
Rubicell	—	Prüfung auf Verfälschungen	—
Rubichlorsäure	—	Erucasäure, Brassidinsäure, Rapinsäure	1299
Rubidin, Pyridinbase	—	Ester der Erucasäure	1300
Rubidin, rother Farbstoff	1286	Brassidinsäure und ihre Deri- vate	—
Rubidium	—	Ester der Brassidinsäure	1301
Rubidiumamalgam	1288	Rapinsäure	—
Rubidiumbromid	—	Rübölkuchen, Rübölmehle	—
Rubidiumchlorid	—	Chemische Zusammensetzung Stickstoffgehalt und Aschen- bestandtheile	1302
Rubidiumcyanid	1289	Verdauliche Bestandtheile	—
		Fett	—
		Prüfung der Rückstände	—
		Rüllöl	—
		Rufcarmin, Rufococcin s. u. Car- minsäure (Bd. II, S. 438, 439).	
		Rufgallussäure, Nachtrag	—
		Rufmorinsäure s. unter Gelbholz (Bd. III, S. 352).	

	Seite		Seite
Rufin, Rufinschwefelsäure s. unter Phlorizin (Bd. V, S. 300).		Rutheniumsесquicyanid	1313
Rufiopin	1303	Rutheniumcyanid	—
Rufol s. unter Oxyanthracene (Bd. IV, S. 997).		Ruthenocyanwasserstoffsäure	—
Ruinenachat syn. Trümmerachat.		Rutheniumjodid	—
Ruinenmarmor	1304	Rutheniumlegirungen	—
Rum	—	Rutheniumoxyde	—
Rumex, Ampfer	—	Rutheniummonoxyd	1314
Rumicin syn. Chrysophansäure s. Bd. II, S. 698.		Rutheniumsесquioxуd	—
Runkelrübe s. unter Beta.		Rutheniumdioxyd	—
Rusiochin	1305	Rutheniumtrioxyd	1316
Russ s. u. Kohle (Bd. III, S. 1043).		Rutheniumheptoxyd	—
Russium	—	Rutheniumtetroxyd	1317
Russkobalt syn. Asbolan.		Rutheniumoxysulfid s. Ruthenium-sulfid.	
Russkohle s. Steinkohle.		Rutheniumsalze s. Rutheniumoxyd.	
Ruta graveolens s. Raute.		Rutheniumsulfide	1318
Rutenit s. Linnéit.		Rutheniumverbindungen, Erkenn. u. Bestimmung	1319
Ruthenium	—	Allgemeine Reactionen	—
Verfahren von Deville und Debray	1306	Specielle Reactionen	1320
Verfahren von Claus	1307	Rutherfordit	—
Rutheniumbasen	1309	Rutil	—
Ruthenodiammoniumverbindungen	—	Rutilin bezw. Rutilinschwefelsäure s. unter Salicin.	
Ruthenomonooammoniumverbindungen	1310	Rutilit ist Titangranat.	
Rutheniumchloride	—	Rutin	1321
Rutheniumchlorür	—	Rutinsäure syn. Caprinsäure s. d. Art. (Bd. II, S. 390).	
Rutheniumsесquichlorid	—	Rutylchlorid	—
Rutheniumchlorid	1312	Rutylen	—
Rutheniumcyanide	1313	Rutyliden	—
		Rutylwasserstoff syn. Dekan.	
		Ryakolith s. Rhyakolith.	

Verzeichniss der Herren Verfasser

der

Artikel des fünften Bandes des „Neuen Handwörterbuchs der Chemie“.

<i>Bn.</i>	bezeichnet:	Prof. Dr. Baumann in Freiburg i. Br.
<i>Bk.</i>	"	Dr. Böckmann in Wyhlen.
<i>Cst.</i>	"	Dr. Constam in Zürich.
<i>J. M. E.</i>	"	Prof. Dr. J. M. Eder in Wien.
<i>W. F.</i>	"	Dr. Walther Feld in Aachen.
<i>F. A. F.</i>	"	Prof. Dr. Flückiger in Strassburg i. E.
<i>Frd.</i>	"	Prof. Dr. Friedländer in Karlsruhe.
<i>Gr.</i>	"	Dr. Grete in Zürich.
<i>C. Hsrn.</i>	"	Dr. Häussermann in Griesheim a. M.
<i>Hbrd.</i>	"	Dr. Hebebrand in Marburg a. L.
<i>C. H.</i>	"	Prof. Dr. Hell in Stuttgart.
<i>O. H.</i>	"	Dr. O. Hesse in Feuerbach bei Stuttgart.
<i>Hmn.</i>	"	Prof. Dr. Heumann in Zürich.
<i>K. u. Khr.</i>	"	Dr. Kehrler in Stuttgart.
<i>Kt.</i>	"	Prof. Dr. Kenngott in Zürich.
<i>S. K.</i>	"	Dr. Kleemann in Manchester.
<i>Kos.</i>	"	Prof. Dr. Kossel in Berlin.
<i>Kft.</i>	"	Prof. Dr. Krafft in Heidelberg.
<i>J. L.</i>	"	J. Landauer in Braunschweig.
<i>Lp.</i>	"	Dr. Lepsius in Frankfurt a. M.
<i>H. N.</i>	"	Dr. Nördlinger in Heidelberg.
<i>E. Pf.</i>	"	Dr. E. Pfeifer in Jena.
<i>Ph.</i>	"	Dr. J. Philipp in Berlin.
<i>M. Pp.</i>	"	Dr. M. Philip in Stuttgart.
<i>E. S.</i>	"	Prof. Dr. E. Schaer in Zürich.
<i>E. Sch.</i>	"	Dr. Schleicher in Dessau.
<i>J. S.</i>	"	Dr. J. Schmidt in Zürich.
<i>Sg.</i>	"	Dr. Seelig in Stuttgart.
<i>H. W. V.</i>	"	Prof. Dr. Vogel in Berlin.
<i>L. W.</i>	"	Dr. Wolff in Strassburg.
<i>Z.</i>	"	Prof. Dr. Zech in Stuttgart.
